



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)» (СПбГТИ(ТУ))

Кафедра физической химии

**Ю. П. Акулова, С. Г. Изотова, О. В. Проскурина,
И. А. Черепкова**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2016**

УДК 544

Физическая химия [Текст]: учебное пособие / Ю. П. Акулова, С. Г. Изотова, О. В. Проскураина, И. А. Черепкова. – СПб.: СПбГТИ (ТУ). – 2016. – 192 с.

В учебном пособии представлен теоретический материал для практических занятий и самостоятельной работы студентов по основным разделам дисциплин «Физическая химия» и «Дополнительные главы физической химии», приведены примеры решения задач и многовариантные индивидуальные задания. Задания входят в фонд оценочных средств (ФОС) по дисциплинам.

Учебное пособие предназначено для бакалавров и студентов специалитета очной формы обучения, обучающихся по направлениям подготовки: 04.03.01 «Химия», 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», 18.03.01 «Химическая технология», 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий», 18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики», 19.03.01 «Биотехнология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 20.03.01 «Техносферная безопасность», в соответствии с ФГОС ВО для формирования общекультурных, общепрофессиональных и профессиональных компетенций в соответствии с РПД дисциплин «Физическая химия» и «Дополнительные главы физической химии».

Учебное пособие может быть полезно для бакалавров заочной формы обучения.

Ил. 86, табл. 22, библиогр. 8 названий.

Рецензенты:

- 1 Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия (СПХФА), И.Б. Дмитриева, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии
- 2 О.Н. Еронько, канд. хим. наук, доцент кафедры коллоидной химии СПбГТИ(ТУ)

Издание подготовлено в рамках выполнения государственного задания по оказанию образовательных услуг Минобрнауки России.

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии факультета химии веществ и материалов 19.05.2016.

Рекомендовано к изданию РИС СПбГТИ(ТУ)

СОДЕРЖАНИЕ

1 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	6
1.1 Первое начало термодинамики.....	8
1.2 Расчет тепловых эффектов химических реакций.....	11
1.3 Второе начало термодинамики	14
1.4 Расчет изменения энтропии и энергии Гиббса в химических процессах.....	15
1.5 Термодинамический анализ возможности протекания химического процесса.....	17
1.6 Химическое равновесие	18
1.7 Расчет степени превращения исходных веществ, выхода продукта и равновесного состава химической реакции	20
1.8 Константы равновесия гетерогенных реакций.....	24
1.9 Многовариантное задание №1 «Расчет степени превращения, равновесного состава и выхода продукта химической реакции и выбор оптимальных условий проведения процесса»	26
1.10 Многовариантное задание №2 «Расчет равновесных парциальных давлений гетерогенной химической реакции»	28
1.11 Контрольные вопросы	30
2 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ.....	31
2.1 Однокомпонентные системы	32
2.1.1 Многовариантное задание №3 «Анализ фазового равновесия жидкость – пар в однокомпонентной системе»	37
2.2 Двухкомпонентные системы.....	38
2.2.1 Идеальные и неидеальные растворы	38
2.2.1.1 Многовариантное задание №4 «Определение активности и коэффициента активности растворителя в растворе»	42
2.2.1.2 Многовариантное задание № 5 «Коллигативные свойства растворов».....	44
2.2.2 Диаграммы состав - свойство для равновесия жидкость - пар	47
2.2.2.1 Многовариантное задание № 6 «Анализ фазовых равновесий жидкость – пар в двухкомпонентной системе».....	54
2.2.3 Диаграммы плавкости.....	64
2.2.3.1 Типы диаграмм плавкости. Основные понятия.....	64
2.2.3.2 Диаграмма плавкости, компоненты которой полностью не растворимы друг в друге и в жидком и в твердом состояниях	66
2.2.3.3 Диаграмма плавкости, компоненты которой неограниченно растворимы друг в друге в жидком и в твердом состояниях	67
2.2.3.4 Диаграмма плавкости, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком и полностью не растворимы друг в друге в твердом состояниях	70
2.2.3.5 Диаграмма плавкости, компоненты которой ограниченно растворимы друг в друге в твердом состоянии	71
2.2.3.6 Диаграмма плавкости, компоненты которой образуют между собой в твердом состоянии химическое соединение, плавящееся без разложения	72
2.2.3.7 Диаграмма плавкости, компоненты которой образуют между собой в твердом состоянии химическое соединение, плавящееся с разложением	73
2.2.3.8 Примеры анализа диаграмм состояния	74
2.2.3.9 Многовариантное задание № 7 «Анализ диаграмм плавкости»	82

2.3 Контрольные вопросы	104
2.4 Вопросы к теоретическому коллоквиуму по теме «Фазовые равновесия»	104
3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ	105
3.1 Гальванические элементы	105
3.1.1 Классификация электродов	108
3.1.2 Классификация гальванических элементов	111
3.1.3 Определение термодинамических параметров реакции, протекающей в гальваническом элементе	113
3.1.4 Многовариантное задание №8 «Гальванические элементы»	116
3.2 Электрическая проводимость растворов электролитов	120
3.2.1 Многовариантное задание № 9 «Электрическая проводимость растворов электролитов» .	124
3.3 Контрольные вопросы	124
4 МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА	127
4.1 Электрические свойства молекул	127
4.1.1 Многовариантное задание № 10 «Электрические свойства молекул»	132
4.1.2. Контрольные вопросы	132
4.2 Оптические методы изучения строения молекул. Молекулярные спектры	134
4.2.1 Общая характеристика молекулярных спектров	134
4.2.2 Закон Бугера-Ламберта-Бера	136
4.2.3 Энергия вращения двухатомной молекулы в приближении жесткого ротатора. Вращательные спектры молекул и их применение для определения молекулярных характеристик	138
4.2.4 Многовариантное задание № 11 «Вращательные спектры двухатомных молекул»	148
4.2.5 Колебательные спектры двухатомных молекул	153
4.2.6 Многовариантное задание №12 «Колебательные спектры двухатомных молекул»	163
4.3 Контрольные вопросы	168
5 ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	169
5.1 Многовариантное задание № 13 «Расчет теплоемкости идеального газа»	173
5.2 Контрольные вопросы	173
6 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	174
6.1 Многовариантное задание № 14 «Расчет кинетических параметров гомогенных химических реакций»	179
6.2 Многовариантное задание № 15 «Влияние температуры на скорость химической реакции» ...	185
6.3 Контрольные вопросы	185
ЛИТЕРАТУРА	187
ПРИЛОЖЕНИЕ	188
Предметный указатель	190

ВВЕДЕНИЕ

Задачами дисциплины «Физическая химия» являются изучение фундаментальных основ учения о направленности и закономерностях протекания химических процессов и фазовых превращений, экспериментальных и теоретических методов исследования. Физическая химия является теоретической основой химической технологии неорганических и органических веществ и материалов, биотехнологии. Овладение физической химией невозможно без приобретения навыка практического применения ее основных закономерностей и методов. Важное значение в освоении курса физической химии имеют расчеты физико-химических свойств веществ и систем, параметров физико-химических процессов.

Полученные знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений необходимы для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире.

После освоения материала учебного пособия обучающиеся смогут:

- определять термодинамические характеристики химических реакций и равновесные концентрации веществ;
- использовать основные химические законы, термодинамические справочные данные для решения профессиональных задач;
- вычислять тепловые эффекты химических реакций при заданной температуре в условиях постоянства давления или объема;
- рассчитывать константы равновесия химических реакций;
- определять направленность процесса и прогнозировать влияние различных факторов на равновесие в химических реакциях;
- устанавливать границы областей устойчивости фаз в однокомпонентных и бинарных гетерогенных системах;
- вычислять давления насыщенного пара над индивидуальным веществом;
- рассчитывать состав сосуществующих фаз в двухкомпонентных системах;
- рассчитывать потенциалы электродов и электродвижущие силы гальванических элементов;
- использовать кондуктометрические данные для определения степени и константы диссоциации слабых электролитов и рН растворов;
- рассчитывать дипольный момент и эффективный радиус молекул из их электрических свойств;
- использовать молекулярные спектры для определения молекулярных констант;
- определять термодинамические свойства методом статистической термодинамики;
- составлять кинетические уравнения в дифференциальной и интегральной формах для кинетически простых реакций и прогнозировать влияние температуры на скорость процесса;
- владеть методами определения констант скорости и энергии активации реакций различных порядков по результатам кинетического эксперимента.

В данном учебном пособии представлен теоретический материал для практических занятий и самостоятельной работы студентов по основным разделам дисциплин «Физическая химия» и «Дополнительные главы физической химии», приведены примеры решения задач и многовариантные индивидуальные задания. Дополнительно теоретический материал можно изучить в учебниках по физической химии, например, в учебном пособии [1].

За студентом закрепляется определенный вариант и подвариант. Задания выполняются в рекомендованной в пособии последовательности. Для выполнения заданий необходимы справочные данные, которые рекомендуется брать из «Краткого справочника физико-химических величин» под редакцией А.А. Равделя и А.М. Пономаревой [2]. Рекомендации студентам для успешного выполнения индивидуальных заданий представлены в Приложении.

1 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическая термодинамика – раздел физической химии, где изучаются взаимные превращения различных форм энергий в ходе химических реакций, а также определяется принципиальная возможность, направление и предел самопроизвольного протекания процессов в заданных условиях.

Термохимия – раздел химической термодинамики, в котором объектом изучения являются тепловые эффекты процессов, теплоёмкости веществ и другие, связанные с ними величины. Основная задача термохимии заключается в прямом или косвенном определении (путём измерений или вычислений) тепловых эффектов химических реакций и различных физико-химических процессов (например, фазовых, агрегатных превращений). Другой важной задачей термохимии является изучение теплоёмкости веществ. Экспериментальным методом термохимии служит калориметрия.

Термохимические данные и выявленные закономерности используются для расчетов тепловых балансов химико-технологических процессов и выбора (сочетании с другими термодинамическими характеристиками) оптимальных условий их проведения. Термохимические исследования позволяют связать энергетические характеристики веществ с их составом, строением и реакционной способностью.

Термодинамическая система – совокупность тел (веществ), находящихся во взаимодействии и отделенных от окружающей среды условной (воображаемой) или реальной границей (поверхностью раздела). В химической термодинамике рассматриваются только макроскопические системы, состоящие из очень большого числа частиц – поскольку только к этим системам применимы такие понятия как: температура, давление, теплота и некоторые другие. Взаимодействие системы с окружающей средой может происходить путём обмена энергией (механической, тепловой и др.) и веществом.

Открытая система – система, которая обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией.

Закрытая система – система, которая обменивается с окружающей средой только энергией. В такой системе отсутствует обмен веществом с окружающей средой.

Изолированная система – система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Состояние системы – совокупность всех физических и химических свойств системы, таких как масса, объем, давление, температура, химический состав, и др.

Параметры состояния – свойства системы, которых оказывается достаточно для однозначной характеристики её состояния. Основные параметры состояния: температура (T), давление (p), объем (V), количество вещества (n), концентрации веществ (x , c) в системе. Для системы не обязательно знать все параметры состояния, если они взаимосвязаны.

Термодинамический процесс – процесс, в котором происходит изменение параметров состояния системы.

Изотермический процесс – процесс, протекающий при неизменной температуре ($T = const$).

Изобарный процесс – процесс, протекающий при постоянном давлении ($p = const$).

Изохорный процесс – процесс, протекающий при постоянном объеме ($V = const$).

Стандартные условия – давление 101325 Па. Для термодинамических функций, стандартные условия указываются надстрочным индексом ⁰. Например, S_T^0

Обратимый (или квазистатический) процесс – процесс, который осуществляется таким способом, что имеется возможность возвращения системы в исходное состояние через те же самые промежуточные квазиравновесные состояния, которые он проходил в прямом направлении, и при этом ни в самой системе, ни в окружающей среде не останется никаких стойких изменений. Термодинамическое понятие обратимого процесса не связано с направле-

нием реакции (процесса), оно лишь указывает на определенный способ проведения реакции (процесса).

Экстенсивное свойство – свойство, которое зависит от количества вещества. Например, масса, объём, теплоемкость, энтропия и т.д.

Интенсивное свойство – свойство, которое не зависит от количества вещества. Например, плотность, удельная теплоёмкость и т.п.

Функции состояния – термодинамические свойства системы, изменение которых при переходе из одного состояния системы в другое зависит только от её начального и конечного состояния и не зависит от пути (способа) перехода.

Функции процесса – термодинамические свойства системы, изменение которых при переходе из одного состояния системы в другое зависит от пути (способа) перехода.

Внутренняя энергия (U) – функция состояния, которая характеризует общий запас энергии системы и включает в себя все виды энергий движения и взаимодействия всех частиц, составляющих систему: атомов, ядер, электронов, молекул и др.

Работа (W) – макроскопическая форма передачи энергии от одной системы к другой, в форме кинетической энергии направленного (упорядоченного) движения частиц. Работа является функцией процесса.

Теплота (Q) – микроскопическая, неупорядоченная, форма передачи энергии хаотически двигающимися частицами. Направление передачи теплоты определяется температурой. Теплота является функцией процесса. Понятия теплоты и работы применимы только к процессам, но не к состоянию системы.

Тепловой эффект химической реакции – количество тепла, которое выделяется или поглощается при необратимом проведении реакции в условиях, когда температуры исходных веществ и продуктов реакции одинаковы, давление или объём постоянны ($p = const$ или $V = const$).

Экзотермическая реакция – реакция, идущая с выделением тепла.

Эндотермическая реакция – реакция, идущая с поглощением тепла.

Идеальный газ – газ, в котором взаимодействие между молекулами, а также их размеры по сравнению с расстояниями между частицами пренебрежимо малы. Идеальный газ - это предельное состояние реальных газов при бесконечно малом давлении. Термином «идеальный газ» обозначается газ, свойства которого описываются законами идеальных газов.

Уравнение состояния – уравнение, связывающее параметры состояния. Для идеального газа параметры состояния связаны уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

Теплоемкость системы – отношение количества сообщенной системе теплоты к наблюдаемому при этом повышению температуры. При этом предполагается, что нагревание не сопровождается химическими превращениями, переходом вещества из одного агрегатного или фазового состояния в другое, совершением полезной работы.

Средняя теплоемкость (\bar{C}) – количество теплоты, необходимое для нагревания системы на один градус (Кельвин).

Истинная теплоемкость (C) – количество теплоты, необходимое для нагревания системы на бесконечно малую величину температуры. Истинная теплоемкость равна производной теплоты по температуре.

Изобарная теплоемкость (C_p)– отношение количества сообщенной при постоянном давлении ($p = const$) теплоты к наблюдаемому при этом повышению температуры системы.

Изохорная теплоемкость (C_V)– отношение количества сообщенной при постоянном объеме ($V = const$) теплоты к наблюдаемому при этом повышению температуры системы.

Удельная теплоемкость – теплоемкость, рассчитанная на единицу массы вещества (кг или г).

Молярная теплоемкость – теплоемкость, рассчитанная на единицу количества вещества (моль).

Начала термодинамики – законы термодинамики, которые нельзя вывести из других более общих законов. Начала термодинамики являются постулатами. Однако, их можно считать твердо установленными фундаментальными законами природы, поскольку многовековой житейский, производственный и научный опыт человечества показал, что процессы, противоречащие этим постулатам, никогда не наблюдаются. На основании этих постулатов логическим путем выводятся многие другие закономерности, связывающие различные макроскопические свойства веществ.

1.1 Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики представляет собой одну из формулировок закона сохранения энергии. Для бесконечно малого процесса его можно представить в виде

$$\delta Q = dU + \delta W, \quad (1.2)$$

где Q – теплота процесса; U – внутренняя энергия системы; W – работа, совершаемая системой или над системой в термодинамическом процессе.

Понятия теплоты и работы применимы только к процессам, но не к состоянию системы. Теплота и работа являются функциями процесса, их изменение зависит от пути протекания процесса. Поэтому бесконечно малые величины теплоты и работы не обладают свойствами дифференциала и для их обозначения используют греческую букву δ . Внутренняя энергия, напротив, является функцией состояния, поэтому для обозначения её бесконечно малого изменения используется знак дифференциала d .

Для конечного процесса первое начало термодинамики записывают:

$$Q = \Delta U + W \quad (1.3)$$

Согласно первому началу термодинамики, теплота, подведенная к закрытой системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и совершение работы.

В термодинамике используют следующую систему знаков. Положительной считают теплоту, подведенную к системе, а отрицательной – отведенную от нее. Работу, совершенную системой, считают положительной, а совершаемую над системой, например, работу сжатия – отрицательной.

Работа расширения идеального газа

Рассмотрим работу расширения газов, которое происходит во многих химико-технологических процессах. В общем случае работа расширения газа в бесконечно малом процессе равна

$$\delta W = p dV \quad (1.4)$$

Для реального конечного процесса расширения газа

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1.5)$$

При не очень высоких давлениях ($p < 10$ атм) свойства газов близки к свойствам идеального газа. Поэтому для вычисления работы расширения будем использовать уравнение состояния идеального газа Менделеева-Клапейрона.

Работа расширения как функция процесса зависит от условий, в которых протекает процесс.

Изохорный процесс ($V = const$)

Если процесс протекает при постоянном объеме системы, то изменение объема $dV = 0$,

$$W_V = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0 \quad (1.6)$$

Изотермический процесс ($T = const$)

Из уравнения Менделеева-Клапейрона (1.1)

$$p = \frac{nRT}{V},$$

тогда при $T = const$

$$W_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1.7)$$

Изобарный процесс ($p = const$)

$$W_p = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) \quad (1.8)$$

Изобарно-изотермический процесс ($p = const$ и $T = const$):

Из уравнения Менделеева-Клапейрона (1.1)

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$dV = \frac{RTdn}{p}$$

$$W_{p,T} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{n_1}^{n_2} RT dn = RT(n_2 - n_1) = \Delta n RT \quad (1.9)$$

Таким образом, в изобарно-изотермических условиях работа расширения может совершаться только за счет изменения числа молей газа.

Теплота процесса в различных условиях

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

Работа изохорного процесса $W = 0$. Тогда, как следует из первого начала термодинамики, теплота процесса в изохорных условиях Q_V равна изменению внутренней энергии:

$$Q_V = \Delta U + W = \Delta U$$

Так как внутренняя энергия является функцией состояния, то в изохорных условиях теплота

$$Q_V = \Delta U \quad (1.10)$$

приобретает свойства функции состояния.

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

По закону Гей-Люсака-Джоуля внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от объема и давления. Следовательно, в изотермическом процессе не происходит изменения внутренней энергии ($\Delta U = 0$). Тогда из первого начала термодинамики следует

$$Q_T = \Delta U + W_T = W_T \quad (1.11)$$

Таким образом, вся теплота в изотермическом процессе идет на совершение работы, Работа изотермического процесса совершается за счет подведенной теплоты.

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

$$\delta Q_p = dU + \delta W_p = dU + pdV = dU + dpV = d(U + pV) = dH \quad (1.12)$$

или для конечного процесса

$$Q_p = \Delta H \quad (1.13)$$

Функция $H = U + pV$ называется *энтальпией*.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния, поэтому в изобарных условиях теплота Q_p приобретает свойства функции состояния.

Изохорный и изобарный тепловые эффекты связаны соотношением

$$Q_p = Q_V + W \quad (1.14)$$

Методы расчета и измерения тепловых эффектов химических реакций рассматриваются в разделе физической химии – термодинамики. Рассмотрим практически важные из них.

Закон Гесса является основным законом термодинамики. Он гласит:

Тепловой эффект процесса не зависит от пути его протекания (промежуточных стадий), а определяется начальным и конечным состоянием системы при условии, что давление и температура или объем системы и температура в ходе всего процесса остаются постоянными.

Закон Гесса позволяет рассчитывать тепловые эффекты реакций, если известны тепловые эффекты других реакций с участием тех же веществ. Из закона Гесса следует два важных следствия:

1. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Теплотой образования вещества называется тепловой эффект реакции образования одного моля вещества из простых веществ. Простым веществом называется химическое соединение, состоящее из атомов одного элемента, в наиболее устойчивой модификации при данных условиях. В изобарных условиях теплота образования (энтальпия образования) обозначается $\Delta_f H$ (f – сокращение от английского слова *formation* – образование). Значения теплот образования при стандартных условиях $\Delta_f H_{f,298}^0$ для большого количества веществ приведены в таблицах стандартных термодинамических величин в справочниках (см., например, [2]). Стандартные условия – нормальное атмосферное давление 101325 Па (1 атм или 760 мм рт. ст.). Для термодинамических функций, стандартные условия указываются надстрочным индексом “0”. Например, H^0 .

2. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Теплотой сгорания вещества $\Delta_c H$ (c – сокращение от английского слова *combustion* – горение) называется тепловой эффект реакции сгорания одного моля вещества в избытке кислорода до CO_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, N_2 , SO_2 и галогеноводородов. Стандартные теплоты сгорания $\Delta_c H_{298}^0$ можно найти в справочниках, однако, они приведены для значительно меньшего количества веществ (в основном органических), чем теплоты образования.

1.2 Расчет тепловых эффектов химических реакций

В стандартных условиях тепловой эффект химической реакции $\Delta_r H_{298}^0$ может быть рассчитан по справочным значениям теплот образования $\Delta_f H_{f,298}^0$:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \nu_j \Delta_f H_{f,298,j}^0 - \sum \nu_i \Delta_f H_{f,298,i}^0 \quad (1.15)$$

здесь и далее индексы i относятся к исходным веществам или реагентам, а индексы j – к конечным веществам или продуктам реакции; ν_i и ν_j – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции для исходных веществ и продуктов реакции, соответственно.

Пример: Рассчитаем тепловой эффект реакции синтеза метанола при стандартных условиях.

Решение: Для расчетов воспользуемся справочными данными по стандартным теплотам образования, участвующих в реакции веществ (см. табл. 44 на стр.72 справочника [2]).

Реакция	$\text{CO}_{(\text{г})}$	+	$2 \text{H}_{2(\text{г})}$	=	$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$
Теплоты образования $\Delta_f H_{f,298}^0$, кДж/моль	- 110,53		0		- 201,00

Тепловой эффект реакции синтеза метанола в стандартных условиях по первому следствию из закона Гесса (уравнение 1.15) равен:

$$\Delta_r H_{298}^0 = -201,00 - [-110,53 + 2 \cdot 0] = -90,47 \text{ кДж}$$

При расчете тепловых эффектов химических реакции нужно учитывать, что тепловой эффект зависит от агрегатного состояния реагентов и от вида записи химического уравнения реакции:

Реакция	Тепловой эффект в стандартных условиях
$\text{CO}_{(г.)} + 2 \text{H}_{2(г.)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(г.)}$	$\Delta_r H_{298}^0 = -90,47 \text{ кДж}$
$\text{CO}_{(г.)} + 2 \text{H}_{2(г.)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(ж.)}$	$\Delta_r H_{298}^0 = -128,04 \text{ кДж}$
$0,5 \text{CO}_{(г.)} + \text{H}_{2(г.)} = 0,5 \text{CH}_3\text{OH}_{(ж.)}$	$\Delta_r H_{298}^0 = -64,02 \text{ кДж}$

По второму следствию из закона Гесса тепловой эффект можно рассчитать, используя теплоты сгорания $\Delta_c H$, как разность сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H = \sum \nu_i \Delta H_{c,i} - \sum \nu_j \Delta H_{c,j}, \quad (1.16)$$

Большинство химических реакций в химико-технологических системах ведут при повышенных температурах, чтобы повысить скорость реакций и, следовательно, повысить производительность системы. Для того чтобы рассчитать тепловой эффект химической реакции при любой температуре надо знать вид зависимости теплового эффекта от температуры $\Delta_r H = f(T)$. Эта зависимость выражается законом Кирхгофа. В дифференциальной форме закон Кирхгофа имеет вид:

$$\frac{d\Delta_r H}{dT} = \Delta_r C_p, \quad (1.17)$$

где $\Delta_r C_p$ – характеризует изменение изобарной теплоемкости системы в результате протекания химической реакции и называется температурным коэффициентом теплового эффекта реакции.

Из дифференциального уравнения Кирхгофа следует, что зависимость теплового эффекта от температуры определяется знаком $\Delta_r C_p$, т.е. зависит от того, что больше, суммарная теплоемкость исходных веществ или суммарная теплоемкость продуктов реакции. Проанализируем дифференциальное уравнение Кирхгофа.

1. Если температурный коэффициент $\Delta_r C_p > 0$, то производная $\frac{d\Delta_r H}{dT} > 0$ и функция $\Delta_r H = f(T)$ возрастающая. Следовательно, тепловой эффект реакции с ростом температуры увеличивается.

2. Если температурный коэффициент $\Delta_r C_p < 0$, то производная $\frac{d\Delta_r H}{dT} < 0$ и функция $\Delta_r H = f(T)$ убывающая. Следовательно, тепловой эффект реакции с ростом температуры уменьшается.

3. Если температурный коэффициент $\Delta_r C_p = 0$, то производная $\frac{d\Delta_r H}{dT} = 0$ и $\Delta_r H = f(T)$. Следовательно, тепловой эффект реакции не зависит от температуры. Этот случай на практике не встречается.

Дифференциальные уравнения удобны для анализа, но неудобны для расчетов. Чтобы получить уравнение для расчета теплового эффекта химической реакции, проинтегрируем дифференциальное уравнение Кирхгофа, разделив переменные:

$$\int_{\Delta_r H_{298}}^{\Delta_r H_T} d\Delta_r H = \int_{298}^T \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r H_T - \Delta_r H_{298} = \int_{298}^T \Delta_r C_p dT$$

Теплоемкости веществ зависят от температуры, следовательно, и $\Delta_r C_p = f(T)$. Однако, в области обычно используемых в химико-технологических процессах температурах эта зависимость не значительна. Для практических целей пользуются средними теплоемкостями веществ в интервале температур от 298 К до заданной температуры $\bar{C}_{p,298 \div T}$, которые приводятся в справочниках. Температурный коэффициент теплового эффекта, рассчитанный с использованием средних теплоемкостей:

$$\Delta_r \bar{C}_{p,298 \div T} = \sum \nu_j \bar{C}_{p,298 \div T,j} - \sum \nu_i \bar{C}_{p,298 \div T,i} \quad (1.18)$$

Тогда

$$\Delta_r H_T - \Delta_r H_{298} = \Delta_r \bar{C}_{p,298 \div T} \int_{298}^T dT = \Delta_r \bar{C}_{p,298 \div T} (T - 298),$$

откуда

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298} + \Delta_r \bar{C}_{p,298 \div T} (T - 298). \quad (1.19)$$

При стандартных условиях

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r \bar{C}_{p,298 \div T} (T - 298) \quad (1.20)$$

Пример: Рассчитаем тепловой эффект реакции синтеза метанола при температуре 1000 К и стандартном давлении.

Решение: Для расчетов воспользуемся справочными данными по средним теплоемкостям участвующих в реакции веществ в интервале температур от 298 К до 1000 К (см. табл. 40 на стр.56 справочника [2]):

Средние теплоемкости	$\text{CO}_{(г.)}$	+	$2 \text{H}_{2(г.)}$	=	$\text{CH}_3\text{OH}_{(г.)}$
$\bar{C}_{p,298 \div 1000}$, Дж/(моль·К)	30,92		29,57		69,21

Изменение средней теплоемкости системы в результате протекания химической реакции:

$$\Delta_r \bar{C}_{p,298 \div 1000} = 69,21 - (30,92 + 2 \cdot 29,57) = -20,85 \text{ Дж/К}$$

Тепловой эффект при 1000 К равен

$$\Delta_r H_{1000}^0 = -90,47 \cdot 10^3 + (-20,85)(1000 - 298) = -105107 \text{ Дж.}$$

1.1 Второе начало термодинамики

Одной из важнейших задач химической термодинамики является выяснение принципиальной возможности (или невозможности) самопроизвольного протекания химической реакции в рассматриваемом направлении. В тех случаях, когда становится ясно, что данное химическое взаимодействие происходить может, необходимо определить степень превращения исходных веществ и выход продуктов реакции, то есть полноту протекания реакции

Направление протекания самопроизвольного процесса можно определить на основе второго закона или начала термодинамики, сформулированного, например, в виде постулата Клаузиуса:

Теплота сама собой не может переходить от холодного тела к горячему, т. е. невозможен такой процесс, единственным результатом которого был бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой.

Предложено множество формулировок второго начала термодинамики. Формулировка Томсона - Планка:

Невозможен вечный двигатель второго рода, т. е. невозможна такая периодически действующая машина, которая бы позволяла получать работу только за счет охлаждения источника тепла.

Математическая формулировка второго начала термодинамики возникла при анализе работы тепловых машин в трудах Н. Карно и Р. Клаузиуса.

Клаузиусом была введена функция состояния S , названная энтропией, изменение которой равно теплоте обратимого процесса, отнесенной к температуре

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} \quad (1.21)$$

Так как теплота необратимого процесса меньше теплоты обратимого процесса

$$\delta Q_{\text{обр}} > \delta Q_{\text{необр}}$$

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T} \quad (1.21a)$$

Для любого процесса

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1.22)$$

Полученное выражение представляет собой математическое выражение второго начала термодинамики.

Изменение энтропии при нагревании

В изобарных условиях ($p = \text{const}$) теплота процесса равна изменению энтальпии, тогда

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T} \quad (1.23)$$

Изменение энтропии при нагревании от температуры T_1 до температуры T_2 :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad (1.24)$$

Если использовать средние теплоемкости в интервале температур от T_1 до T_2 , то изменение энтропии при нагревании, может быть рассчитано как

$$\Delta S = \bar{C}_{p,T_1 \div T_2} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \bar{C}_{p,T_1 \div T_2} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (1.25)$$

Так как $T_2 > T_1$, то $\Delta S > 0$, т. е. при нагревании энтропия возрастает. Это соответствует физическому смыслу энтропии, так как при повышении температуры скорость хаотичного движения молекул возрастает.

1.4 Расчет изменения энтропии и энергии Гиббса в химических процессах

Поскольку энтропия является функцией состояния, то изменение энтропии в ходе химической реакции можно рассчитать как разность сумм энтропий продуктов реакции (конечных веществ) и реагентов (исходных веществ):

$$\Delta_r S = \sum \nu_j S_j - \sum \nu_i S_i \quad (1.26)$$

Пользуясь значениями стандартных энтропий веществ, изменение энтропии при протекании химической реакции в стандартных условиях можно рассчитать по формуле:

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum \nu_j S_{298,j}^0 - \sum \nu_i S_{298,i}^0 \quad (1.27)$$

Изменение энтропии при химическом превращении при любой температуре T и стандартном давлении можно рассчитать исходя из зависимости энтропии каждого вещества, участвующего в реакции, от температуры. С использованием средних теплоемкостей изменение энтропии системы при протекании в ней химической реакции рассчитывается по уравнению:

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r \bar{C}_{p,298 \div T} \ln \left(\frac{T}{298} \right) \quad (1.28)$$

Пример: Рассчитаем изменение энтропии для реакции синтеза метанола при стандартных условиях.

Решение: Для расчетов воспользуемся справочными значениями стандартных энтропий, участвующих в реакции веществ (см. табл. 44 на стр.72 справочника [2]).

Стандартная энтропия S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	CO(г.)	+	2 H ₂ (г.)	=	CH ₃ OH(г.)
	197,55		130,52		239,76

Изменение энтропии при протекании химической реакции в стандартных условиях равно:

$$\Delta_r S_{298}^0 = 239,76 - (197,55 + 2 \cdot 130,52) = -218,83 \text{ Дж/К}$$

Пример: Рассчитаем изменение энтропии для реакции синтеза метанола при температуре 1000 К.

Решение: Для расчетов воспользуемся рассчитанным в примере 2 значением изменения средней теплоемкости системы за счет протекания в ней химической реакции в интервале температур от 298 до 1000К $\Delta_r \bar{C}_{P,298:1000} = -21,65 \text{ Дж/К}$. Тогда Изменение энтропии для данной реакции при 1000К будет равно:

$$\Delta_r S_{1000}^0 = -218,83 + (-20,85) \ln\left(\frac{1000}{298}\right) = -244,07 \text{ Дж/К}$$

В соответствии с первым и вторым началами термодинамики для обратимого процесса можем записать

$$TdS = \delta Q = dU + \delta W \quad (1.28)$$

или

$$TdS = dU + \delta W'_{\max} + pdV, \quad (1.29)$$

где $\delta W'_{\max}$ – максимальная полезная работа обратимого процесса, которая включает все виды работ, кроме работы расширения газа.

Это выражение называется объединённым уравнением первого и второго начал термодинамики, из него следует, что

$$-\delta W'_{\max} = dU - TdS + pdV$$

или по свойствам дифференциалов:

$$-\delta W'_{\max} = d(U + pV - TS) = d(H - TS)$$

Обозначив разность $(H - TS)$ как G и получим

$$-\delta W'_{\max} = dG \quad (1.30)$$

Таким образом, максимальная полезная работа в изобарно-изотермических условиях равна изменению термодинамической функции, которая получила название **энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)** и условно обозначается буквой G .

Для изохорно-изотермических условий ($V = const, p = const$) $dV = 0$, поэтому

$$-\delta W'_{\max} = d(U - TS) = dA \quad (1.31)$$

Таким образом, максимальная полезная работа в изохорно-изотермических условиях равна изменению термодинамической функции, которая получила название **энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал)** и условно обозначается буквой A .

Большинство процессов в химико-технологических системах протекают в изобарно-изотермических условиях, для которых максимально полезная работа в ходе обратимого процесса равна убыли энергии Гиббса:

$$\delta W'_{\max} = -dG \quad (1.30a)$$

Энергия Гиббса является функцией состояния. Изменение энергии Гиббса представляет собой ту часть полной энергии системы, которую в принципе можно превратить в максимальную полезную работу и является суммарной движущей силой процесса в изобарно-изотермических условиях.

В необратимых процессах работа всегда меньше, чем в обратимых. Тогда для необратимого и самопроизвольного процесса справедливо неравенство

$$\delta W' < -dG, \quad (1.32)$$

или для конечного процесса

$$W' < -\Delta G \quad (1.32a)$$

Изменение энергии Гиббса в конечном процессе можно рассчитать как

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.33)$$

откуда

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.34)$$

Это выражение также является математическим выражением второго начала термодинамики. Из него следует, что теплота процесса (ΔH) может быть лишь частично превращена в работу, которую характеризует свободная энергия Гиббса (ΔG). Функция $T\Delta S$ – тепло, которое не может быть превращено в работу, $T\Delta S$ называется связанной энергией.

Изменение стандартной энергии Гиббса при протекании реакции при любой температуре, в соответствии со вторым началом термодинамики, рассчитывается по уравнению:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0, \quad (1.35)$$

Пример: Рассчитаем изменение стандартной энергии Гиббса для реакции синтеза метанола при температуре 1000К.

Решение: Для расчетов воспользуемся рассчитанными в предыдущих примерах при температуре 1000К значениями теплового эффекта реакции синтеза метанола $\Delta_r H_{1000}^0 = -105107$ Дж и изменения энтропии системы за счет протекания в ней химической реакции $\Delta_r S_{1000}^0 = -244,07$ Дж/К. Тогда изменение стандартной свободной энергии Гиббса для данной реакции при 1000К будет равно:

$$\Delta_r G_{1000}^0 = -105107 - 1000 \cdot (-244,07) = 138965 \text{ Дж}$$

1.5 Термодинамический анализ возможности протекания химического процесса

Изменение энергии Гиббса и Гельмгольца служит критерием направления самопроизвольного процесса в закрытых системах.

При осуществлении самопроизвольного процесса система в состоянии произвести работу W' . При этом $W' > 0$ и, следовательно, $-\Delta G > 0$. Отсюда вытекает очень важное со-

отношение, которое является критерием возможности самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе в изобарно-изотермических условиях:

$$\Delta G < 0 \quad (\text{при } p = \text{const и } T = \text{const})$$

Аналогично можно показать, что в изохорно-изотермических условиях критерием возможности самопроизвольного процесса является:

$$\Delta A < 0 \quad (\text{при } V = \text{const и } T = \text{const})$$

Таким образом, в закрытых системах, какими являются большинство химико-технологических систем, ответ на этот вопрос получают на основании изменения энергии Гиббса или энергии Гельмгольца:

В закрытых системах самопроизвольные процессы могут протекать только в направлении уменьшения энергии Гиббса (при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$) или энергии Гельмгольца (при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$), а в состоянии равновесия эти функции имеют минимальное значение.

1.6 Химическое равновесие

Многие химические процессы в химико-технологических системах являются двусторонними – они могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Скорость химических реакций пропорциональна концентрации реагентов. Для большинства реакций скорость прямой реакции падает во времени, а скорость обратной реакции растет по мере накопления реагентов. При достижении равенства скорости прямой и обратной реакции наступает равновесие. Химическое равновесие является динамическим равновесием, при котором прямая и обратная реакция идут с одинаковыми скоростями. При этом концентрации исходных веществ и продуктов реакции не меняются и называются равновесными концентрациями.

Расчет термодинамических констант равновесия

Термодинамическая константа равновесия может быть выражена как через активности веществ, участвующих в реакции, K_a , так и через фугитивности K_f :

$$K_a = \frac{\prod a_{j,\text{равн.}}^{\nu_j}}{\prod a_{i,\text{равн.}}^{\nu_i}}$$

$$K_f = \frac{\prod f_{j,\text{равн.}}^{\nu_j}}{\prod f_{i,\text{равн.}}^{\nu_i}},$$

Термодинамические константы равновесия являются безразмерными величинами.

Константа равновесия K_a может быть рассчитана по частному уравнению изотермы химической реакции:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_{a,T}, \quad (1.36)$$

если известно значение изменения стандартной энергии Гиббса при данной температуре. Тогда термодинамическая константа равновесия K_a рассчитывается как экспонента:

$$K_a = e^{-\Delta_r G^0 / RT},$$

Термодинамическая константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от давления, поскольку изменение стандартной энергии Гиббса не зависит от давления по определению.

Величина константы равновесия может принимать значения от нуля до бесконечности: $0 < K_a < \infty$

Пример: Рассчитаем термодинамическую константу равновесия реакции синтеза метанола при температурах 298 и 1000 К и давлении 101,325 кПа.

Решение: Рассчитаем изменение стандартной энергии Гиббса при температуре 298К, используя рассчитанные в предыдущих примерах значения $\Delta_r H_{298}^0 = -90,47 \text{ кДж}$ и $\Delta_r S_{298}^0 = -218,83 \text{ Дж/К}$:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^0 = -90,47 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-218,83) = -25258,66 \text{ Дж}$$

По частному уравнению изотермы химической реакции

$$K_{a,298} = e^{-(-25258,66)/(8,314 \cdot 298)} = 2,68 \cdot 10^4$$

Для расчета константы равновесия при 1000 К воспользуемся рассчитанным в предыдущем примере значением стандартной энергии Гиббса при температуре 1000 К для реакции синтеза метанола $\Delta_r G_{1000}^0 = 138965 \text{ Дж}$.

По частному уравнению изотермы химической реакции

$$K_{a,1000} = e^{-138965/(8,314 \cdot 1000)} = 5,51 \cdot 10^{-8}$$

Если химическая реакция протекает при давлениях меньше ≤ 50 атм, то константа равновесия, выраженная через приведенные давления $K_{\tilde{p}}$, равна термодинамической константе равновесия K_a и является безразмерной величиной.

Практические константы равновесия

Химическое равновесие могут характеризовать практические константы равновесия. Практические константы равновесия могут быть рассчитаны, если при равновесии определить количества или концентрации веществ, участвующих в реакции тем или иным методом химического или физико-химического анализа. Они могут быть выражены

– через числа молей веществ n_{ij} в равновесии:

$$K_n = \frac{\prod n_{j,\text{равн.}}^{\nu_j}}{\prod n_{i,\text{равн.}}^{\nu_i}}; \quad (1.37)$$

– через молярные концентрации веществ c_{ij} в равновесии:

$$K_c = \frac{\prod c_{j,\text{равн.}}^{\nu_j}}{\prod c_{i,\text{равн.}}^{\nu_i}}; \quad (1.38)$$

– через мольные доли веществ $x_{i,j}$ в равновесии:

$$K_x = \frac{\prod x_{j,\text{равн.}}^{\nu_j}}{\prod x_{i,\text{равн.}}^{\nu_i}}; \quad (1.39)$$

– через парциальные давления веществ $p_{i,j}$ в равновесии:

$$K_p = \frac{\prod p_{j,\text{равн.}}^{\nu_j}}{\prod p_{i,\text{равн.}}^{\nu_i}} \quad (1.40)$$

Практические константы равновесия являются размерными величинами.

Удобно использовать и безразмерные константы равновесия, например, константу, выраженную через приведенные давления $\tilde{p}_{i,j}$:

$$K_{\tilde{p}} = \frac{\prod \tilde{p}_{j,\text{равн.}}^{\nu_j}}{\prod \tilde{p}_{i,\text{равн.}}^{\nu_i}}, \quad (1.41)$$

где $\tilde{p}_{i,j} = \frac{p_{i,j}}{p_0}$, а p_0 – стандартное давление.

Между практическими константами равновесия существует определенная математическая связь. Например, легко показать, что константа $K_{\tilde{p}}$ связана с практической константой равновесия, выраженной через моли K_n , следующим соотношением

$$K_{\tilde{p}} = K_n \left(\frac{\tilde{p}_{\Sigma}}{\sum n_{i,j}} \right)^{\Delta \nu} \quad (1.42)$$

1.7 Расчет степени превращения исходных веществ, выхода продукта и равновесного состава химической реакции

Для расчета равновесного состава была введена универсальная величина – химическая переменная или глубина превращения ξ (кси), равная отношению изменения количества вещества данного реагента или продукта реакции к его стехиометрическому коэффициенту в уравнении химической реакции:

$$\xi = \pm \frac{\Delta n_{i,j}}{\nu_{i,j}}, \quad (1.43)$$

где знак “+” используется для продуктов реакции, а знак “–” для исходных веществ.

Равновесное количество вещества для каждого участника реакции выразим через глубину превращения:

$$n_{i,j} = n_{0,i,j} \pm \Delta n_{i,j} = n_{0,i,j} \pm \xi \nu_{i,j} \quad (1.44)$$

Подставив полученное выражение в уравнение, связывающее термодинамическую $K_a = K_{\tilde{p}}$ и практическую K_n константы равновесия, получим

$$K_{\tilde{p}} = \frac{\prod n_{j,\text{равн.}}^{\nu_j}}{\prod n_{i,\text{равн.}}^{\nu_i}} \cdot \left(\frac{\tilde{p}_\Sigma}{\sum n_{i,j}} \right)^{\Delta\nu} = \frac{\prod (n_{0,j} + \xi \nu_j)^{\nu_j}}{\prod (n_{0,i} - \xi \nu_i)^{\nu_i}} \left(\frac{\tilde{p}_\Sigma}{\sum n_{0,i,j} + \xi \Delta\nu} \right)^{\Delta\nu} \quad (1.45)$$

Решив это уравнение относительно химической переменной ξ , можно рассчитать: равновесные количества вещества каждого участника реакции, равновесные концентрации реагентов, степень превращения исходных веществ и выход продуктов реакции.

Пример: Определим равновесную глубину превращения ξ в реакции $2\text{CO} + \text{S}_2 = 2\text{COS}$ при температуре 500 К и давлении 101,325 кПа, при условии, что исходные вещества взяты в стехиометрических количествах. Константа равновесия $K_{\tilde{p},500} = 3,56 \cdot 10^{11}$.

Решение: Выразим равновесный состав через химическую переменную ξ и найдем область допустимых значений (ОДЗ) ξ из условия, число молей вещества всегда положительная величина:

	2CO	+ S ₂	=	2COS
исх. состав				
$n_{0,i}$, моль	2			0
равн. состав				
n_i , моль	2-2ξ			2ξ
		1-ξ		

ОДЗ ξ :

$$2-2\xi > 0$$

$$1-\xi > 0$$

$$2\xi > 0$$

$$\Rightarrow 0 < \xi < 1$$

Выразим практическую константу K_n через глубину превращения ξ :

$$K_n = \frac{\prod n_{j,\text{равн.}}^{\nu_j}}{\prod n_{i,\text{равн.}}^{\nu_i}} = \frac{\prod (n_{0,j} + \xi \nu_j)^{\nu_j}}{\prod (n_{0,i} - \xi \nu_i)^{\nu_i}} = \frac{(2\xi)^2}{(2-2\xi)^2(1-\xi)}$$

Выразим сумму молей газообразных веществ в равновесии через глубину превращения ξ :

$$\sum n_i = 2 - 2\xi + 1 - \xi + 2\xi = 3 - \xi$$

Найдем разность стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$\Delta\nu = 2 - 3 = -1$$

Подставим K_n , $\sum n_i$ и $\Delta\nu$ в уравнение, связывающее термодинамическую константу $K_{\tilde{p}}$ с практической константой K_n

$$K_{\tilde{p}} = K_n \left(\frac{\tilde{p}_\Sigma}{\sum n_{i,j}} \right)^{\Delta\nu} = \frac{\prod (n_{0,j} + \xi \nu_j)^{\nu_j}}{\prod (n_{0,i} - \xi \nu_i)^{\nu_i}} \left(\frac{\tilde{p}_\Sigma}{\sum n_{0,i,j} + \xi \Delta\nu} \right)^{\Delta\nu} =$$

$$= \frac{(2\xi)^2}{(2-2\xi)^2(1-\xi)} \left(\frac{\tilde{p}_\Sigma}{3-\xi} \right)^{-1} = \frac{(2\xi)^2(3-\xi)}{(2-2\xi)^2(1-\xi)}$$

Полученное кубическое уравнение

$$K_{\tilde{p}} = \frac{(2\xi)^2(3-\xi)}{(2-2\xi)^2(1-\xi)}$$

решаем точно, отбирая корни в соответствии с областью допустимых значений ξ , или приближенно (методом подбора или графически), что для практических расчетов вполне допустимо. Используя метод приближенных вычислений, получим при $K_{\tilde{p}} = 3,56 \cdot 10^{11}$ $\xi = 0,9998$.

Пример: Определим равновесную глубину превращения ξ в реакции $2\text{CO} + \text{S}_2 = 2\text{COS}$ при температуре 500 К и давлении 101,325 кПа, при условии, что исходный состав содержал 0,2 моля СО и 2 моля газообразной серы. Константа равновесия $K_{\tilde{p},500} = 3,56 \cdot 10^{11}$.

Решение: Выразим равновесный состав через химическую переменную ξ и найдем область допустимых значений (ОДЗ) ξ :

	2CO	+ S ₂	=	2COS
исх. состав				
n_i^0 , моль	0,2	2		0
равн. состав				
n_i , моль	0,2-2ξ	2-ξ		2ξ

$$\left. \begin{array}{l} \text{ОДЗ } \xi: \\ 0,2-2\xi > 0 \\ 2-\xi > 0 \\ 2\xi > 0 \end{array} \right| \Rightarrow 0 < \xi < 0,1$$

Выразим практическую константу K_n через глубину превращения ξ :

$$K_n = \frac{\prod n_{j,\text{равн.}}^{\nu_j}}{\prod n_{i,\text{равн.}}^{\nu_i}} = \frac{\prod (n_{0,j} + \xi \nu_j)^{\nu_j}}{\prod (n_{0,i} - \xi \nu_i)^{\nu_i}} = \frac{(2\xi)^2}{(0,2-2\xi)^2(2-\xi)}$$

Выразим сумму молей газообразных веществ в равновесии через глубину превращения ξ :

$$\sum n_i = 0,2 - 2\xi + 2 - \xi + 2\xi = 2,2 - \xi$$

Найдем разность стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$\Delta\nu = 2 - 3 = -1$$

Подставим K_n , $\sum n_i$ и $\Delta\nu$ в уравнение, связывающее термодинамическую константу $K_{\tilde{p}}$ с практической константой K_n

$$K_{\tilde{p}} = K_n \left(\frac{\tilde{p}_\Sigma}{\sum n_{i,j}} \right)^{\Delta\nu} = \frac{\prod (n_{0,j} + \xi \nu_j)^{\nu_j}}{\prod (n_{0,i} - \xi \nu_i)^{\nu_i}} \left(\frac{\tilde{p}_\Sigma}{\sum n_{0,i,j} + \xi \Delta\nu} \right)^{\Delta\nu} =$$

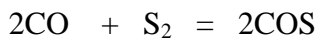
$$= \frac{(2\xi)^2}{(0,2 - 2\xi)^2 (2 - \xi)} \left(\frac{\tilde{p}_\Sigma}{2,2 - \xi} \right)^{-1} = \frac{(2\xi)^2 (2,2 - \xi)}{(0,2 - 2\xi)^2 (2 - \xi)}$$

Полученное кубическое уравнение

$$K_{\tilde{p}} = \frac{(2\xi)^2 (2,2 - \xi)}{(0,2 - 2\xi)^2 (2 - \xi)}$$

решаем приближенно и получаем при $K_{\tilde{p}} = 3,56 \cdot 10^{11}$ $\xi = 0,0999997$.

Пример: Определим степень превращения исходных веществ в реакции



при условиях предыдущих примеров.

Решение:

Степень превращения β_i – это отношение количества прореагировавшего вещества к его начальному количеству:

$$\beta_i = \frac{|\Delta n_i|}{n_i^0} = \frac{\nu_i \xi}{n_i^0} \quad (1.46)$$

При условии примера, в котором исходные вещества взяты в стехиометрических количествах, с $\xi = 0,9998$:

$$\beta_{\text{CO}} = \frac{2\xi}{2} = \xi = 0,9998 = 99,98 \%$$

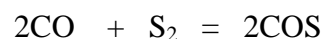
$$\beta_{\text{S}_2} = \frac{\xi}{1} = \xi = 0,9998 = 99,98 \%$$

При условии примера, в котором исходный состав содержал 0,2 моля CO и 2 моля газообразной серы, с $\xi = 0,0999997$

$$\beta_{\text{CO}} = \frac{2\xi}{0,2} = \frac{0,0999997}{0,2} = 0,999997 = 99,9997 \%$$

$$\beta_{\text{S}_2} = \frac{\xi}{2} = \frac{0,0999997}{2} \approx 0,05 = 5,00 \%$$

Пример: Определим состав равновесной смеси в % (мол.) для реакции



при условиях предыдущих примеров.

Решение:

Мольная доля вещества в смеси равна:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (1.47)$$

или в % (мол):

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100$$

При условии примера, в котором исходные вещества взяты в стехиометрических количествах, с $\xi = 0,9998$

$$x_{\text{CO}} = \frac{2 - 2\xi}{3 - \xi} \cdot 100 = \frac{0,0003554}{2,000178} \cdot 100 = 0,018\% \text{ (мол.)}$$

$$x_{\text{S}_2} = \frac{1 - \xi}{3 - \xi} \cdot 100 = \frac{0,000178}{2,000178} \cdot 100 = 0,009\% \text{ (мол.)}$$

$$x_{\text{COS}} = \frac{2\xi}{3 - \xi} \cdot 100 = \frac{1,9996446}{2,000178} \cdot 100 = 99,973\% \text{ (мол.)}$$

При условии примера, в котором исходный состав содержал 0,2 моля CO и 2 моля газообразной серы, с $\xi = 0,0999997$

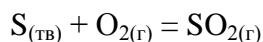
$$x_{\text{CO}} = \frac{0,2 - 2\xi}{2,2 - \xi} \cdot 100 = \frac{0,00000067}{2,100000335} \cdot 100 = 0,000032\% \text{ (мол.)}$$

$$x_{\text{S}_2} = \frac{2 - \xi}{2,2 - \xi} \cdot 100 = \frac{1,900000335}{2,100000335} \cdot 100 = 90,476\% \text{ (мол.)}$$

$$x_{\text{COS}} = \frac{2\xi}{2,2 - \xi} \cdot 100 = \frac{0,19999933}{2,100000335} \cdot 100 = 9,52\% \text{ (мол.)}$$

1.8 Константы равновесия гетерогенных реакций

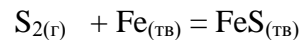
Гетерогенные реакции – это реакции, в которых реагирующие вещества находятся в разных фазах. В выражения для констант равновесия гетерогенных реакций входят концентрации (парциальные давления или количества вещества) только газообразных или растворенных веществ. Например, для реакции



константа равновесия, выраженная через приведенные давления

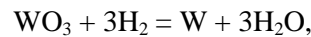
$$K_{\tilde{p}} = \frac{\tilde{p}_{\text{SO}_2}}{\tilde{p}_{\text{O}_2}}$$

Для реакции



$$K_{\tilde{p}} = \frac{1}{\tilde{p}_{\text{S}_2}}$$

Пример: Определим равновесные парциальные давления газообразных веществ при температуре 800 К и нормальном атмосферном давлении в реакции



если константа равновесия реакции при температуре 800 К и атмосферном давлении $K_{\tilde{p}} = 2,59 \cdot 10^{-2}$.

Решение:

Запишем выражение для константы равновесия химической реакции через приведенные парциальные давления газообразных веществ

$$K_{\tilde{p}} = \frac{\tilde{p}_{\text{H}_2\text{O}}^3}{\tilde{p}_{\text{H}_2}^3}$$

Так как в уравнении два неизвестных, запишем второе уравнение:

$$\tilde{p}_{\text{H}_2\text{O}} + \tilde{p}_{\text{H}_2} = \tilde{p}_{\Sigma} = 1$$

Решая систему уравнений получим:

$$K_{\tilde{p}} = \frac{\tilde{p}_{\text{H}_2\text{O}}^3}{(1 - \tilde{p}_{\text{H}_2\text{O}})^3}$$

или

$$K_{\tilde{p}}^{\frac{1}{3}} = \frac{\tilde{p}_{\text{H}_2\text{O}}}{(1 - \tilde{p}_{\text{H}_2\text{O}})}$$

Откуда

$$\tilde{p}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_{\tilde{p}}^{\frac{1}{3}}}{1 + K_{\tilde{p}}^{\frac{1}{3}}} = \frac{0,0259^{\frac{1}{3}}}{1 + 0,0259^{\frac{1}{3}}} = 0,228$$

$$\tilde{p}_{\text{H}_2} = 1 - \tilde{p}_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0,228 = 0,772$$

Парциальные давления газообразных веществ при нормальном атмосферном давлении равны:

$$p_{\text{H}_2} = \tilde{p}_{\text{H}_2} \cdot p_0 = 0,772 \text{ атм} = 0,782 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \tilde{p}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_0 = 0,228 \text{ атм} = 0,231 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

1.9 Многовариантное задание №1 «Расчет степени превращения, равновесного состава и выхода продукта химической реакции и выбор оптимальных условий проведения процесса»

Для выполнения этого задания предлагается следующий алгоритм:

1. На основании значений теплот образования веществ $\Delta H_{f,298}^0$ из «Краткого справочника физико-химических величин» [2] определите изобарный тепловой эффект химической реакции A (таблица 1.1) $Q_P = \Delta_r H_{298}^0$ (в кДж) при условии, что все вещества, участвующие в реакции, находятся в идеальном газообразном состоянии.

2. Определите изменение числа молей газообразных веществ реакции A при 298 К и стандартном давлении.

3. Рассчитайте работу (в кДж), совершаемую в реакции A против внешнего давления при $p = \text{const}$ и $T = 298 \text{ К}$.

4. Определите изохорный тепловой эффект химической реакции A $Q_V = \Delta_r U_{298}^0$ при условии, что все вещества, участвующие в реакции, находятся в идеальном газообразном состоянии.

5. На основании данных из справочника [2] определите изменение средней теплоемкости в системе в результате реакции A $\Delta_r \bar{C}_{P,298-T}^0$ (в Дж/К). Температуру T для своего варианта возьмите из таблицы 1.1.

6. Определите тепловой эффект реакции A при температуре T и стандартном давлении $\Delta_r H_T^0$ (в кДж), используя найденные ранее значения $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r \bar{C}_{P,298-T}^0$.

7. Установите, как будет меняться тепловой эффект химической реакции A при повышении температуры. Ответ аргументируйте, используя соответствующие уравнения химической термодинамики.

8. Определите изменение энтропии системы (в Дж/К) в результате химической реакции A (таблица 1.1), протекающей между веществами в идеальном газообразном состоянии при стандартном давлении и температуре 298 К. Значения стандартной энтропии для веществ возьмите из справочника [2].

9. Рассчитайте изменение энтропии $\Delta_r S_T^0$ (в Дж/К) в результате реакции A при температуре T и стандартном давлении, используя рассчитанные в п. 1.8. значения изменения энтропии при температуре 298 К и $\Delta_r \bar{C}_{P,298-T}^0$.

10. Определите изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ (Дж) для химической реакции A при температуре 298 К и при температуре T .

11. Рассчитайте термодинамическую константу равновесия K_a реакции A при температуре 298 К и температуре T .

12. Определите глубину превращения ξ в реакции A при температуре T и атмосферном давлении при условии, что исходные вещества взяты в стехиометрических количествах.

13. Определите глубину превращения ξ в реакции A при температуре T и атмосферном давлении при условии, что исходные вещества взяты в количествах, указанных в таблице 1.2.

14. Определите степень превращения исходных веществ при условиях 12 и 13.

15. Определите состав равновесной смеси в %(мол.) для химической реакции *A* при температуре *T* и атмосферном давлении при условиях 1.12 и 1.13.

16. Установите, как влияет повышение температуры на термодинамическую константу равновесия *K_a* и равновесный выход продуктов химической реакции *A*. Ответ аргументируйте, используя соответствующие уравнения химической термодинамики. Сопоставьте сделанные выводы с расчетными значениями констант равновесия.

17. Установите, как влияет повышение общего давления на равновесный выход продуктов химической реакции *A*. Ответ аргументируйте.

Таблица 1.1 – Варианты заданий

Вариант	Химическая реакция <i>A</i>	Температура <i>T</i> , К					
		Подвариант					
		1	2	3	4	5	6
1	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$	500	600	700	800	900	1000
2	$CCl_4 + 4H_2 = CH_4 + 4HCl$	700	800	500	1000	900	1000
3	$CH_4 + 2S_2 = CS_2 + 2H_2S$	600	900	1000	500	800	700
4	$H_2 + CCl_4 = HCl + CHCl_3$	1000	500	900	600	700	800
5	$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$	700	800	500	1000	600	900
6	$Cl_2 + CO = COCl_2$	500	600	700	800	900	1000
7	$CH_3I + HI = CH_4 + I_2$	1000	500	900	600	700	800
8	$CH_4 + Br_2 = CH_3Br + HBr$	800	700	600	900	1000	500
9	$F_2 + H_2O = 2HF + O$	800	700	600	900	1000	500
10	$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$	1000	500	900	600	700	800
11	$2HBr = H_2 + Br_2$	700	800	500	1000	600	900
12	$2HI = H_2 + I_2$	500	600	700	800	900	1000
13	$S_2 + 2O_2 = 2SO_2$	500	600	700	800	900	1000
14	$CH_3OH + H_2 = CH_4 + H_2O$	500	600	700	800	900	1000
15	$2H_2O = 2H_2 + O_2$	700	800	500	1000	600	900
16	$CH_2 \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} + H_2 = C_2H_5OH$	1000	500	900	600	700	800
17	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	500	600	700	800	900	1000
18	$3H_2 + CO_2 = CH_3OH + H_2O$	800	700	600	900	1000	500
19	$2N_2O = 2N_2 + O_2$	600	900	1000	500	800	700
20	$N_2 + O_2 = 2NO$	1000	500	900	600	700	800
21	$2H_2S = 2H_2 + S_2$	800	700	600	900	1000	500
22	$2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$	800	900	1000	500	800	700
23	$CO + 2H_2 = CH_3OH$	600	900	1000	500	800	700
24	$2NO + O_2 = 2NO_2$	700	800	500	1000	600	900
25	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$	600	900	1000	500	800	700
26	$2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2$	800	700	600	900	1000	500

Таблица 1.2 – Варианты заданий

Вариант	Начальное количество исходных веществ, моль	
1	N ₂ – 0,2	H ₂ – 2,0
2	CCl ₄ – 5,0	H ₂ – 10,0
3	CH ₄ – 0,02	S ₂ – 0,1
4	H ₂ – 0,05	CCl ₄ – 1,0
5	CO – 0,02	H ₂ – 1,0
6	Cl ₂ – 0,5	CO – 5,0
7	CH ₃ I – 0,3	HI – 3,0
8	CH ₄ – 0,2	Br ₂ – 2,0
9	F ₂ – 0,8	H ₂ O – 4,0
10	CH ₄ – 1,0	Cl ₂ – 10,0
11	HBr – 0,2	–
12	HI – 0,3	–
13	S ₂ – 0,2	O ₂ – 2,0
14	CH ₃ OH – 0,6	H ₂ – 6,0
15	H ₂ O – 0,1	–
16	CH ₃ CHO – 1,0	H ₂ – 10,0
17	CO – 0,3	H ₂ O – 3,0
18	H ₂ – 0,1	CO ₂ – 1,0
19	N ₂ O – 0,1	–
20	N ₂ – 1,0	O ₂ – 10,0
21	H ₂ S – 1,0	–
22	CH ₄ – 0,1	–
23	CO – 0,1	H ₂ – 10,0
24	NO – 1,0	O ₂ – 5,0
25	SO ₂ – 0,2	O ₂ – 1,0
26	CO – 0,1	H ₂ – 1,0

1.10 Многовариантное задание №2 «Расчет равновесных парциальных давлений гетерогенной химической реакции»

1. Определите константу равновесия K_a химической реакции B при температуре T с использованием средних изобарных теплоемкостей.
2. Запишите в общем виде выражение для константы равновесия химической реакции B через парциальные давления реагирующих веществ.
3. Определите парциальные давления газообразных веществ при температуре T и атмосферном давлении.
4. Оцените влияние изменения общего давления, температуры и разбавления реакционной смеси газом, не участвующим в химической реакции, на положение равновесия реакции и равновесный выход продукта.

Таблица 1.3 – Варианты заданий

Вар.	Химическая реакция <i>B</i>	Температура <i>T</i> , К					
		Подвариант					
		1	2	3	4	5	6
1	$\text{Fe} + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{CO}$	500	600	700	500	600	700
2	$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C}_{(\text{графит})} + \text{H}_2\text{O}$	500	600	700	800	900	1000
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$	500	600	700	500	600	700
4	$\text{C}_{(\text{графит})} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$	500	600	700	800	900	1000
5	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	500	600	700	500	600	700
6	$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	500	600	700	500	600	700
7	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	500	600	700	500	600	700
8	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	500	600	700	500	600	700
9	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Cr} + 3\text{CO}_2$	500	600	700	500	600	700
10	$2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2 = 2\text{ZnS} + 3\text{O}_2$	500	600	700	800	900	1000
11	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	500	600	700	500	600	700
12	$2\text{SnS}_{(\alpha)} + 3\text{O}_2 = 2\text{SnO} + 2\text{SO}_2$	500	600	700	500	600	700
13	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$	500	600	700	500	600	700
14	$2\text{PbO}_{(\text{желт.})} + 2\text{SO}_2 = 2\text{PbS} + 3\text{O}_2$	500	600	700	800	900	1000
15	$\text{MnO}_2 + 2\text{CO} = \text{Mn} + 2\text{CO}_2$	500	600	700	500	600	700
16	$3\text{MnO} + \text{CO}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO}$	500	600	700	800	900	1000
17	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	500	600	700	500	600	700
18	$\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	500	600	700	500	600	700
19	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{FeO} + \text{CO}_2$	500	600	700	500	600	700
20	$\text{CO}_2 = \text{C}_{(\text{графит})} + \text{O}_2$	500	600	700	800	900	1000
21	$2\text{C}_{(\text{графит})} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	500	600	700	500	600	700
22	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	500	600	700	500	600	700
23	$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C}_{(\text{графит})} + \text{H}_2\text{O}$	500	600	700	800	900	1000
24	$\text{PbS} + 2\text{O}_2 = \text{PbO}_2 + \text{SO}_2$	500	600	700	500	600	700
25	$\text{PbO}_2 + \text{CO} = \text{PbO}_{(\text{желт.})} + \text{CO}_2$	500	600	700	500	600	700
26	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{MnO} + \text{CO}_2$	500	600	700	800	900	1000

1.11 Контрольные вопросы

1. По изменению каких термодинамических функций рассчитывается тепловой эффект химической реакции, протекающей в изобарных или изохорных условиях?
2. Как формулируется закон Гесса?
3. Какие следствия из закона Гесса Вы знаете?
4. Что называется стандартной теплотой образования вещества?
5. Как рассчитывается тепловой эффект реакции с использованием теплот образования?
6. Как рассчитывается тепловой эффект реакции с использованием теплот сгорания?
7. Что называется стандартной теплотой сгорания вещества?
8. Что такое истинная и средняя молярная изобарная теплоемкость?
9. Как формулируется закон Кирхгофа в дифференциальной и интегральной форме?
10. Как зависит тепловой эффект химической реакции от температуры? Ответ подтвердите соответствующим уравнением.
11. Почему в справочниках приводятся абсолютные значения энтропии веществ, а абсолютные значения энтальпии – нет?
12. Какие критерии направления процессов в изолированных и закрытых системах Вы знаете?
13. Что является критерием равновесия в закрытых системах?
14. Что такое термодинамические и практические константы равновесия химических реакций? Приведите примеры.
15. С помощью какого уравнения рассчитываются термодинамические константы равновесия?
16. Что такое химическая переменная (глубина превращения в химической реакции)? Как эта величина используется для расчета равновесного состава в химическом процессе?
17. Что такое степень превращения исходных веществ в химической реакции?
18. Как влияет температура на равновесный выход продукта химической реакции? Ответ подтвердите соответствующим уравнением.
19. Как влияет давление на равновесный выход продукта химической реакции? Ответ подтвердите соответствующим уравнением.
20. В чем особенность расчета равновесного состава газовой смеси в гетерогенной реакции?

2 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Основными понятиями в теории фазовых равновесий являются: система, фаза, компоненты, термодинамические степени свободы, вариантность системы.

Фаза – совокупность однородных частей системы, отделенная от других частей системы границей (поверхностью) раздела и имеющая в каждой точке одинаковые химические и физические свойства. Фаза характеризуется уравнением состояния.

Гомогенная система – однородная система, состоящая из одной фазы.

Гетерогенная система – неоднородная система, состоящая из нескольких фаз.

Составляющие вещества – вещества, которые могут быть выделены из системы и вне нее могут устойчиво существовать.

Компоненты системы – составляющие вещества, наименьшее число которых достаточно для образования системы.

Если в системе не происходит химических взаимодействий, то число компонентов равно числу составляющих веществ. А если в системе происходит химическое взаимодействие, то число компонентов меньше числа составляющих веществ на число уравнений, связывающих концентрации этих веществ.

Термодинамические степени свободы – число параметров, определяющих состояние системы, которые можно менять произвольно и независимо друг от друга, не вызывая при этом изменения числа и природы фаз в системе. В качестве таких параметров, как правило, выбирают давление, температуру и концентрации.

Вариантность системы – число термодинамических степеней свободы.

Условием равновесия в системе в изобарно-изотермических условиях (при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$) является выполнение следующих равенств:

$$\Delta G = 0$$

или

$$\sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i) = 0, \quad (2.1)$$

где k – число компонентов в системе.

Если в равновесии находятся две фазы

$$\text{Фаза (1)} \overset{-\Delta n_i}{\rightleftharpoons} \text{Фаза (2)},$$

то

$$-\Delta n_i \mu_i^1 + \Delta n_i \mu_i^2 = 0, \quad (2.2)$$

откуда

$$\mu_i^1 = \mu_i^2, \quad (2.3)$$

В многофазной гетерогенной системе условием равновесного существования фаз является равенство химических потенциалов для каждого i -го компонента во всех фазах:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 = \dots = \mu_i^f, \quad (2.4)$$

где f – число фаз в системе.

Правило фаз Гиббса, которое называют также основным законом фазовых равновесий, устанавливает связь между числом компонентов k , числом фаз f и числом термодинамических степеней свободы (вариантностью) s и выражается уравнением:

$$s = k - f + n, \quad (2.5)$$

где n – число параметров (температура и давление), определяющих состояние системы.

Если, кроме концентраций, параметрами, определяющими состояние системы, являются только давление и температура, то $n = 2$. В частных случаях, когда один из параметров поддерживается неизменным, например, давление (в изобарных условиях) или температура (в изотермических условиях), $n = 1$. В изобарно-изотермических условиях (когда $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$) $n = 0$.

Если в равновесной системе число термодинамических степеней свободы $s = 2$, то она называется бивариантной. Это означает, что произвольным образом и независимо друг от друга, не вызывая изменения фазового состава системы можно менять два параметра состояния. Когда $s = 1$, система называется моновариантной и произвольным образом можно изменять только один параметр. При $s = 0$ ни один из параметров состояния не может изменяться, не вызывая изменения фазового состава. В этом случае систему называют невариантной или безвариантной.

2.1 Однокомпонентные системы

В зависимости от условий в однокомпонентной системе – индивидуальном веществе – могут сосуществовать одна, две или три устойчивые фазы. Например, при определенных условиях в воде могут находиться в равновесии жидкая вода и газообразная вода (водяной пар) или лед, жидкая вода и пары воды. В однокомпонентной системе, состояние которой определяется двумя параметрами – давлением и температурой – число фаз в равновесии не может быть больше 3. Покажем это с помощью правила фаз Гиббса при $k = 1$:

$$s = k - f + 2 = 1 - f + 2 = 3 - f,$$

Откуда

$$f = 3 - s$$

Максимальное число фаз получим при $s = 0$, следовательно, в однокомпонентной системе

$$f_{\max} = 3 - s = 3 - 0 = 3$$

Фазовые равновесия в однокомпонентной системе описываются уравнением Клаузиуса, которое в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{T\Delta_{trs}V} \quad (2.6)$$

Оно связывает производную давления насыщенного пара вещества по температуре $\frac{dp}{dT}$ с теплотой перехода одного моля вещества из одной фазы в другую $\Delta_{trs}H$ (*trs* – сокращение от английского слова *transition* – переход, превращение) и изменением молярного объема при фазовом переходе $\Delta_{trs}V$ при температуре фазового превращения. Насыщенным называется пар, находящийся в равновесии с жидкостью или твердой фазой.

Уравнение Клапейрона (2.6) является универсальным уравнением, применимым к любому двухфазному равновесию. Рассмотрим применение уравнения Клапейрона к различным фазовым переходам, имеющим практическое значение.

Плавление – это переход вещества из твердого состояния в жидкое. В этом случае уравнение Клапейрона используют для анализа влияния давления на температуру плавления, поэтому его записывают в виде:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{fus} \Delta_{fus} V}{\Delta_{fus} H} \quad (2.7)$$

где T_{fus} – температура плавления вещества (*fus* – сокращение от английского слова *fusion* – плавление), $\Delta_{fus}H$ – теплота плавления одного моля вещества, $\Delta_{fus}V$ – изменение молярного объема вещества при фазовом переходе из твердого состояния в жидкое.

Характер изменения температуры плавления от давления определяется знаком производной $\frac{dT}{dP}$. Так как $T > 0$ и $\Delta_{fus}H > 0$, то знак производной определяется знаком $\Delta_{fus}V$. Для

большинства веществ объем при плавлении увеличивается $\Delta_{fus}V > 0$ и, следовательно, $\frac{dT}{dP} > 0$. Поэтому для большинства веществ с ростом давления температура плавления увеличивается.

Однако, имеется небольшое число веществ (вода, висмут, галлий), для которых наблюдается иная (аномальная) зависимость температуры плавления от давления. У этих веществ при плавлении происходит уменьшение объема, а при кристаллизации – увеличение. Всем хорошо известно, что при замерзании воды ее объем увеличивается настолько, что в замкнутой системе происходит разрыв даже стальных и чугунных труб. Для этих веществ $\Delta_{fus}V < 0$ и, следовательно, $\frac{dT}{dP} < 0$. Поэтому для воды, висмута, галлия с ростом давления температура плавления уменьшается

Испарение – это процесс перехода из жидкого состояния в газообразное. Газ, полученный испарением жидкости, называют паром. Изменение молярного объема при испарении представляет собой разность между объемом 1 моля вещества в газообразном (V_g) и в жидком состоянии (V_l):

$$\Delta_{vap}V = V_g - V_l,$$

здесь *vap* – сокращение от английского слова *vaporization* – испарение.

В одинаковых условиях молярный объем любого вещества в газообразном состоянии во много раз больше, чем объем 1 моля в жидком виде. Например, объем 1 моля воды в газообразном состоянии при температуре кипения (373 К) и стандартном давлении (101,325 кПа) составляет 30,6 л, как легко рассчитать из уравнения Менделеева-Клапейрона (1.1).

В жидком же состоянии при этих условиях 1 моль воды занимает объем 18,8 см³. Поэтому можно считать, что

$$\Delta_{vap}V = V_g - V_l \approx V_g$$

Выразив молярный объем газообразного вещества из уравнения Менделеева-Клапейрона (1.1) и поставив его в уравнение Клапейрона, приходим к уравнению Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2} \quad (2.8)$$

или в интегральной форме

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT} + \text{const} \quad (2.9)$$

при условии, что теплота испарения не зависит от температуры.

Данное уравнение можно представить в виде

$$\ln p = A - \frac{B}{T}, \quad (2.10)$$

где коэффициент A равен константе интегрирования ($A = \text{const}$), а $B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R}$.

Из уравнения 2.10 видно, что график зависимости $\ln p = f(1/T)$ представляет собой прямую линию, из углового коэффициента которой можно найти теплоту испарения (рисунок 2.1):

$$\frac{\Delta \ln p}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)} = -B, \quad \text{а} \quad \Delta_{\text{vap}} H = B \cdot R$$

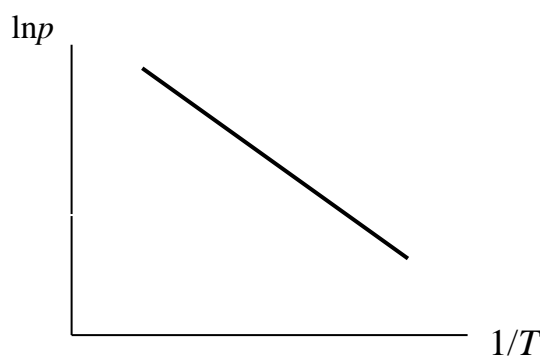


Рисунок 2.1 – Зависимость логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры

Пример: Определим теплоту испарения этанола, если его температура кипения при давлении 13,33 кПа составляет 34,9°C, а при давлении 101,325 кПа равна 78,4°C.

Решение: Температура кипения – это температура, при которой давление насыщенного пара вещества достигает внешнего давления. При этом испарение с поверхности жидкости уже невозможно, и газообразная фаза образуется внутри жидкости. Так возникают пузыри, характерные для кипения. Таким образом, при кипении давление насыщенного пара вещества равно внешнему давлению. Составим систему уравнений на основе уравнения Клапейрона-Клаузиуса для процесса испарения (2.10):

$$\ln p_1 = A - \frac{B}{T_1}$$

$$\ln p_2 = A - \frac{B}{T_2}$$

Решив систему уравнений, получим

$$B = \frac{T_1 T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1} = \frac{307,9 \cdot 351,4 \cdot \ln \frac{101,32}{13,33}}{351,4 - 307,9} = 5049 \text{ K}$$

Теплоту испарения этанола найдем как

$$\Delta_{\text{vap}} H = BR = 5049 \cdot 8,314 = 41958,44 \text{ Дж/моль} = 41,96 \text{ кДж/моль}$$

Пример: Найдем, какое атмосферное давление на вершине горы, где вода кипит при 95°C. Теплота испарения воды по справочным данным составляет 40,66 кДж/моль.

Решение: Известно, что при нормальном атмосферном давлении, равном 760 мм ртутного столба, температура кипения воды 100 °С. Из системы уравнений

$$\ln p_1 = A - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1}$$

$$\ln p_2 = A - \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT_2}$$

находим

$$\ln p_2 = \ln p_1 + \frac{\Delta_{\text{vap}} H \cdot T_2 - T_1}{RT_1 T_2} = \ln 760 + \frac{40660 \cdot 368 - 373}{8,314 \cdot 373 \cdot 368} = 6,45,$$

откуда $p_2 = 633 \text{ мм.рт.ст.}$

Если известна зависимость давления насыщенного пара вещества от температуры, то для более точного решения нужно найти коэффициенты A и B уравнения Клайперона-Клаузиуса методом наименьших квадратов. Зная численные значения этих коэффициентов, можно найти температуру кипения при любом давлении, также давление, при котором вещество закипит при определенной температуре, и молярную теплоту испарения.

Для процесса возгонки – перехода из твердого состояния в газообразное – интегральная форма уравнения Клапейрона-Клаузиуса имеет аналогичный вид:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{sub}} H}{RT} + \text{const}, \quad (2.11)$$

так как молярный объем любого вещества в твердом состоянии много меньше молярного объема вещества в газообразном состоянии и выполняется соотношение

$$\Delta_{\text{sub}} V = V_g - V_s \approx V_g.$$

Здесь $\Delta_{\text{sub}} H$ – теплота возгонки, а $\Delta_{\text{sub}} V$ – изменение объема при возгонке 1 моля вещества (sub – сокращение от английского слова *sublimation* – сублимация, возгонка).

Зависимости давления насыщенного пара от температуры для различных фазовых превращений в равновесных условиях, вытекающие из уравнения Клапейрона-Клаузиуса, могут быть представлены в виде диаграммы состояния однокомпонентной системы.

На рисунке 2.2 в качестве примера приведена диаграмма состояния воды.

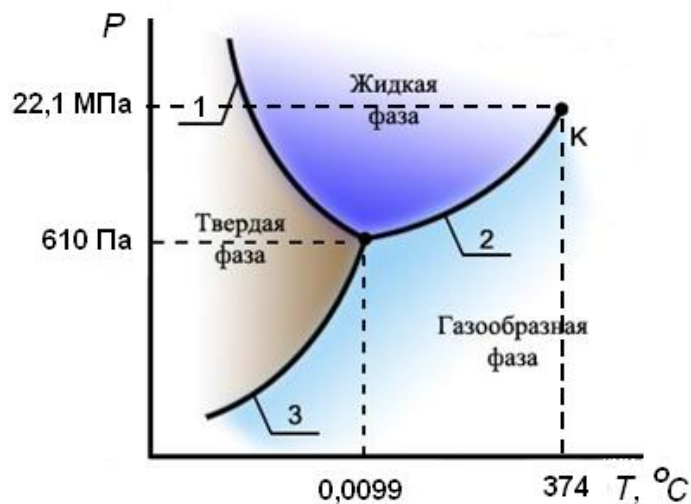


Рисунок 2.2 – Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений (приведена схематично без соблюдения масштаба)

На диаграмме видны:

- три области давлений и температур, при которых устойчиво существуют твердая (лед), жидкая и газообразная фазы;
- три линии, разделяющие эти области и отвечающие равновесному сосуществованию твердой и жидкой фаз (линия 1), твердой и газообразной фаз (3), жидкой и газообразной фаз(2);
- точка, в которой сходятся три линии, что соответствует равновесному сосуществованию трех фаз – твердой, жидкой и газообразной – так называемая, тройная точка.

Рассчитаем число степеней свободы в состоянии, которому соответствует тройная точка:

$$s = k - f + 2 = 1 - 3 + 2 = 0,$$

т.е. система невариантна. Это означает, что существуют только одно определенное значение температуры (0,0099°C) и одно определенное значение давления насыщенного пара воды (610 Па), при которых сосуществуют три фазы. Изменение хотя бы одного из параметров – температуры или давления – приводит к изменению числа фаз в системе. Так как сосуществованию трех фаз соответствует строго определенная температура, тройную точку воды используют для создания эталона температуры. Первичный государственный эталон температуры хранится в Санкт-Петербурге во Всероссийском научно-исследовательском институте метрологии им. Д. И. Менделеева.

В любой точке, лежащей на линиях, соответствующих равновесию между двумя фазами, число степеней свободы равно:

$$s = k - f + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

Это означает, что, сохраняя двухфазное равновесие, независимо можно менять только один параметр – или давление, или температуру. Второй параметр будет изменяться в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса.

2.1.1 Многовариантное задание №3 «Анализ фазового равновесия жидкость – пар в однокомпонентной системе»

1. Для вещества A , заданного в таблице 2.1, используя данные справочника [2] по зависимости температуры кипения веществ от давления, постройте кривую испарения в координатах $p = f(T)$ и $\ln p = f(1/T)$.

2. Определите коэффициенты уравнения $\ln p = A - \frac{B}{T}$.

3. Вычислите теплоту испарения $\Delta_{vap}H$ для вещества A (кДж /моль), используя коэффициент B , найденный в п. 2.

4. Вычислите температуру кипения при $p = 1,0132 \cdot 10^5$ Па. Сопоставьте ее с табличным значением.

5. Вычислите давление насыщенного пара при температуре t_x , указанной в задании (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Варианты заданий

Вариант	Вещество A	Температура, t_x , °C					
		Подвариант					
		1	2	3	4	5	6
1	$C_2HCl_3O_2$ трихлоруксусная кислота	130	190	180	140	150	160
2	$C_2H_2Cl_2O_2$ дихлоруксусная кислота	190	185	180	130	140	170
3	$C_2H_3ClO_2$ хлоруксусная кислота	180	160	120	140	150	170
4	C_2H_3N ацетонитрил	30	18	20	40	50	70
5	$C_2H_4O_2$ уксусная кислота	60	75	115	57	70	100
6	$C_2H_4Cl_2$ 1,2-дихлорэтан	20	45	30	50	60	70
7	C_2H_6O этанол	65	28	30	40	50	70
8	$C_2H_6O_2$ этиленгликоль	140	175	150	160	180	190
9	C_3H_6O ацетон	-1,5	0	10	30	45	50
10	$C_3H_6O_2$ метилацетат	0	10	56	20	30	47
11	$C_3H_6O_2$ пропионовая кислота	95	68	50	60	75	87
12	C_3H_8O пропанол	78	85	115	140	120	70
13	$C_4H_8O_2$ масляная кислота	117	128	98	100	130	150
14	$C_4H_8O_2$ 1,4-диоксан	80	100	40	50	70	90
15	$C_4H_8O_2$ этилацетат	60	55	20	35	47	70
16	$C_4H_{10}O$ диэтиловый эфир	33	-20	-10	0	15	20
17	$C_4H_{10}O$ бутанол	85	107	65	75	90	110
18	C_5H_5N пиридин	60	70	90	50	80	110
19	$C_5H_{12}O$ амиловый спирт	135	96	107	80	110	130
20	C_6H_5Br бромбензол	80	135	96	147	100	140
21	C_6H_5Cl хлорбензол	123	55	60	75	80	120
22	C_6H_5I иодбензол	170	180	110	120	150	175
23	$C_6H_5NO_3$ нитробензол	198	205	126	130	150	190
24	C_6H_6 бензол	18	20	30	50	55	75
25	C_7H_8 толуол	50	75	45	55	60	95
26	C_7H_{16} гептан	31	95	70	80	40	60

2.2 Двухкомпонентные системы

2.2.1 Идеальные и неидеальные растворы

Раствором называют гомогенную систему переменного состава, состоящую как минимум из двух компонентов. Различают газообразные, жидкие и твердые растворы. Растворы бывают с неограниченной и ограниченной растворимостью компонентов друг в друге.

При описании жидких растворов различают растворитель и растворенное вещество. Растворителем считают то вещество, которое в чистом виде находится в том же агрегатном состоянии, что и раствор. Если в чистом виде компоненты и раствор находятся в одинаковом агрегатном состоянии, то растворителем считают то вещество, которого больше. Обычно свойства растворителя обозначают подстрочным индексом «1», а растворенного вещества - индексом «2».

По характеру взаимодействия компонентов раствора различают идеальные и неидеальные растворы.

В *идеальных растворах*, состоящих из двух неограниченно растворимых друг в друге компонентов A и B , энергия взаимодействия двух различных частиц (E_{A-B}) такая же, как и двух одинаковых (E_{A-A} и E_{B-B}):

$$E_{A-B} = \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}). \quad (2.12)$$

Образование идеальных растворов происходит атермически (без теплового эффекта, теплота смешения $\Delta_{mix}H = 0$) и без изменения объема ($\Delta_{mix}V = 0$). Изменение энтропии при образовании идеальных растворов такое же, как при смешении идеальных газов:

$$\Delta_{mix}S = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \quad (2.13)$$

Идеальные жидкие растворы описываются *законом Рауля*:

$$p_i = p_{0,i} \cdot x_i, \quad (2.14)$$

где p_i - парциальное давление насыщенного пара i -го компонента над раствором;
 $p_{0,i}$ - давление насыщенного пара над чистым жидким i -м компонентом;
 x_i - молярная доля i -го компонента в растворе.

Для идеальных растворов закон Рауля выполняется для всех компонентов при всех температурах и концентрациях.

Химический потенциал компонента идеального раствора:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln x_i. \quad (2.15)$$

Идеальные растворы образуются из веществ, очень близких по своим свойствам (изотопы, оптические изомеры, гомологи).

В большинстве случаев при смешении жидких компонентов образуются *неидеальные* растворы. Большинство реальных растворов являются неидеальными. В таких растворах энергия взаимодействия разнородных частиц отличается от энергии взаимодействия одинаковых частиц:

$$E_{A-B} \neq \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}). \quad (2.16)$$

Образование неидеальных растворов сопровождается тепловым эффектом ($\Delta_{mix}H \neq 0$) и/или изменением объема ($\Delta_{mix}V \neq 0$). Изменение энтропии при смешении компонентов неидеальных растворов отличается от энтропии смешения идеальных газов (2.13).

Для неидеальных растворов уравнение Рауля неприменимо ($p_i \neq p_{0,i} \cdot x_i$). (Оно может быть применимо только по отношению к растворителю в очень разбавленных реальных растворах).

Различают неидеальные растворы с положительными и отрицательными отклонениями от идеальности (от закона Рауля). При **положительных отклонениях** от идеальности энергия взаимодействия разнородных частиц в растворе *меньше* энергии взаимодействия одинаковых частиц:

$$E_{A-B} < \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}). \quad (2.17)$$

Такие растворы образуются, как правило, с поглощением тепла ($\Delta_{mix}H > 0$) и с увеличением объема ($\Delta_{mix}V > 0$).

Для систем с положительными отклонениями от закона Рауля общее давление насыщенного пара над неидеальным раствором больше, чем над идеальным раствором $p > p^{ид}$. Силы межчастичного взаимодействия между молекулами в растворе меньше, чем между молекулами чистых компонентов, и, следовательно, перевод компонентов такого раствора в пар требует меньших затрат энергии, чем перевод в пар компонентов идеального раствора.

При **отрицательных отклонениях** от закона Рауля энергия взаимодействия разнородных частиц в растворе *больше* энергии взаимодействия одинаковых частиц:

$$E_{A-B} > \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}). \quad (2.18)$$

Образование такого раствора сопровождается выделением тепла ($\Delta_{mix}H < 0$) и уменьшением объема ($\Delta_{mix}V < 0$).

Для систем с отрицательными отклонениями от закона Рауля общее давление насыщенного пара над неидеальным раствором меньше, чем над идеальным раствором $p < p^{ид}$. Силы межчастичного взаимодействия между молекулами в растворе больше, чем между молекулами чистых компонентов, и, следовательно, перевод компонентов такого раствора в пар требует больших затрат энергии, чем перевод в пар компонентов идеального раствора.

Для описания свойств неидеальных растворов вводят понятие **активности** i -го компонента в растворе a_i .

Активность компонента в растворе – это величина, прямо пропорциональная концентрации, которая используется вместо концентрации в уравнениях, выведенных для идеальных растворов, так чтобы эти уравнения выполнялись и для неидеальных растворов. Т.е.

$$a_i = \gamma_{x,i} \cdot x_i, \quad (2.19)$$

где $\gamma_{x,i}$ - коэффициент активности.

Коэффициент активности характеризует отклонение свойств компонента неидеального раствора от свойств компонента идеального раствора. Коэффициент активности зависит от концентрации компонента в растворе.

Значение и обозначение коэффициента активности зависит от того, в каких единицах выражается концентрация компонента. Если концентрация выражена в мольных долях, то коэффициент активности обозначается $\gamma_{x,i}$. Для молярной концентрации соответствующий коэффициент активности обозначается $\gamma_{C,i}$. Для моляльной концентрации коэффициент активности обозначается $\gamma_{m,i}$ или γ_i .

Химический потенциал компонента неидеального раствора выражается уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i \quad (2.20)$$

Для неидеального раствора используется уравнение, аналогичное закону Рауля:

$$p_i = p_{0,i} \cdot a_i \quad (2.21)$$

где p_i – давление насыщенного пара i -го компонента над неидеальным раствором (экспериментально определенное давление).

Пример: Вычислим по закону Рауля давление водяного пара над водным раствором $C_{12}H_{22}O_{11}$ ($m = 1,101$ моль/кг H_2O) при $75^\circ C$. Давление насыщенного водяного пара над чистой водой при $75^\circ C$ $p_{0,1} = 38,548$ кПа. Рассчитаем активность и коэффициент активности воды, если экспериментально измеренное давление водяного пара над раствором $p = 37,954$ кПа.

Решение:

Мольная доля воды x_1 в растворе определяется как:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

где n_1, n_2 – количества молей растворителя и растворенного вещества, соответственно.

Поскольку моляльность раствора – это количество молей растворенного вещества в 1000 граммах растворителя, запишем $n_2 = 1,101$ моль. Количество молей воды, находящихся в 1000 г, рассчитаем:

$$n_1 = \frac{1000}{M_{H_2O}} = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль.}$$

Отсюда

$$x_1 = \frac{55,56}{55,56 + 1,101} = 0,9806$$

Давление водяного пара над водным раствором $C_{12}H_{22}O_{11}$ рассчитаем по закону Рауля (2.14):

$$p_1^{ид} = 38,548 \cdot 0,9806 = 37,800 \text{ кПа.}$$

Можно видеть, что $p_1^{эксн} > p_1^{ид}$. Следовательно, наблюдается положительное отклонение от закона Рауля.

Рассчитаем активность воды из уравнения (2.21):

$$a_1 = p_1^{эксн} / p_{0,1} = 37,954 / 38,548 = 0,9846$$

Найдем коэффициент активности воды по уравнению (2.19):

$$\gamma_{x,1} = \frac{0,9846}{0,9806} = 1,004.$$

Для разбавленного водного раствора $C_{12}H_{22}O_{11}$ наблюдаются незначительные положительные отклонения от идеальности.

Жидкие растворы обладают некоторыми свойствами, не зависящими от природы растворенного вещества, а определяющимися только числом частиц растворенного вещества в растворе. Такие свойства называются **коллигативными**. К таким свойствам относятся понижение температуры замерзания (или плавления) и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем и осмотическое давление. Для идеальных растворов справедливы уравнения:

$$\Delta T_{fus} = K m, \quad (2.22)$$

$$\Delta T_{vap} = E m, \quad (2.23)$$

$$\pi = R T c, \quad (2.24)$$

где ΔT_{fus} – понижение температуры замерзания (плавления) раствора по сравнению с температурой замерзания (плавления) растворителя;

K – криоскопическая постоянная, зависящая только от свойств растворителя;

m – моляльность раствора, моль/кг растворителя;

ΔT_{vap} – повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения растворителя;

E – эбулиоскопическая постоянная, зависящая только от свойств растворителя;

π – осмотическое давление, Па;

c – молярная концентрация, моль/м³.

При диссоциации или ассоциации растворенного вещества число частиц в растворе изменяется. Это изменение можно учесть, введя в уравнения изотонический коэффициент Вант-Гоффа i . Тогда уравнения (2.22) – (2.24) запишутся в виде

$$\pi = i R T c, \quad (2.25)$$

$$\Delta T_{fus} = i K m, \quad (2.26)$$

$$\Delta T_{vap} = i E m, \quad (2.27)$$

Изотонический коэффициент Вант-Гоффа показывает, во сколько раз изменяется число частиц в растворе вследствие диссоциации или ассоциации молекул. В разбавленных растворах сильных электролитов величина этого коэффициента приближается к небольшим целочисленным значениям. Так, осмотическое давление (π) разбавленного раствора хлорида натрия с концентрацией c равно $2RTc$ (т.е. $i=2$). Это легко объяснялось тем, что концентрация частиц в растворе вдвое превышает величину концентрации, которая была рассчитана исходя из навески соли NaCl, растворенной в определенном объеме. Небольшие отклонения от целочисленных значений связывали с экспериментальными ошибками. Теперь в этом усматривают влияние коэффициентов активности.

Для слабых электролитов получили дробные значения i , зависящие от общей концентрации электролита. Используя теорию электролитической диссоциации Аррениуса можно установить связь между изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа и степенью диссоциации α :

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1} . \quad (2.28)$$

Определяя экспериментально осмотическое давление или понижение температуры замерзания раствора, можно вычислить коэффициент Вант-Гоффа i , а затем определить степень диссоциации α и рассчитать практическую константу диссоциации K_c для слабого электролита. Величину K_c также можно определить, используя кондуктометрический и потенциометрический методы. Рассчитанные разными методами K_c хорошо согласуются друг с другом, что служит убедительным доказательством справедливости электролитической теории Аррениуса для слабых электролитов.

Для сильных электролитов в разбавленных растворах степень диссоциации $\alpha \approx 1$, т.е. число частиц должно увеличиться в ν раз. Однако в действительности коэффициент Вант-Гоффа всегда меньше ν , так как ионы в растворе связаны силами электростатического взаимодействия и не могут проявлять себя как вполне свободные частицы. Чем больше силы межмолекулярного взаимодействия, тем больше отклоняется данный реальный раствор от идеального раствора и тем меньше i .

Пример: Определим, подчиняется ли идеальным законам раствор $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ следующего состава: 0,944 г CaCl_2 , 150 г H_2O . Экспериментально определенное понижение температуры замерзания $\Delta T^{\text{эксп}} = 0,272$ градуса.

Решение:

Рассчитаем моляльность раствора:

$$m = \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1} = \frac{0,944 \cdot 1000}{(40,08 + 35,5 \cdot 2) \cdot 150} = 0,0567 \frac{\text{моль}}{\text{кг}} \text{H}_2\text{O} .$$

Найдем понижение температуры замерзания раствора, считая раствор идеальным, воспользовавшись справочными данными о криоскопической постоянной воды [2]:

$$\Delta T_{fus} = Km = 1,86 \cdot 0,0567 = 0,106 .$$

Сравнение рассчитанной величины ΔT_{fus} с экспериментальным значением $\Delta T^{\text{эксп}}$ показывает, что данный раствор не является идеальным. В результате диссоциации молекул CaCl_2 число частиц увеличивается.

$$i = \frac{\Delta T^{\text{эксп}}}{Km} = \frac{0,272}{0,106} = 2,566 .$$

2.2.1.1 Многовариантное задание №4 «Определение активности и коэффициента активности растворителя в растворе»

1. Вычислите по закону Рауля давление насыщенного пара растворителя над раствором указанной концентрации (таблица 2.2).
2. Сравните с экспериментальным давлением $p^{\text{эксп}}$ (таблица 2.2).
3. Объясните полученный результат.
4. Рассчитайте активность растворителя.
5. Рассчитайте коэффициент активности растворителя.

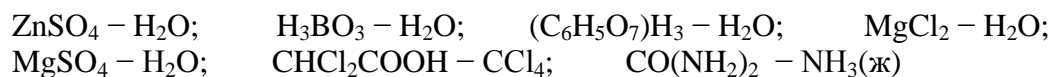
Таблица 2.2 – Варианты заданий

Вар.	Состав раствора	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{0,1}, \text{кПа}$	Подвариант											
				1		2		3		4		5		6	
				$m,$ моль/кг H_2O	$p^{\text{эксп.}},$ кПа	$m,$ моль/кг H_2O	$p^{\text{эксп.}},$ кПа	$m,$ моль/кг H_2O	$p^{\text{эксп.}},$ кПа	$m,$ моль/кг H_2O	$p^{\text{эксп.}},$ кПа	$m,$ моль/кг H_2O	$p^{\text{эксп.}},$ кПа	$m,$ моль/кг H_2O	$p^{\text{эксп.}},$ кПа
1	$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,100	3,1562	0,200	3,2370	0,300	3,1338	0,500	3,1105	0,700	3,0865	0,900	3,0609
2	$\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$	40	7,3742	0,400	7,2191	0,800	7,0531	1,200	6,8235	1,600	6,5628	2,000	6,2946	2,400	5,9647
3	$\text{NaI} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,500	3,1179	1,500	3,0046	2,000	2,9347	0,400	3,1282	1,200	3,4246	1,900	2,9735
4	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	1,600	3,0818	3,200	3,0015	5,000	2,9248	1,000	3,1207	2,500	3,0044	4,500	2,9944
5	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	0	0,6104	1,651	0,5893	4,000	0,5508	6,000	0,5142	2,751	0,5723	5,000	0,5325	7,000	0,4978
6	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	10	1,2276	0,899	1,2052	1,600	1,1849	2,900	1,1430	1,100	1,1996	2,390	1,1600	2,500	1,2110
7	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	40	7,3742	0,700	7,2506	2,300	7,0776	4,200	6,9329	1,800	7,1198	3,000	7,0214	5,000	6,8825
8	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	50	12,333	0,402	12,252	1,000	12,128	2,390	11,853	0,850	12,160	2,200	11,887	3,571	11,636
9	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	60	19,915	0,852	19,701	1,748	19,482	2,390	19,302	1,573	19,528	2,050	19,402	2,650	19,226
10	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	70	31,152	0,800	30,752	1,573	30,418	2,448	30,056	0,500	30,898	1,000	30,669	1,700	30,360
11	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	80	47,335	0,600	46,931	1,300	46,496	2,000	46,093	1,000	46,681	1,500	46,375	2,200	45,989
12	$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,500	3,1146	1,577	3,0099	3,000	2,8710	0,600	3,1045	1,300	3,0371	2,700	2,9007
13	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	80	47,335	0,400	47,128	1,252	46,562	2,300	45,927	1,100	46,747	1,573	46,348	2,390	45,882
14	$\text{NaI} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,600	3,1086	1,300	3,0315	2,200	2,9060	0,700	2,9989	1,400	3,1775	2,100	2,9193
15	$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,400	3,1245	1,700	2,9980	2,800	2,8906	0,700	3,0954	1,900	2,9784	3,200	2,8531
16	$\text{NaI} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	1,100	3,0566	1,750	2,9704	3,000	2,7846	1,000	3,6685	1,600	2,9007	2,600	2,8455
17	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	2,000	3,0619	4,000	2,9681	6,000	2,8834	1,300	3,1004	3,600	2,9982	5,500	2,9907
18	$\text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	20	2,3388	0,200	2,3243	0,500	2,3049	1,500	2,2528	2,000	2,2313	2,500	2,2125	3,000	2,1964
19	$\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,050	3,1628	0,100	3,1577	0,200	3,1469	0,400	3,1239	0,600	3,1000	1,500	2,9710
20	$\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,100	3,1568	0,200	3,1464	0,400	3,1258	0,600	3,1051	0,800	3,0841	1,000	3,0627
21	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	70	31,152	1,101	30,619	1,965	30,256	2,750	29,940	2,200	30,157	2,600	30,000	3,000	29,845
22	$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,900	3,0755	2,300	2,9396	4,000	2,7713	1,000	3,0661	2,500	2,9203	3,600	2,8148
23	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	80	47,335	1,100	46,612	1,850	46,181	3,000	45,553	2,500	45,826	2,700	45,717	2,900	45,609
24	$\text{NaI} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,900	3,0790	1,650	2,9838	2,700	2,8302	2,300	2,8912	2,500	2,8607	2,900	2,7949
25	$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,800	3,0852	2,100	2,9589	4,160	2,7553	1,400	3,0182	3,400	2,8342	3,800	2,7963
26	$\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$	40	7,3742	0,200	7,2750	0,600	7,0924	1,000	6,9531	1,400	6,6937	1,800	6,4195	2,200	6,1334

2.2.1.2 Многовариантное задание № 5 «Коллигативные свойства растворов»

Определите, подчиняются ли идеальным законам указанные в таблице 2.3 растворы. Если не подчиняются – укажите причину.

Для систем:



приведено экспериментально определенное повышение температуры кипения, для всех других систем – понижение температуры замерзания ($\Delta T^{\text{эксп}}$).

Эбулиоскопические E и криоскопические K константы растворителей приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Свойства растворителей

Растворитель	H ₂ O	C ₆ H ₆	CH ₃ COOH	NH ₃ (ж)	CCl ₄
K	1.86	5.07	3.6	–	–
E	0.513	–	–	0.33	5.64

Таблица 2.3 – Варианты заданий

Вар.	Раствор		Подвариант								
			1			2			3		
	Растворенное вещество	Растворитель	Масса растворенного вещества, г	Масса растворителя, г	$\Delta T^{\text{эксп}}$	Масса растворенного вещества, г	Масса растворителя, г	$\Delta T^{\text{эксп}}$	Масса растворенного вещества, г	Масса растворителя, г	$\Delta T^{\text{эксп}}$
1	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	0,6206	100	0,248	2,3760	100	0,940	4,7800	100	1,92
2	CCl ₃ COOH	H ₂ O	1,961	120	0,322	3,268	200	0,322	4,902	300	0,322
3	LiBr	H ₂ O	0,432	100	0,176	6,48	100	2,650	10,17	100	4,146
4	KCl	H ₂ O	1,508	100	0,675	5,14	100	2,298	2,96	100	1,323
5	CO(NH ₂) ₂	NH ₃ (ж)	15,54	14,46	7,90	51,8	48,2	7,90	5,18	4,82	7,90
6	C ₆ H ₅ COOH	CH ₃ COOH	7,272	180	1,216	4,04	100	1,216	8,080	200	1,216
7	NaCl	H ₂ O	3,458	100	2,000	5,837	100	3,383	7,467	100	4,346
8	CCl ₃ COOH	C ₆ H ₆	2,611	160	0,350	1,632	100	0,350	4,080	250	0,350
9	H ₃ BO ₃	H ₂ O	2,54	100	0,214	3,81	100	0,214	6,35	250	0,214
10	CaCl ₂	H ₂ O	0,558	100	0,244	0,629	100	0,272	0,909	100	0,388
11	MgCl ₂	H ₂ O	5,055	150	0,416	3,37	100	0,416	4,381	130	0,416
12	NH ₄ Cl	H ₂ O	0,0554	100	0,037	0,279	100	0,181	0,609	100	0,389
13	CH ₃ OH	H ₂ O	0,029	100	0,017	0,058	100	0,034	0,391	100	0,228
14	ZnSO ₄	H ₂ O	0,104	100	0,00478	0,255	100	0,01059	0,525	100	0,0201
15	C ₆ H ₁₂ O ₆	H ₂ O	0,357	100	0,036	2,388	100	0,248	3,601	100	0,372
16	KBr	H ₂ O	0,139	100	0,042	0,649	100	0,191	1,249	100	0,360
17	CHCl ₂ COOH	CCl ₄	2,55	100	0,518	3,315	130	0,518	4,080	160	0,518
18	CH ₃ COOC ₂ H ₅	H ₂ O	0,503	100	0,106	0,887	100	0,190	5,677	100	1,203
19	C ₃ H ₇ OH	H ₂ O	0,302	100	0,094	1,220	100	0,372	5,500	100	1,590
20	Ba(NO ₃) ₂	H ₂ O	0,0416	100	0,0084	0,091	100	0,018	0,227	100	0,043
21	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	H ₂ O	8,900	100	0,491	12,32	100	0,687	6,846	100	0,376
22	(C ₆ H ₅ O ₇)H ₃	H ₂ O	8,86	100	0,256	17,84	100	0,525	37	100	1,135
23	MgSO ₄	H ₂ O	0,0194	100	0,00137	0,0389	100	0,00256	0,0777	100	0,00488
24	SrCl ₂	H ₂ O	3,175	100	0,961	5,992	100	2,532	4,010	100	1,350
25	NaNO ₃	H ₂ O	0,181	100	0,063	0,409	100	0,140	0,905	100	0,300
26	KNO ₃	H ₂ O	0,202	100	0,069	0,506	100	0,171	1,011	100	0,331

Продолжение таблицы 2.3

Вар.	Раствор		Подвариант								
			4			5			6		
	Растворен-ное вещество	Растворитель	Масса растворенного вещества, г	Масса растворителя, г	$\Delta T^{\text{эксп}}$	Масса растворенного вещества, г	Масса растворителя, г	$\Delta T^{\text{эксп}}$	Масса растворенного вещества, г	Масса растворителя, г	$\Delta T^{\text{эксп}}$
1	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	19,22	100	8,06	3,13	100	1,25	0,0452	100	0,018
2	CCl ₃ COOH	H ₂ O	1,062	65	0,322	2,451	150	0,322	1,634	100	0,322
3	LiBr	H ₂ O	1,390	100	0,566	0,321	100	0,131	3,505	100	1,460
4	KCl	H ₂ O	2,237	100	1,000	0,991	100	0,444	0,619	100	0,277
5	CO(NH ₂) ₂	H ₂ O	1,2017	100	0,369	1,802	100	0,552	2,434	200	0,369
6	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₆	7,560	160	0,983	2,363	50	0,983	9,450	200	0,983
7	NaCl	H ₂ O	0,0996	100	0,058	0,606	100	0,360	1,093	100	0,641
8	CCl ₃ COOH	C ₆ H ₆	2,485	150	0,350	2,856	175	0,350	3,262	200	0,350
9	H ₃ BO ₃	H ₂ O	4,445	175	0,214	5,08	200	0,214	2,032	80	0,214
10	CaCl ₂	H ₂ O	4,195	100	1,865	1,083	100	0,467	5,635	100	2,605
11	MgCl ₂	H ₂ O	6,199	100	0,85	2,696	80	0,416	6,74	200	0,416
12	NH ₄ Cl	H ₂ O	2,461	100	1,528	5,153	100	3,174	6,194	100	3,822
13	CH ₃ OH	H ₂ O	1,580	100	0,925	3,330	100	1,950	19,93	100	12,055
14	ZnSO ₄	H ₂ O	1,03	100	0,0364	2,59	100	0,081	4,85	100	0,137
15	C ₆ H ₁₂ O ₆	H ₂ O	5,503	100	0,599	7,342	100	0,772	19,86	100	2,117
16	KBr	H ₂ O	4,024	100	1,133	14,38	100	3,952	23,49	100	6,534
17	CHCl ₂ COOH	CCl ₄	5,610	220	0,518	7,230	283,5	0,518	8,190	321,6	0,518
18	CH ₃ COOC ₂ H ₅	H ₂ O	7,008	100	1,510	8,504	100	1,820	10,58	100	2,224
19	C ₃ H ₇ OH	H ₂ O	6,547	100	1,953	8,890	100	2,600	34,47	100	9,698
20	Ba(NO ₃) ₂	H ₂ O	0,473	100	0,087	1,006	100	0,175	2,201	100	0,357
21	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	H ₂ O	10,27	100	0,569	14,500	100	0,815	3,596	100	0,196
22	(C ₆ H ₅ O ₇)H ₃	H ₂ O	13,29	150	0,256	15,948	180	0,256	6,645	75	0,256
23	MgSO ₄	H ₂ O	0,19	100	0,01097	0,392	100	0,021	0,777	100	0,0385
24	SrCl ₂	H ₂ O	0,1587	100	0,051	0,792	100	0,245	1,585	100	0,483
25	NaNO ₃	H ₂ O	1,304	100	0,423	2,366	100	0,732	3,490	100	1,088
26	KNO ₃	H ₂ O	2,022	100	0,671	3,033	100	0,914	5,055	100	1,441

2.2.2 Диаграммы состав - свойство для равновесия жидкость - пар

Для изучения сложных многокомпонентных систем в тех случаях, когда трудно установить точные аналитические зависимости между различными параметрами состояния и свойствами системы применяется метод физико-химического анализа.

Физико-химический анализ – это метод, который посредством геометрического исследования диаграмм фактор равновесия - свойство устанавливает число, химическую природу и границы существования фаз в равновесных системах образованных одним, двумя или несколькими компонентами. Основным приемом физико-химического анализа является построение диаграмм состояния в виде диаграмм состав – свойство. Состав на диаграммах обычно откладывают по оси абсцисс, а свойство по оси ординат.

Геометрический метод изучения превращений, происходящих в равновесных системах, основывается на двух основных положениях, сформулированных Курнаковым: принцип непрерывности и принцип соответствия.

Принцип непрерывности заключается в том, что при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (давление, температура, концентрация), свойство ее отдельных фаз изменяются тоже непрерывно. При появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы как целого изменяются скачком.

Принцип соответствия состоит в том, что каждой фазе или комплексу фаз на диаграмме отвечает определенный геометрический образ (точка, линия, поверхность и т.п.).

Диаграммы давление насыщенного – состав, температура – состав, состав жидкости – состав пара для идеальных растворов могут быть рассчитаны с использованием законов Рауля и Дальтона. На практике используются в основном диаграммы температура – состав (диаграммы перегонки) для расчетов процессов разделения и очистки жидких смесей.

Диаграммы температура – состав ($T - x$) могут быть получены и экспериментально на основе измерений температуры кипения растворов и чистых компонентов и определения состава равновесного с кипящей жидкостью пара.

Диаграммы перегонки идеальных растворов имеют вид, подобный рисунку 2.3.

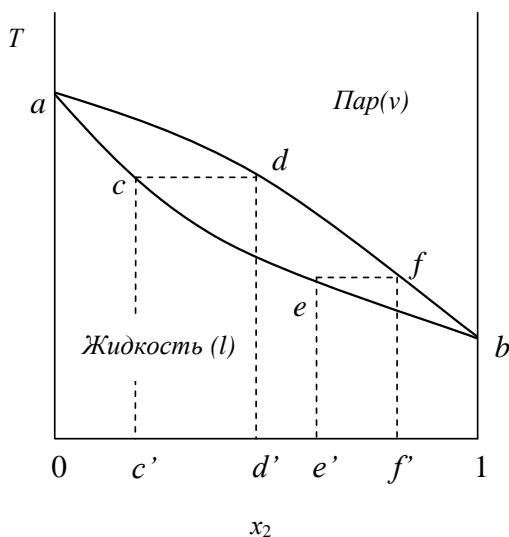


Рисунок 2.3 - Диаграмма температура кипения – состав при постоянном давлении для идеального раствора

Точки a и b на рисунке 2.3 показывают температуры кипения чистых компонентов: a – температура кипения чистого компонента 1, b – температура кипения чистого компонента 2. Ниже кривой $aceb$ лежит область устойчивого существования одной жидкой фазы, выше кривой $adfb$ – область устойчивого существования пара. Между кривыми $aceb$ и $adfb$ наблю-

дается такое сочетание температур и составов, при котором неустойчивая однофазная система распадается на две термодинамически устойчивые фазы – взаимно насыщенные раствор и пар. Нижняя кривая *aceb* изображает зависимость температуры начала кипения от состава раствора и состав жидкой фазы в двухфазной системе жидкость – пар (точки *c* и *e*). Ее называют *линией кипения* или *линией испарения*. Верхняя кривая *adfb* показывает температуру конца кипения, т. е. температуру, при которой вся жидкость превратится в пар, и состав паровой фазы в двухфазной системе жидкость – пар (точки *d* и *f*). Эта же линия показывает температуру начала конденсации пара, если насыщенный пар охлаждать. Ее называют *линией конденсации*.

Из рисунка 2.3 видно, что пар по сравнению с жидкостью обогащен компонентом 2, температура кипения которого ниже. Таким образом, пар, находящийся в равновесии с жидкостью, обогащен тем компонентом, добавление которого приводит к понижению температуры кипения, т.е. более летучим компонентом. Это заключение носит название – первый закон Коновалова-Гиббса.

Анализируя диаграмму температура – кипения состав, можно определить, какие фазы находятся в равновесии в определенном диапазоне температур и составов, температуру начала и конца кипения раствора, температуру начала и конца конденсации пара, состав жидкости и состав пара при кипении и конденсации.

Для неидеальных растворов закон Рауля не выполняется. Возможны два вида отклонений от закона Рауля: положительные и отрицательные.

При положительных отклонениях от закона Рауля давление пара больше, чем над идеальными растворами. Примерами таких систем являются растворы кислород – азот, этанол – диэтиловый эфир, бензол – ацетон. Положительные отклонения приводят к тому, что температура кипения раствора понижается, так как при более низких температурах достигается равенство давления насыщенного пара и внешнего давления, что и приводит к кипению. При этом линия кипения на диаграмме $T - x$ прогибается вниз.

При определенных соотношениях между разностью давлений пара чистых компонентов и степенью положительных отклонения от закона Рауля на диаграммах $T - x$ возможно появление минимумов (рисунок 2.4а).

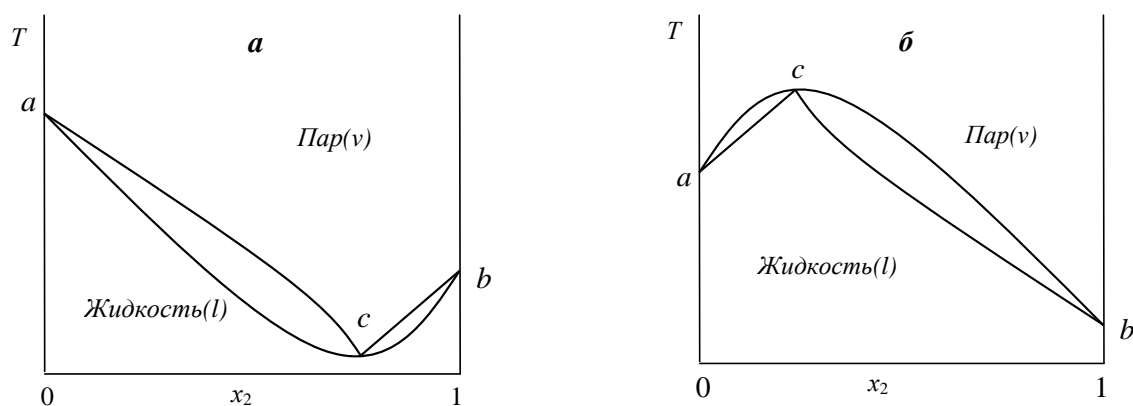


Рисунок 2.4 – Диаграммы температура кипения – состав для неидеальных растворов с сильными положительными (а) и с сильными отрицательными отклонениями (б) от закона Рауля

При отрицательных отклонениях от закона Рауля давление пара ниже, чем над идеальными растворами. Примерами таких систем являются растворы хлороформ – диэтиловый эфир, хлороформ – бензол, четыреххлористый углерод – диэтиловый эфир. Отрицательные отклонения приводят к тому, температура кипения раствора повышается, так как при более высоких температурах достигается равенство давления насыщенного пара и внешнего давле-

ния, соответствующее кипению. При этом линия кипения на диаграмме $T - x$ прогибается вверх.

При определенных соотношениях между разностью давлений пара чистых компонентов и степенью отрицательных отклонения от закона Рауля на диаграммах $T - x$ возможно появление максимумов (рисунок 2.4б).

Экстремумы на зависимостях температура кипения – состав (точки c на рисунке 2.4) называются **азеотропными точками**. В этих точках состав жидкости и пара одинаков.

Таким образом, по виду диаграммы температура кипения – состав можно определить идеальный раствор или нет и какие отклонения от закона Рауля для него характерны.

Пример: По диаграмме температура кипения – состав системы диэтиловый эфир – четыреххлористый углерод, представленной на рисунке 2.5 определим:

1. Идеальный ли раствор образуют эти вещества? Если нет, то, какие отклонения от закона Рауля характерны для этого раствора?
2. При какой температуре закипит жидкость, содержащая 70 % (мол.) $(C_2H_5)_2O$.
3. При какой температуре вся первоначальная жидкость обратится в пар, если при нагревании пар не отводить?
4. Как будет меняться состав первоначальной жидкости по мере испарения?
5. Каков состав первых пузырьков пара?
6. Как изменяется состав равновесного с кипящей жидкостью пара в ходе испарения?

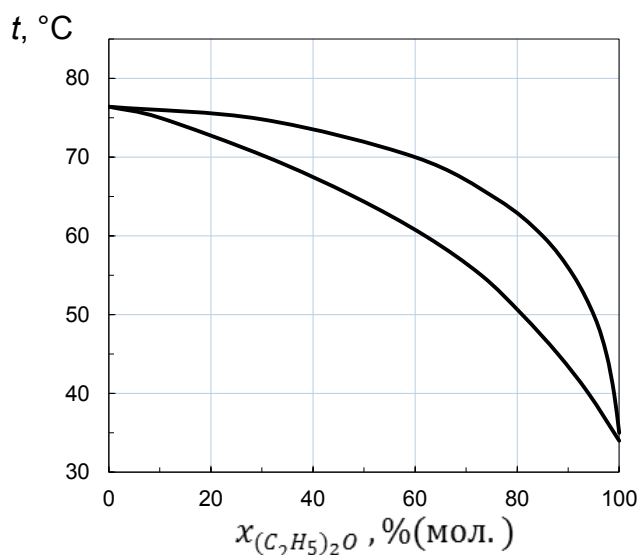


Рисунок 2.5– Диаграмма температура кипения – состав системы $(C_2H_5)_2O - CCl_4$ при стандартном давлении

Решение:

1. Нижняя линия, показывающая зависимость температуры кипения раствора от состава прогибается вверх, т. е. температура кипения раствора выше, чем, если бы он был идеальным. Следовательно, раствор неидеальный с отрицательными отклонениями от закона Рауля.

2. По нижней линии находим, что жидкость, содержащая 70 % (мол.) $(C_2H_5)_2O$ закипит при температуре 56 °С.

3. По верхней линии находим, что вся первоначальная жидкость, содержащая 70 % (мол.) $(C_2H_5)_2O$ превратится в пар, т. е. кипение закончится, при температуре 67 °С.

4. По нижней линии находим, что последние капли жидкости при температуре конца кипения 67 °С будут содержать 40 % (мол.) диэтилового эфира. Следовательно, состав первоначальной жидкости по мере испарения будет меняться от 70 до 40 % (мол.) (C₂H₅)₂O.

5. По верхней линии при температуре начала кипения 56 °С находим, что состав первых пузырьков пара 89 % (мол.) (C₂H₅)₂O.

6. По верхней линии находим, что состав равновесного с кипящей жидкостью пара в ходе испарения меняется от 89 до 70% (мол.)(C₂H₅)₂O.

Диаграммы температура кипения – состав дают возможность оценить не только составы соответствующих фаз, но и их относительные количества. Для этой цели используют, так называемое, правило рычага, которое можно записать в форме уравнения (см. рисунок 2.6):

$$\frac{\text{число молей пара}}{\text{число молей раствора}} = \frac{\text{отрезок } ck}{\text{отрезок } kd} \quad (2.29)$$

Если состав раствора выражен не молярными долями, а массовыми (или массовыми процентами), то и количества фаз следует выражать в единицах массы:

$$\frac{\text{масса пара}}{\text{масса раствора}} = \frac{\text{отрезок } ck \text{ (\% мас.)}}{\text{отрезок } kd \text{ (\% мас.)}} \quad (2.29a)$$

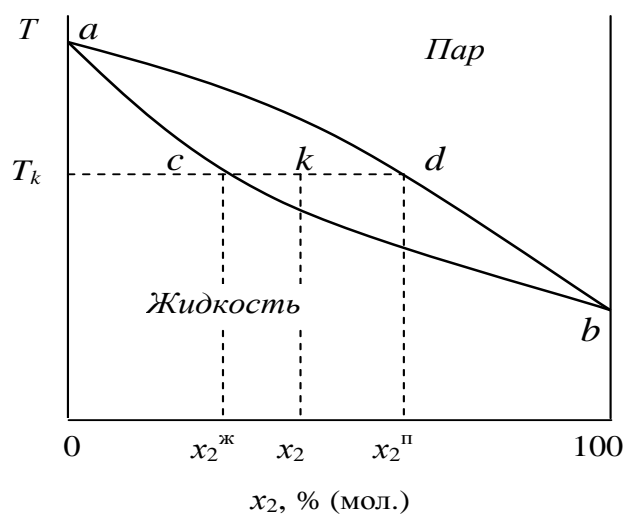


Рисунок 2.6 – К выводу правила рычага

Чтобы найти абсолютные количества надо использовать еще одно соображение: при кипении общее количество веществ в системе остается постоянным, происходит лишь перераспределение веществ между фазами. Таким образом, чтобы определить массу жидкой и паровой фазы при любой температуре надо решить систему уравнений:

$$\frac{m_v}{m_l} = \frac{ck \text{ (\% мас.)}}{kd \text{ (\% мас.)}}$$

$$m = m_l + m_v$$

Использование правила рычага не ограничивается упомянутым соотношением количеств жидкости и пара. Оно применимо к любым двухфазным равновесным системам.

Пример: Какое количество каждого из компонентов смеси будет находиться в жидкой фазе и в паре, если 0,9 кг раствора $(C_2H_5)_2O - CCl_4$, содержащего 70 % (мол.) $(C_2H_5)_2O$, нагреть до температуры $60^\circ C$?

Решение:

Количество жидкой и парообразной фазы находится по правилу рычага (рисунок 2.7):

$$\frac{m_v}{m_l} = \frac{bc}{ab} = \frac{(\cdot)b(\text{масс.}\%) - (\cdot)c(\text{масс.}\%)}{(\cdot)a(\text{масс.}\%) - (\cdot)b(\text{масс.}\%)}$$

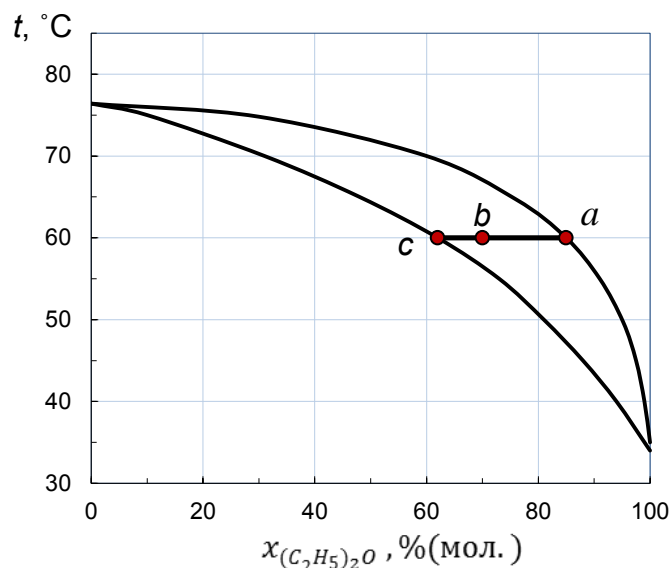


Рисунок 2.7 – Правило рычага для диаграммы температура кипения – состав системы $(C_2H_5)_2O - CCl_4$ при стандартном давлении

Из рисунка 2.7 находим координаты точек a, b, c в % (мол.) при $t = 60^\circ C$:

$(\cdot)a$: $x((C_2H_5)_2O) = 85\%$ (мол.) – состав паровой фазы

$(\cdot)b$: $x((C_2H_5)_2O) = 70\%$ (мол.) – состав исходной жидкости

$(\cdot)c$: $x((C_2H_5)_2O) = 62\%$ (мол.) – состав жидкости

Переведем координаты точек a, b, c из % (мол.) в % (масс.):

$$\% (\text{масс.}) = \frac{x((C_2H_5)_2O) \cdot M((C_2H_5)_2O)}{x((C_2H_5)_2O) \cdot M((C_2H_5)_2O) + x(CCl_4) \cdot M(CCl_4)}$$

здесь $M((C_2H_5)_2O) = 74$ г/моль – молярная масса $(C_2H_5)_2O$;

$M(CCl_4) = 154$ г/моль – молярная масса (CCl_4) .

$$\begin{aligned} (\cdot)a: \quad 85\%(\text{мол.}) &= \frac{0,85 \cdot 74}{0,85 \cdot 74 + 0,15 \cdot 154} 100\%(\text{масс.}) = \\ &= 73,15\%(\text{масс.})(C_2H_5)_2O; \end{aligned}$$

$$(\cdot)b: \quad 70\%(\text{мол.}) = \frac{0,70 \cdot 74}{0,70 \cdot 74 + 0,30 \cdot 154} 100\%(\text{масс.}) = 52,86\%(\text{масс.})(C_2H_5)_2O;$$

$$(\cdot)c: \quad 62\%(\text{мол.}) = \frac{0,62 \cdot 74}{0,62 \cdot 74 + 0,38 \cdot 154} 100\%(\text{масс.}) =$$

$$= 43,95\%(\text{масс.})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$$

Составляем систему уравнений

$$\frac{m_v}{m_l} = \frac{bc}{ab} = \frac{52,86 - 43,95}{73,15 - 52,86} = \frac{8,91}{20,29}$$

$$m_l + m_v = 0,9 \text{ кг}$$

и решаем ее методом подстановки:

$$m_v = 0,9 - m_l$$

$$\frac{0,9 - m_l}{m_l} = \frac{8,91}{20,29}$$

$$18,261 - 20,29m_l = 8,91 m_l$$

$$m_l = \frac{18,26}{20,29 + 8,91} = 0,625 \text{ кг}$$

$$m_v = 0,9 - 0,625 = 0,275 \text{ кг}$$

Найдем количество каждого компонента в жидкой фазе:

$$m((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_l = \frac{(\cdot)c(\%(\text{масс.})) \cdot m_l}{100} = \frac{43,95 \cdot 0,625}{100} = 0,275 \text{ кг}$$

$$m(\text{CCl}_4)_l = m_l - m((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_l = 0,625 - 0,275 = 0,350 \text{ кг}$$

В паре:

$$m((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_v = \frac{(\cdot)a(\%(\text{масс.})) \cdot m_v}{100} = \frac{73,15 \cdot 0,275}{100} = 0,201 \text{ кг}$$

$$m(\text{CCl}_4)_v = m_v - m((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_v = 0,275 - 0,201 = 0,074 \text{ кг}$$

Проверим полученные результаты:

$$m = m((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_l + m(\text{CCl}_4)_l + m((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_v + m(\text{CCl}_4)_v =$$

$$= 0,275 + 0,350 + 0,201 + 0,074 = 0,9 \text{ кг}$$

Для разделения растворов используют разницу в составах равновесных жидкой и паробразной фаз.

1. **Перегонка в равновесии (интегральная перегонка, однократное испарение).** В этом виде перегонки пар находится в равновесии с испаряющейся жидкостью. Полного разделения компонентов раствора такой метод не дает. Он позволяет обогатить конденсат одним из компонентов, если не доводить испарение до конца, а остановить его при какой-то температуре. Методом интегральной перегонки можно получить две фракции: дистиллят, обогащенный одним из компонентов, и жидкость, обогащенную другим компонентом (см. рисунки 2.6 и 2.7)

2. **Дифференциальная перегонка (постепенное испарение, «простая» перегонка)** отличается от интегральной перегонки тем, что образующийся в перегонном кубе пар непре-

ривно удаляют и конденсируют. Благодаря этому состав системы в перегонном кубе непрерывно изменяется. В условиях отвода пара из перегонного куба испарение жидкости не закончится при температуре конца кипения в интегральной перегонке.

Дифференциальную перегонку можно использовать для разделения исходного бинарного раствора на составляющие его компоненты, если раствор не имеет экстремумов на зависимости температуры кипения от состава раствора. При дифференциальной перегонке систем с минимумом температуры кипения (рисунок 2.4а) в кубовом остатке останется тот жидкий компонент, которым обогащен исходный раствор по сравнению с точкой азеотропа с. При дифференциальной перегонке систем с максимумом температуры кипения (рисунок 2.4б) в кубовом остатке останется азеотропный раствор независимо от состава исходного раствора.

3. Ректификация – это наиболее совершенный способ разделения растворов на основе испарения и конденсации. В этом методе используют принцип противотока неравновесных жидкости и пара, обеспечивая их тесный контакт. В ректификационной колонне на некотором уровне пар, поднимаясь вверх, встречает более холодную жидкость (флегму) и, частично конденсируясь, обогащается одним из компонентов. В итоге выходящий из верхней наиболее холодной части ректификационной колонны охлажденный пар почти целиком состоит из одного из компонентов. Его конденсируют, частично используют для орошения колонны (флегма), а большая часть дистиллята является одним из продуктов разгонки – практически чистым компонентом.

Жидкость, стекая вниз и соприкасаясь с более горячим паром, нагревается, частично испаряется и обогащается другим компонентом. В нижней наиболее нагретой части колонны собирается практически чистый другой компонент.

При ректификации растворов с азеотропами (см. рисунок 2), в отличие от систем без экстремумов на диаграммах $T - x$, в чистом виде может быть получен только один из компонентов. В системах с минимумом температуры кипения в нижней части колонны собирается тот практически чистый компонент, которым обогащена исходная жидкость по сравнению с азеотропной точкой; в верхней части колонны собирается пар азеотропного состава, который затем переходит в дистиллят. В системах с максимумом температуры кипения в нижней части колонны собирается раствор азеотропного состава, а в дистиллят переходит тот практически чистый компонент, которым обогащена исходная жидкость по сравнению с азеотропной точкой.

Пример: С помощью диаграммы температура кипения – состав определим, какие продукты можно получить, если подвергнуть раствор $(C_2H_5)_2O - CCl_4$, содержащий 70 % (мол.) $(C_2H_5)_2O$

- перегонке в равновесии (интегральной перегонке);
- простой (дифференциальной) перегонке;
- ректификации?

Решение:

а) При перегонке в равновесии пар не отводится, а находится в равновесии с жидкостью. Из диаграммы температура кипения – состав раствора $(C_2H_5)_2O - CCl_4$ (рис. 2.5) следует, что при этом состав пара меняется по линии от 89 до 70 мол.% $(C_2H_5)_2O$, а жидкости – по линии от 70 до 42 мол.% $(C_2H_5)_2O$.

Чистые вещества в результате такой перегонки получить нельзя, а можно получить 2 фракции: жидкую (в перегонном кубе), обогащенную четыреххлористым углеродом, и дистиллят (конденсированный пар), обогащенный диэтиловым эфиром.

б) При дифференциальной перегонке пар непрерывно отводится. В результате можно получить небольшое количество чистого четыреххлористого углерода.

в) В ректификационной колонне пар, поднимаясь вверх и охлаждаясь, обогащается $(C_2H_5)_2O$. Вверху колонны и, соответственно, в дистилляте можно получить чистый диэтиловый эфир. Жидкость, стекая вниз и нагреваясь, обогащается CCl_4 . Внизу колонны будет собираться практически чистый жидкий четыреххлористый углерод.

2.2.2.1 Многовариантное задание № 6 «Анализ фазовых равновесий жидкость – пар в двухкомпонентной системе»

1. Какую информацию о системе несет диаграмма температура кипения – состав заданной в таблице 2.5 системы **A–B** (рисунки 2.8 –2.22)?

По диаграмме определите:

2. При какой температуре закипит жидкость, содержащая **a** % вещества **A**.
3. При какой температуре вся первоначальная жидкость обратится в пар, если при нагревании пар не отводить?
4. Как будет меняться состав первоначальной жидкости по мере испарения?
5. Каков состав первых пузырьков пара?
6. Как изменяется состав равновесного с кипящей жидкостью пара в ходе испарения?
7. Какое количество каждого из компонентов смеси будет находиться в жидкой фазе и в паре, если **m** кг смеси заданного состава нагреть до температуры **t**)?
8. Какие продукты можно получить, если подвергнуть жидкость заданного состава:
 - a) перегонке в равновесии (интегральной перегонке);
 - б) простой (дифференциальной) перегонке;
 - в) ректификации?

Таблица 2.5 – Варианты заданий

Вариант	Система A–B	Масса исходной жидкости m , кг	Состав исходной жидкости и температура					
			Подварианты					
			1		2		3	
			a_A , %	t , °C	a_A , %	t , °C	a_A , %	t , °C
1	H ₂ O – C ₄ H ₈ O ₂	2,0	80	92	90	96	75	90
2	CH ₃ OH – C ₂ H ₄ Cl ₂	0,5	30	68	15	70	25	67
3	CH ₃ CN – H ₂ O	0,8	40	80	10	90	20	84
4	HNO ₃ – H ₂ O	1,5	10	116	20	120	50	120
5	C ₆ H ₅ CH ₃ – <i>изо</i> -C ₄ H ₉ OH	1,2	20	103	10	105	30	102
6	HF – H ₂ O	0,6	10	105	20	108	60	100
7	C ₂ H ₅ OH – C ₂ HCl ₃	1,5	20	76	10	80	70	72
8	HCOOH – H ₂ O, $p = 5,33$ кПа	0,8	20	41	10	40	60	41
9	H ₂ O – HCOOH	1,4	20	105	10	103	30	106,5
10	C ₃ H ₇ OH – H ₂ O	5,0	20	92	10	94	30	89
11	C ₂ H ₅ OH – H ₂ O	2,2	50	85	10	98	20	94
12	C ₅ H ₄ O ₂ – H ₂ O	1,5	50	120	20	100	30	110
13	(C ₂ H ₅) ₂ O – CCl ₄	2,0	60	65	20	75	30	72,5
14	<i>изо</i> -C ₃ H ₇ OH – H ₂ O	1,2	20	86	10	96	30	88
15	CH ₃ COOH – H ₂ O	1,3	20	102	40	104	60	106
16	H ₂ O – C ₄ H ₈ O ₂	1,5	80	92	10	94	30	90
17	CH ₃ OH – C ₂ H ₅ Cl ₂	1,0	90	62	85	61	50	62
18	CH ₃ CN – H ₂ O	1,0	90	79	85	78	45	80
19	HNO ₃ – H ₂ O	3,0	70	104	75	108	85	96
20	C ₆ H ₅ CH ₃ – <i>изо</i> -C ₄ H ₉ OH	1,5	80	103	15	104	10	105
21	HF – H ₂ O	2,5	70	80	75	90	80	60
22	C ₂ H ₅ OH – C ₂ HCl ₃	2,0	80	73	90	75	10	80
23	HCOOH – H ₂ O, $p = 5,33$ кПа	1,2	70	38	90	33	80	37
24	H ₂ O – HCOOH	1,6	70	106	30	106,5	80	104
25	C ₃ H ₇ OH – H ₂ O	2,5	70	90	30	89	90	94
26	C ₂ H ₅ OH – H ₂ O	2,0	40	88	60	84	30	92
27	<i>изо</i> -C ₃ H ₇ OH – H ₂ O	2,0	25	85	30	88	40	84

Продолжение таблицы 2.5

Вариант	Система <i>A-B</i>	Масса исходной жидкости <i>m</i> , кг	Состав исходной жидкости и температура					
			Подварианты					
			4		5		6	
			<i>a_A</i> , %	<i>t</i> , °C	<i>a_A</i> , %	<i>t</i> , °C	<i>a_A</i> , %	<i>t</i> , °C
1	H ₂ O – C ₄ H ₈ O ₂	2,0	30	89	15	94	10	96
2	CH ₃ OH – C ₂ H ₄ Cl ₂	0,5	35	65	45	61	85	61
3	CH ₃ CN – H ₂ O	0,8	30	82	50	78	10	94
4	HNO ₃ – H ₂ O	1,5	60	112	70	112	80	100
5	C ₆ H ₅ CH ₃ – <i>изо</i> -C ₄ H ₉ OH	1,2	60	101	70	102	80	104
6	HF – H ₂ O	0,6	70	90	80	80	90	60
7	C ₂ H ₅ OH – C ₂ HCl ₃	1,5	30	72	80	73	90	75
8	HCOOH – H ₂ O, <i>p</i> = 5,33кПа	0,8	70	39	80	37	90	33
9	H ₂ O – HCOOH	1,4	60	106,5	70	106	80	104
10	C ₃ H ₇ OH – H ₂ O	5,0	70	90	80	92	90	94
11	C ₂ H ₅ OH – H ₂ O	2,2	30	92	40	88	60	84
12	C ₅ H ₄ O ₂ – H ₂ O	1,5	40	115	60	125	80	140
13	(C ₂ H ₅) ₂ O – CCl ₄	2,0	40	70	50	67,5	70	65
14	<i>изо</i> -C ₃ H ₇ OH – H ₂ O	1,2	40	84	50	81	25	85
15	CH ₃ COOH – H ₂ O	1,3	70	108	80	112	50	106
16	H ₂ O – C ₄ H ₈ O ₂	1,5	70	89	20	91	90	95
17	CH ₃ OH – C ₂ H ₅ Cl ₂	1,0	40	64	30	66	20	68
18	CH ₃ CN – H ₂ O	1,0	35	84	25	88	15	92
19	HNO ₃ – H ₂ O	3,0	65	116	55	118	15	118
20	C ₆ H ₅ CH ₃ – <i>изо</i> -C ₄ H ₉ OH	1,5	85	105	25	102	70	102
21	HF – H ₂ O	2,5	65	100	25	110	10	105
22	C ₂ H ₅ OH – C ₂ HCl ₃	2,0	70	72	30	72	20	76
23	HCOOH – H ₂ O, <i>p</i> = 5,33кПа	1,2	10	40	60	41	20	41
24	H ₂ O – HCOOH	1,6	10	103	20	105	60	106,5
25	C ₃ H ₇ OH – H ₂ O	2,5	80	92	20	92	10	94
26	C ₂ H ₅ OH – H ₂ O	2,0	20	94	10	98	50	85
27	<i>изо</i> -C ₃ H ₇ OH – H ₂ O	2,0	10	96	20	86	50	81

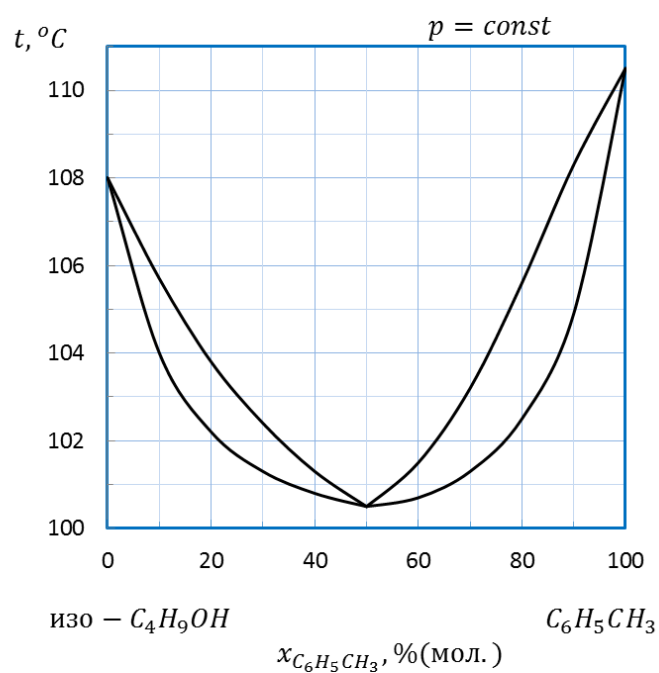


Рисунок 2.8 – Диаграмма состояния температура кипения – состав системы $C_6H_5CH_3$ – изо - C_4H_9OH

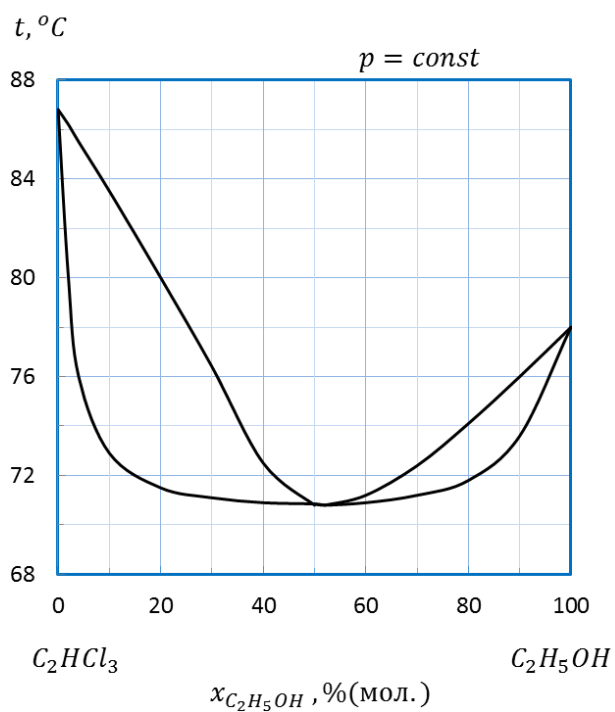


Рисунок 2.9 – Диаграмма состояния температура кипения – состав системы C_2H_5OH – C_2HCl_3

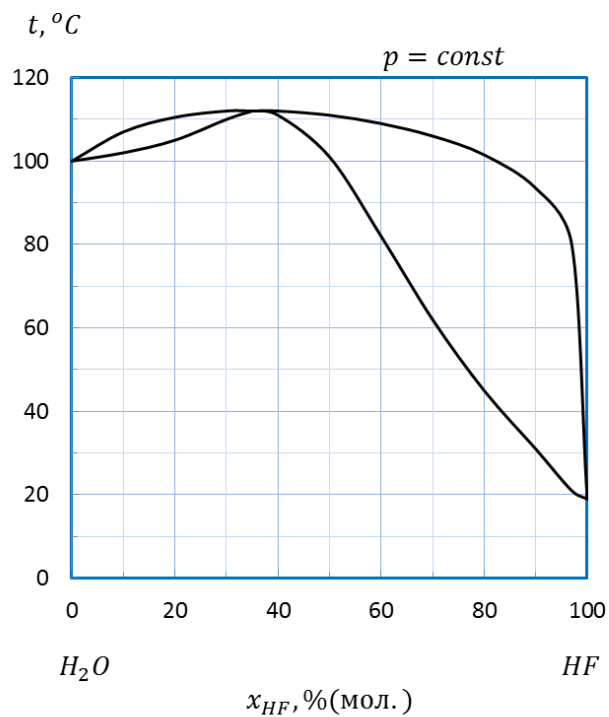


Рисунок 2.10 – Диаграмма состояния температура кипения – состав системы $HF - H_2O$

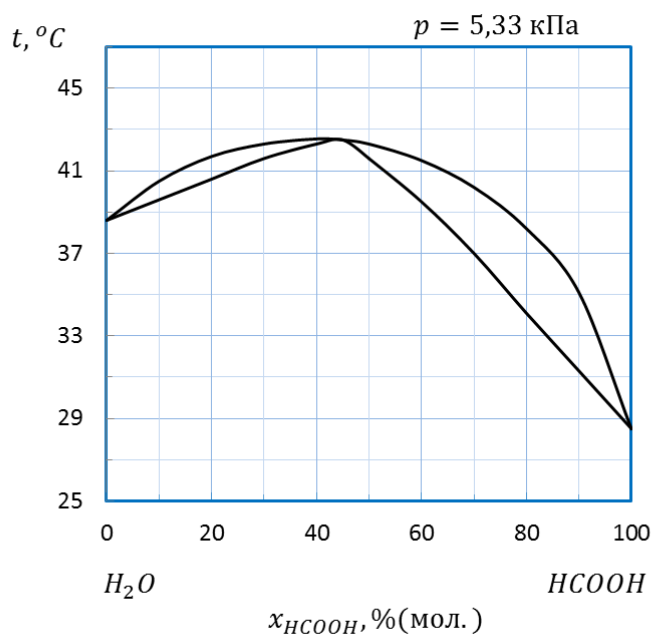


Рисунок 2.11 – Диаграмма состояния температура кипения – состав системы $HCOOH - H_2O$ при давлении 5,33 кПа

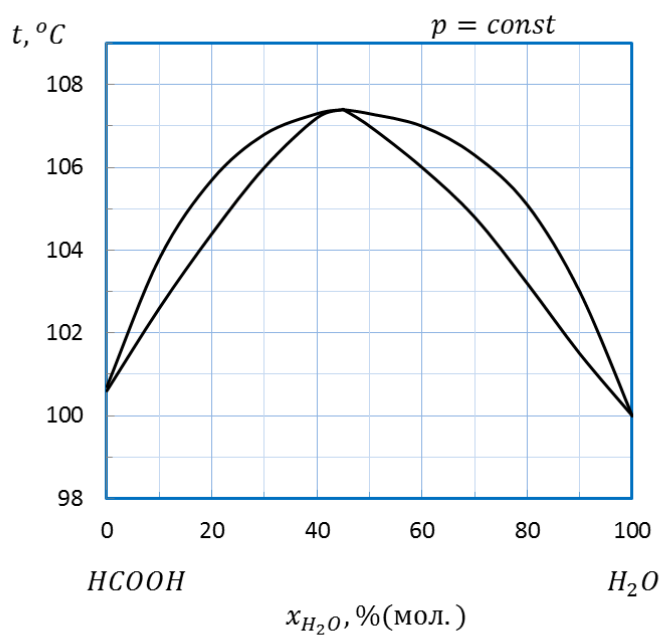


Рисунок 2.12 – Диаграмма состояния температура кипения – состав системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HCOOH}$

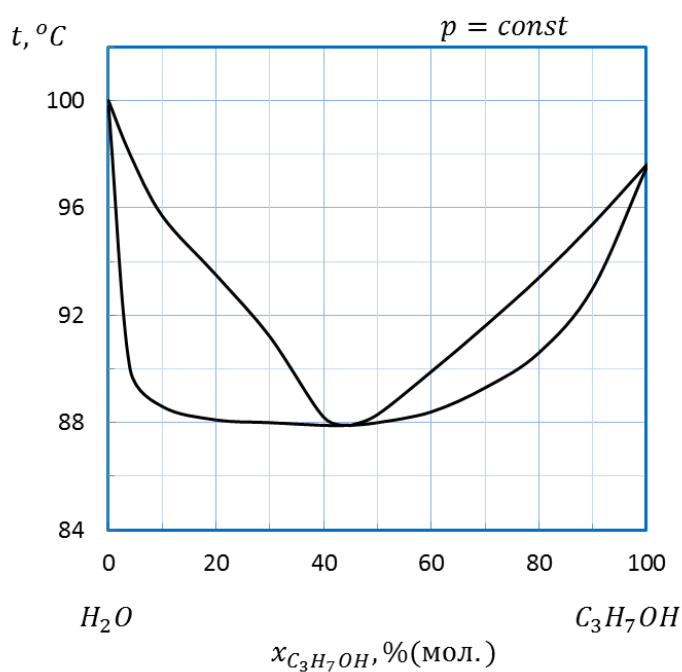


Рисунок 2.13 – Диаграмма состояния температура кипения – состав системы $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$

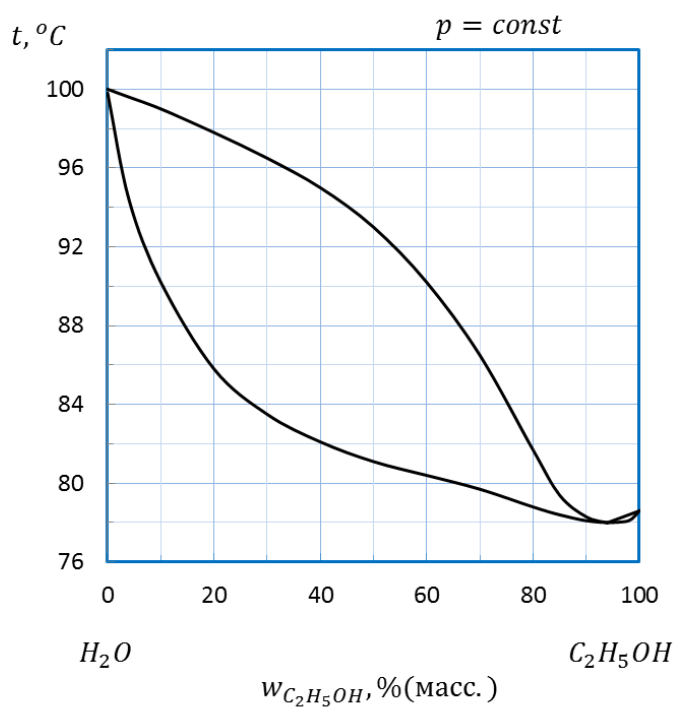


Рисунок 2.14 – Диаграмма состояния температура кипения – состав системы $C_2H_5OH - H_2O$

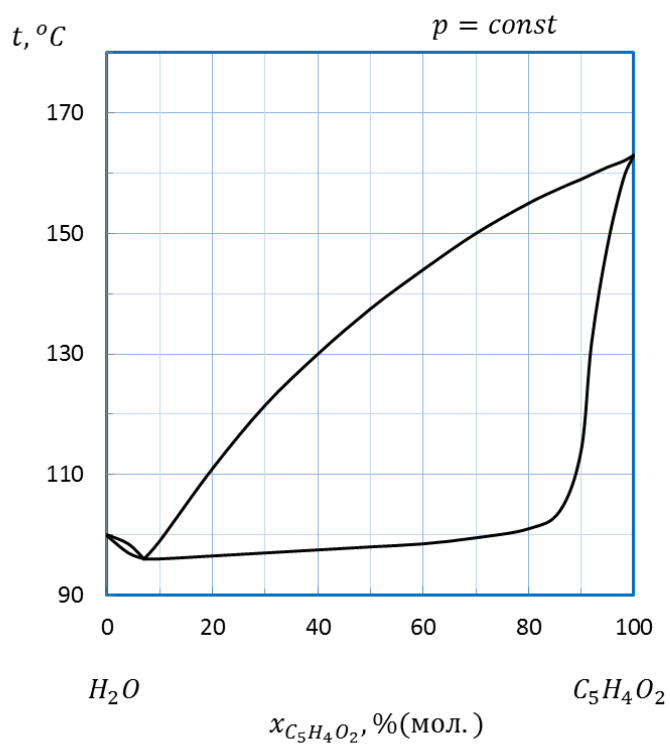


Рисунок 2.15 – Диаграмма состояния температура кипения – состав системы $C_5H_4O_2 - H_2O$ (фурфурол - вода)

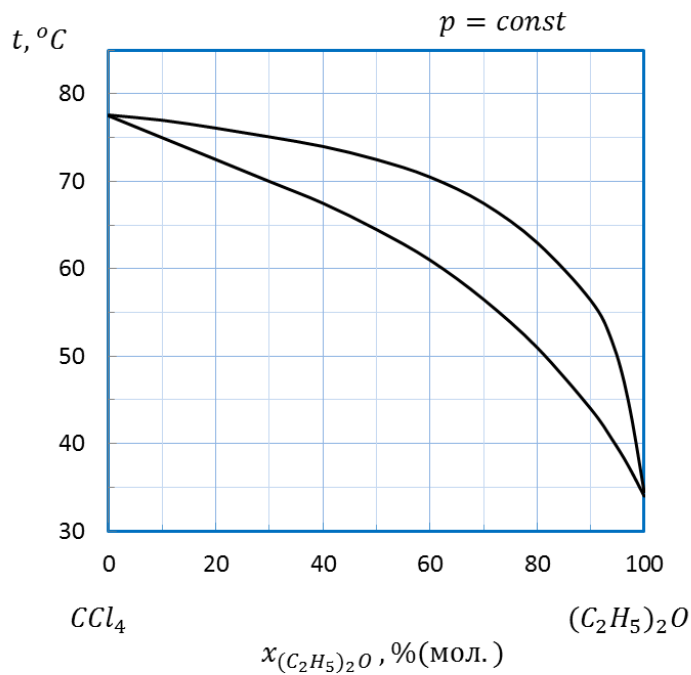


Рисунок 2.16 – Диаграмма состояния температура кипения – состав системы $(C_2H_5)_2O - CCl_4$ (этиловый эфир - четыреххлористый углерод)

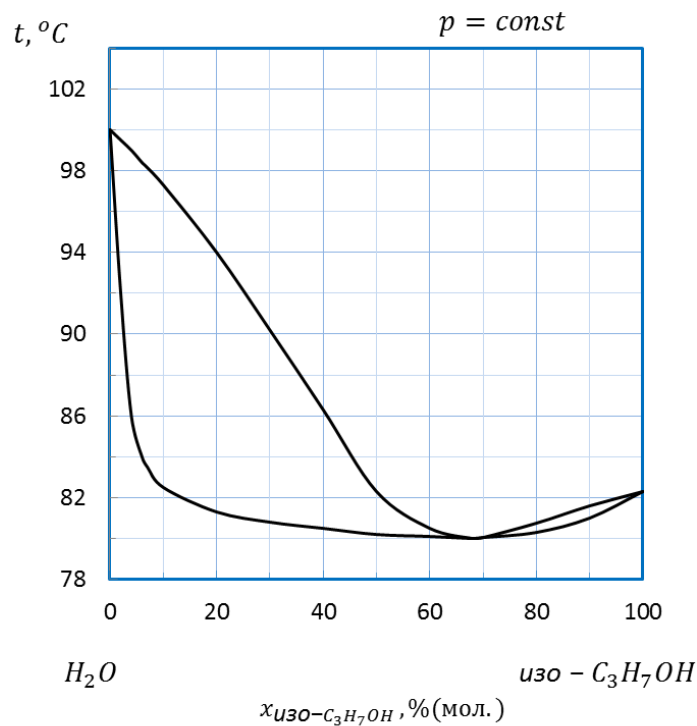


Рисунок 2.17 – Диаграмма состояния температура кипения – состав системы $\text{изо} - C_3H_7OH - H_2O$

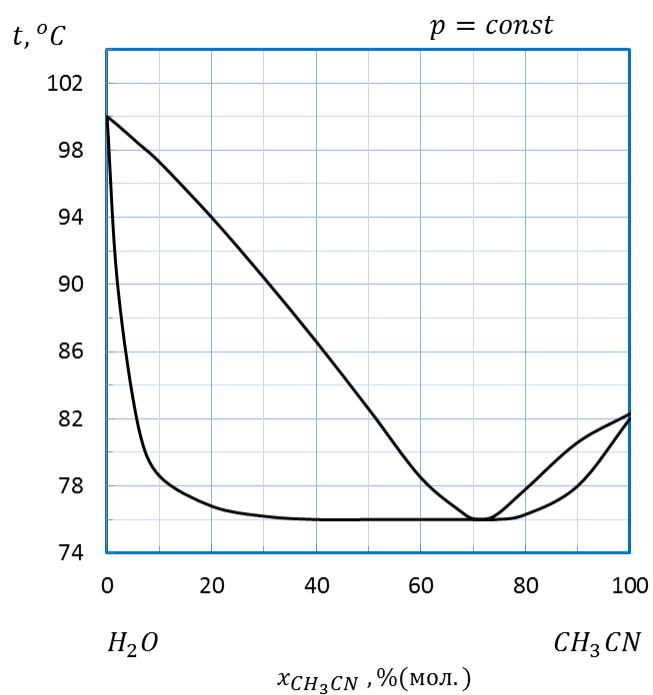


Рисунок 2.18 – Диаграмма состояния температура кипения – состав системы $CH_3CN - H_2O$

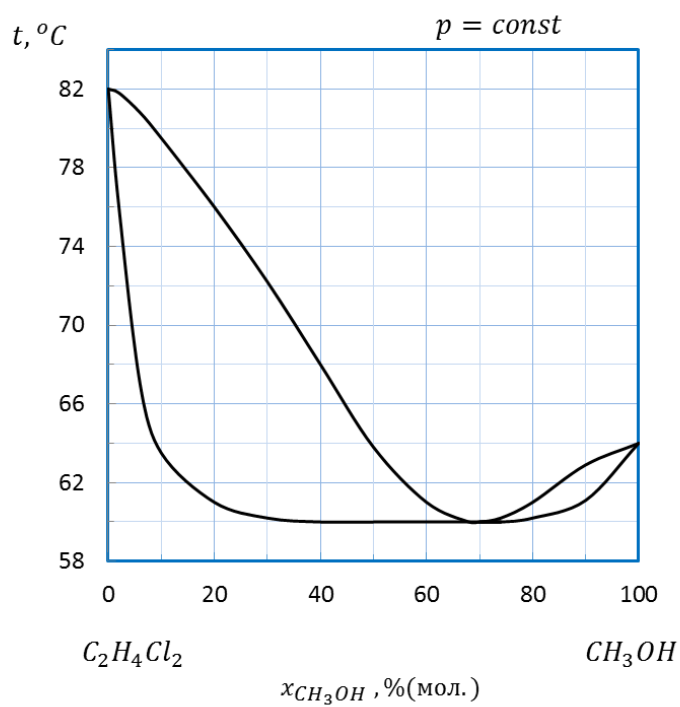


Рисунок 2.19 – Диаграмма состояния температура кипения – состав системы $CH_3OH - C_2H_4Cl_2$

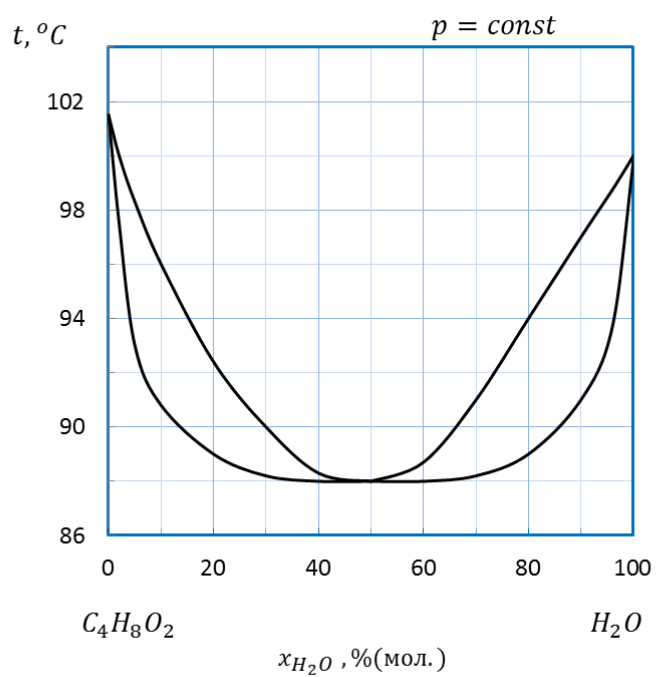


Рисунок 2.20 – Диаграмма состояния температура кипения – состав системы $H_2O - C_4H_8O_2$ (1,4-диоксан - вода)

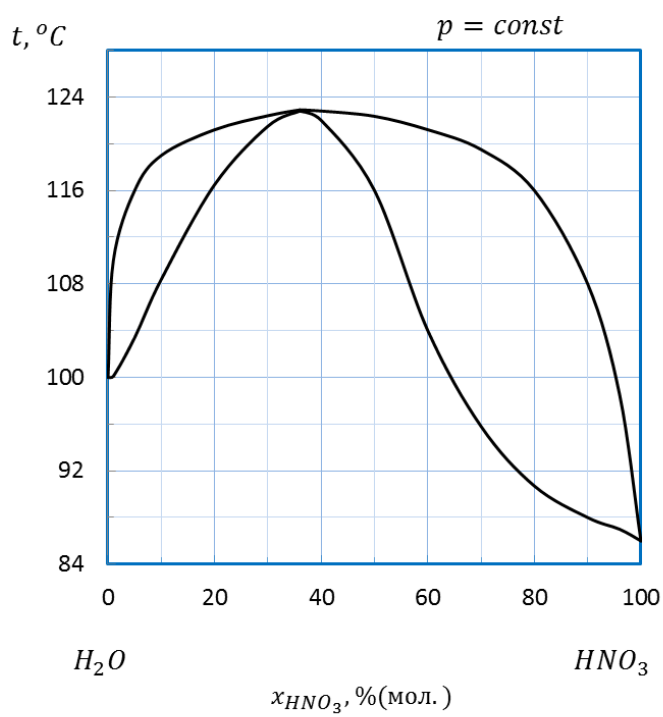


Рисунок 2.21 – Диаграмма состояния температура кипения – состав системы $HNO_3 - H_2O$

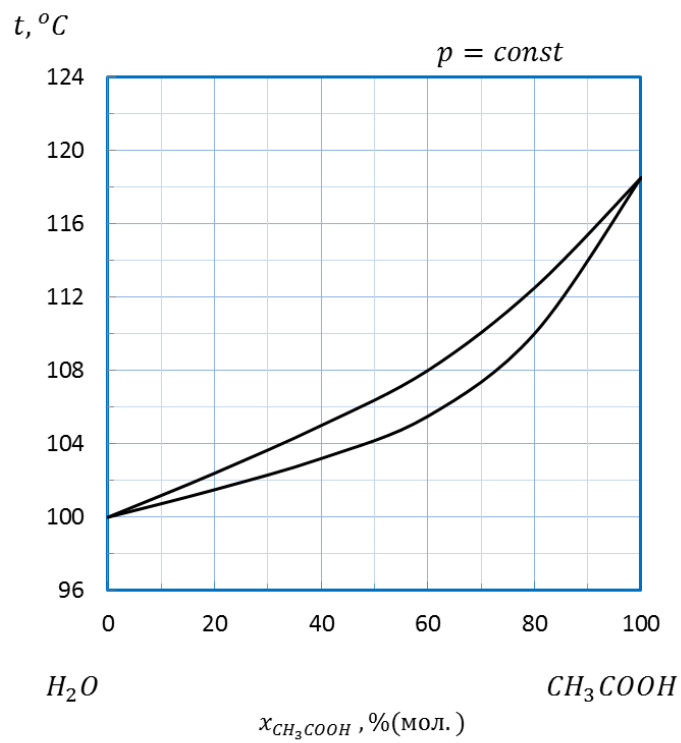


Рисунок 2.22 – Диаграмма состояния температура кипения – состав системы $CH_3COOH - H_2O$

2.2.3 Диаграммы плавкости

2.2.3.1 Типы диаграмм плавкости. Основные понятия

Графические зависимости, отражающие характер изменения температуры системы во времени, называются *кривыми охлаждения*.

Фигуративная точка – любая точка на диаграмме, характеризующая состояние системы.

Нода (или *коннода*) – линия, соединяющая на диаграмме составы сопряженных фаз, находящихся в равновесии. Условиями равновесия являются равенство температур, давлений и химических потенциалов сосуществующих фаз.

Линия ликвидуса показывает зависимость температуры начала кристаллизации (или температуры конца плавления) от состава жидкой фазы или зависимость растворимости компонентов от температуры.

Линия солидуса описывает зависимость температуры конца кристаллизации (или температуры начала плавления) от состава твердой фазы.

Эвтектическая точка соответствует трехфазному равновесию, когда из расплава одновременно кристаллизуются две твердые фазы.

Перитектическая точка (перитектика) проявляется часто в виде перегиба на кривой ликвидуса, также соответствует равновесию трех фаз в случае, когда одна твердая фаза исчезает, а другая, наоборот, появляется (т.е. имеет место перекристаллизация).

Основные типы простейших диаграмм плавкости двухкомпонентных систем приведены на рисунке 2.23.

Диаграммы плавкости реальных систем, представленных ниже, взяты из базы данных ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams, Version 3.1 [10].

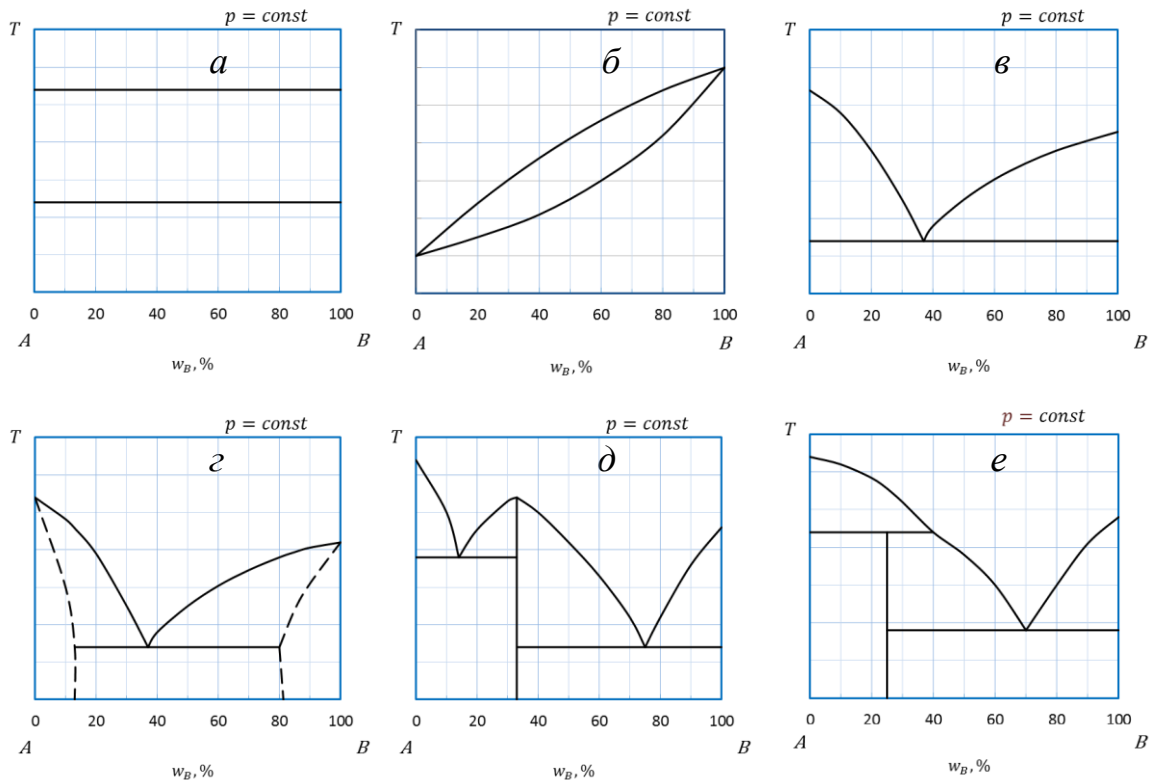
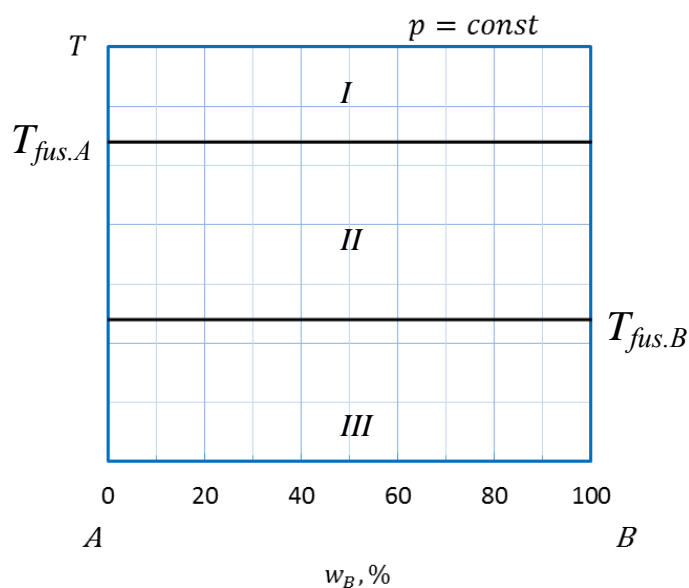


Рисунок 2.23 - Диаграммы плавкости системы, компоненты которой:
a – полностью не растворимы друг в друге и в жидком и в твердом состояниях;
б – неограниченно растворимы друг в друге в жидком и в твердом состояниях;
в – неограниченно растворимы в жидком и полностью не растворимы друг в друге в твердом состояниях;
г - неограниченно растворимы друг в друге в жидком и ограниченно в твердом состояниях;
д – неограниченно растворимы в жидком, полностью не растворимы друг в друге в твердом состояниях и образуют между собой в твердом состоянии химическое соединение, плавящееся без разложения;
е - неограниченно растворимы в жидком, полностью не растворимы друг в друге в твердом состояниях и образуют между собой в твердом состоянии химическое соединение, плавящееся с разложением

Ниже представлено описание фазового состава характерных областей простейших диаграмм состояния.

2.2.3.2 Диаграмма плавкости, компоненты которой полностью не растворимы друг в друге и в жидком и в твердом состояниях

На диаграмме состояния данного типа (рисунок 2.24) можно выделить всего три области, ограниченные линиями, отвечающими температурам плавления чистых веществ A и B . На линии между областями I и II – линии ликвидуса – сосуществуют три фазы: кристаллы и расплав чистого компонента A и расплав B . На линии, разделяющей области II и III – линии солидуса – также находятся в равновесии три фазы: кристаллы и расплав чистого компонента B и кристаллы A . Все три области I , II и III являются гетерогенными. В них одновременно сосуществуют по две фазы (см. подписи к рисунку 2.24).



Области: I – двухфазный расплав A и B ; II – расплав B и кристаллы A ;
 III – кристаллы A и B

Рисунок 2.24 - Диаграмма состояния $A - B$, компоненты которой полностью не растворимы друг в друге в жидком и твердом состояниях

При рассмотрении процесса охлаждения любого состава системы $A - B$ первыми из расплава при достижении температуры кристаллизации $T_{fus.A}$ начинают выпадать кристаллы A . После полного перехода компонента A из жидкой фазы в твердую, температура во всем температурном интервале области II монотонно понижается. По достижении линии $T_{fus.B}$ начинается и при этой же температуре заканчивается осаждение кристаллов B . Ниже в области III в системе находится смесь двух видов кристаллов A и B .

2.2.3.3 Диаграмма плавкости, компоненты которой неограниченно растворимы друг в друге в жидком и в твердом состояниях

Неограниченная растворимость компонентов и в жидком и твердом агрегатных состояниях проявляется на диаграммах (рисунок 2.25) так же, как и на диаграммах состояний жидкость – пар.

Твердые растворы – это однородные кристаллические или аморфные фазы, сохраняющие однородность при изменении соотношения между компонентами.

Частный случай твердых растворов – изоморфные смеси или **твердые растворы замещения**. В таких растворах общая кристаллическая решетка построена веществами с близкими кристаллографическими характеристиками, размером частиц и химической природой. Замещение частиц происходит неупорядоченно (статистически).

Непрерывные твердые растворы замещения подобны неограниченно смешиваемым жидкостям, а диаграммы плавкости похожи на соответствующие диаграммы перегонки, подчиняются **правилам Розебома**, схожим с законами Гиббса-Коновалова.

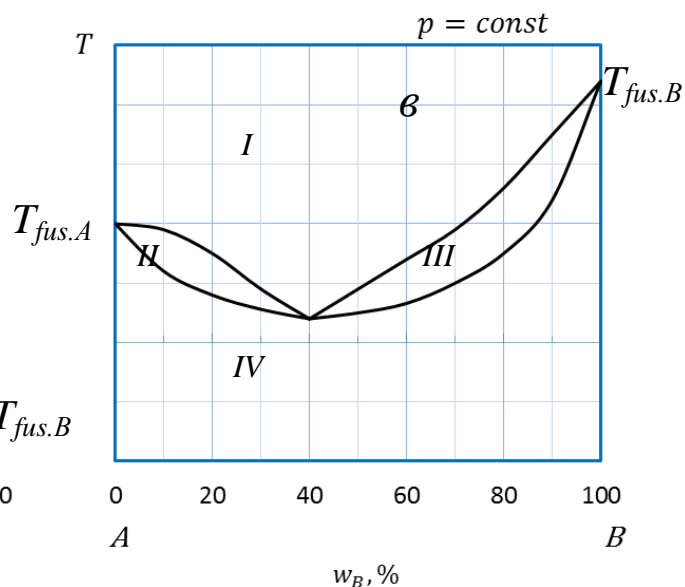
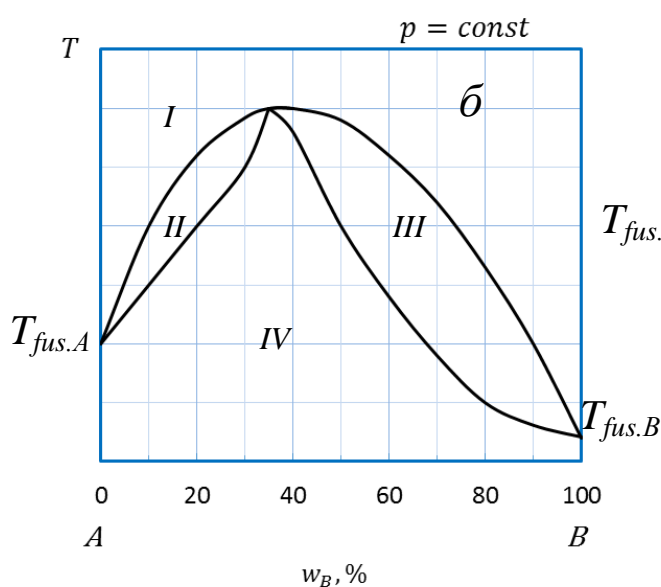
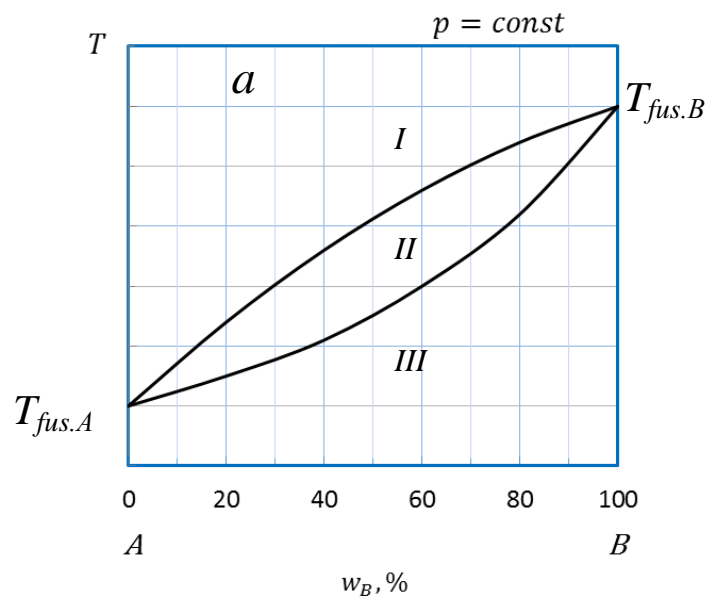
I правило Розебома: твердый раствор по сравнению с сосуществующей с ним жидкостью относительно обогащен тем компонентом, добавление которого повышает температуру начала равновесной кристаллизации.

II правило Розебома: в точках экстремумов диаграмм плавкости равновесные твердые и жидкие фазы имеют одинаковый состав. В этих точках линии ликвидуса и солидуса имеют общую касательную (рисунок 2.25 б, в).

Анализ диаграммы состояния (рисунок 2.25 а) показывает, что выше кривой ликвидуса в области I система является гомогенной. В этой области находится двухкомпонентный расплав или раствор компонентов A и B. При охлаждении системы, например, состава a' (рисунок 2.26) по достижении кривой ликвидуса начинается кристаллизация двухкомпонентного твердого раствора. Фигуративная точка a' отвечает началу выпадения кристаллов, точка a'' на кривой солидуса – температуре конца кристаллизации. В интервале температур $a'a''$ (область II) система является гетерогенной, т.е. двухфазной, состоит из двухкомпонентных расплава и твердого раствора. Ниже температуры, отвечающей точке a'' , система вновь гомогенная, в области III находится одна фаза - твердый раствор A и B.

Анализ диаграмм состояния с точками экстремумов (рисунок 2.25 б, в) проводят аналогично. Особенностью этих диаграмм является наличие двух гетерогенных областей сосуществования равновесных расплава и твердого раствора (области II, III).

В области существования гомогенного твердого раствора возможно уменьшение растворимости системы, что проявляется в появлении линии, ограничивающей область **распада твердых растворов** (рисунок 2.27). Это явление называют **разрывом сплошности твердого раствора**. Кривая akb показывает принципиальную возможность распада гомогенного твердого раствора на два взаимно насыщенных твердых раствора компонента B в A и компонента A в B. При быстром охлаждении разрыва сплошности может не быть, тогда система останется в термодинамически неустойчивом состоянии твердого раствора.



Области:

- a*: I – двухкомпонентный расплав A и B;
- II – двухкомпонентный расплав A и B и твердый раствор компонентов A и B;
- III – твердый раствор A и B;
- б, в*: I – двухкомпонентный расплав A и B;
- II, III – двухкомпонентный расплав A и B и твердый раствор A и B;
- IV – твердый раствор A и B.

Рисунок 2.25 - Диаграммы состояния A – B, компоненты которых полностью растворимы друг в друге в жидком и твердом состояниях

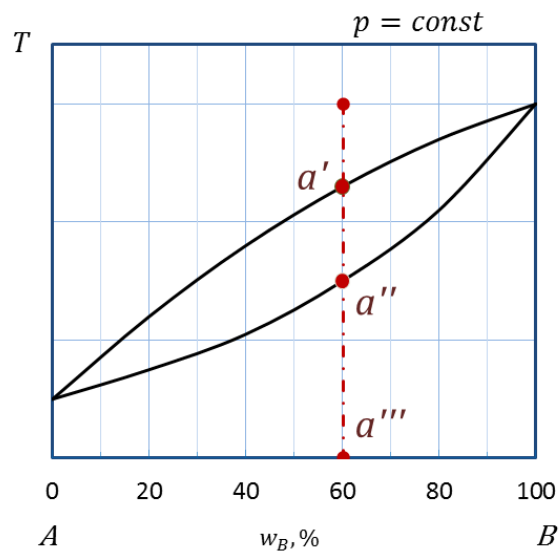


Рисунок 2.26 - Диаграмма состояния А – В.
Процесс охлаждения расплава a

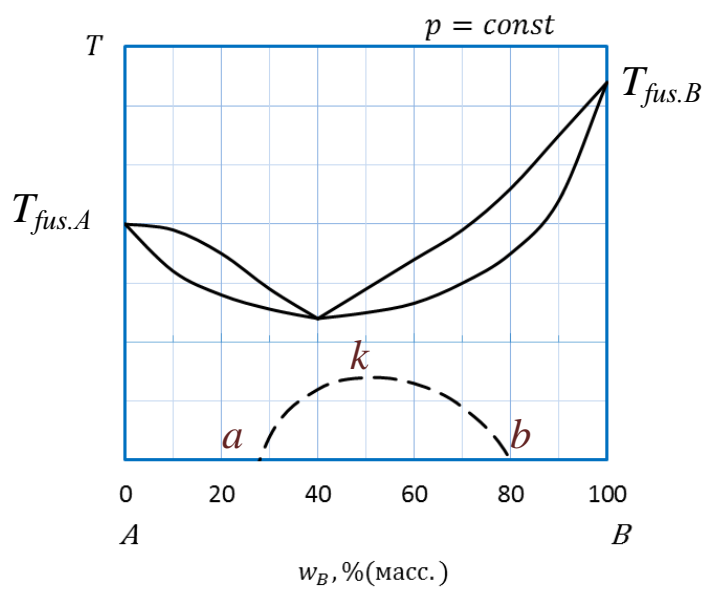
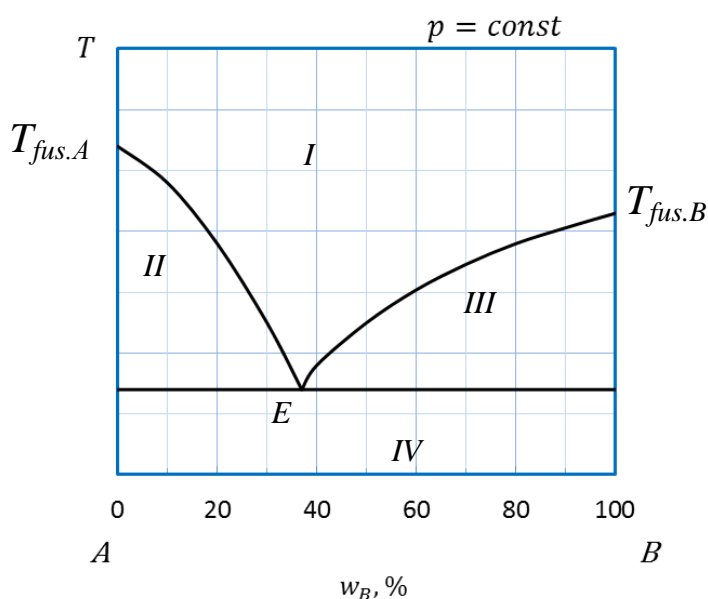


Рисунок 2.27 - Диаграмма состояния А – В.
Распад твердого раствора

2.2.3.4 Диаграмма плавкости, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком и полностью не растворимы друг в друге в твердом состояниях

На подобных диаграммах состоянием признаком полной нерастворимости твердых фаз является наличие точки эвтектики E . **Эвтектическая смесь** – мелкокристаллическая смесь. Более крупные кристаллы смеси отвечают компоненту, кристаллизация которого начинается раньше.

На диаграмме (рисунок 2.28) имеется только одна гомогенная область – область двухкомпонентного расплава. Остальные области – гетерогенные, двухфазные (см. подписи к рисунку 2.28).



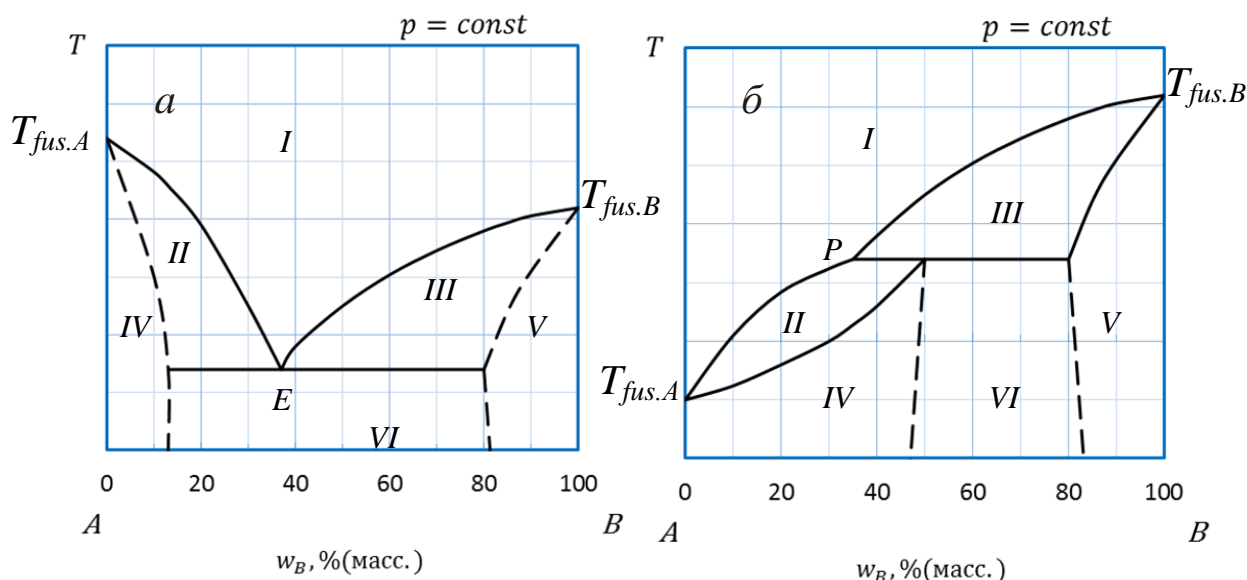
Области:

- I – двухкомпонентный расплав A и B ;
- II – двухкомпонентный расплав A и B и кристаллы A ;
- III – двухкомпонентный расплав A и B и кристаллы B ;
- IV – кристаллы A и кристаллы B

Рисунок 2.28 – Диаграмма состояния $A - B$, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком и полностью не растворимы друг в друге в твердом состояниях

2.2.3.5 Диаграмма плавкости, компоненты которой ограниченно растворимы друг в друге в твердом состоянии

Ограниченная растворимость в твердом состоянии предполагает появление на диаграммах состояния областей как растворимости в твердом агрегатном состоянии (области IV и V, рисунок 2.29), так и области нерастворимости (область VI). В гомогенных областях растворимости кристаллизуются твердые растворы внедрения A в B (область V) и B в A (область IV), соответственно. В областях II и III в равновесии с двухкомпонентным расплавом A и B сосуществует твердый раствор B в A или твердый раствор A в B, соответственно.



Области:

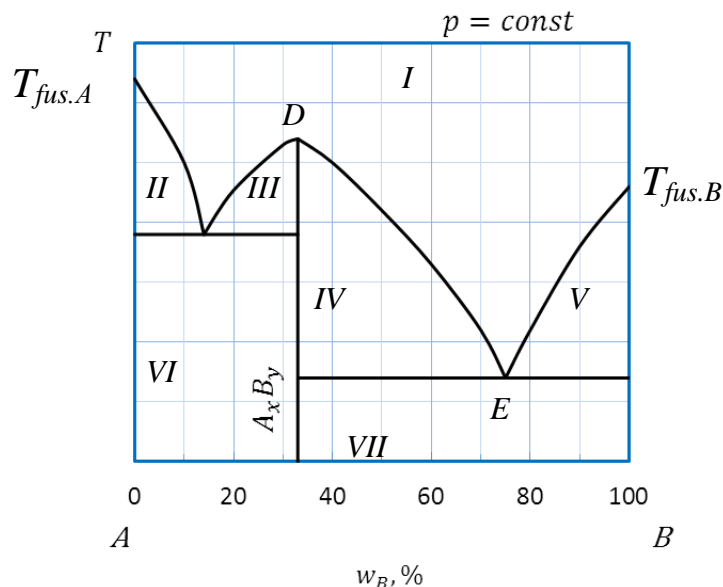
- I – двухкомпонентный расплав A и B;
 - II – двухкомпонентный расплав A и B и твердый раствор B в A;
 - III – двухкомпонентный расплав A и B и твердый раствор A в B;
 - IV – твердый раствор B в A;
 - V – твердый раствор A в B;
 - VI – твердый раствор A в B и твердый раствор B в A.
- Тип: a- эвтектоидный; б- перитектоидный

Рисунок 2.29 – Диаграммы состояния A – B, компоненты которых неограниченно растворимы в жидком и ограниченно растворимы друг в друге в твердых состояниях

Частным случаем диаграмм с ограниченной растворимостью являются диаграммы перитектоидного типа, т.е. с точкой перитектики P на кривой ликвидуса. В таких диаграммах расплав состава P обогащен по сравнению с составами твердых растворов легкоплавящимся компонентом. Распределение фаз остается таким же, как и на диаграммах эвтектоидного типа (с точкой эвтектики E). В точке перитектики происходит перитектическое превращение кристаллов одного типа твердого раствора в другой.

2.2.3.6 Диаграмма плавкости, компоненты которой образуют между собой в твердом состоянии химическое соединение, плавящееся без разложения

Температуре плавления устойчивого химического соединения отвечает максимум на кривой ликвидуса – точка D – **точка дистектики** (рисунок 2.30).



Области:

- I – двухкомпонентный расплав A и B ;
- II – двухкомпонентный расплав A и B и кристаллы A ;
- III, IV – двухкомпонентный расплав A и B и кристаллы химического соединения A_xB_y ;
- V – двухкомпонентный расплав A и B и кристаллы B ;
- VI – кристаллы A и кристаллы химического соединения A_xB_y ;
- VII – кристаллы химического соединения A_xB_y и кристаллы B

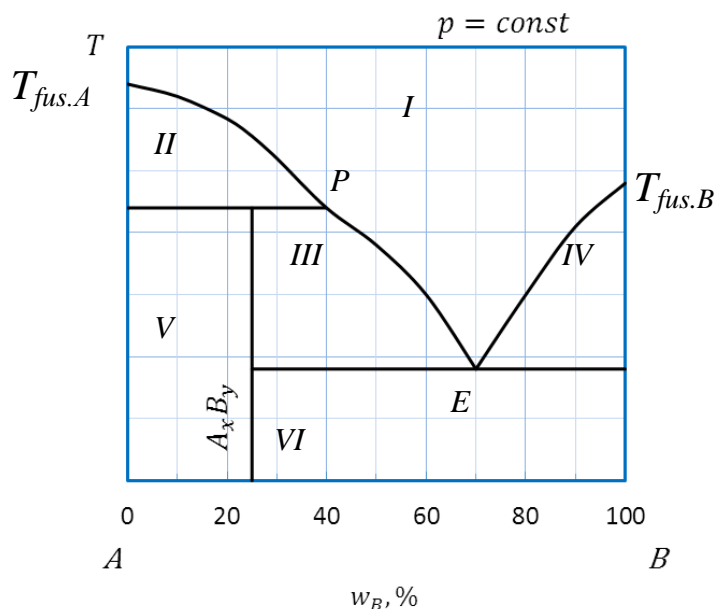
Рисунок 2.30 – Диаграмма состояния $A - B$, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют между собой в твердом состоянии химическое соединение, плавящееся конгруэнтно

Вертикаль, опущенная из точки D на ось состава, определяет состав химического соединения. Если A и B – металлы, то соединение A_xB_y называют интерметаллидом. Компоненты A и B сами могут быть химическими соединениями и, тем не менее, способными образовывать между собой в твердом агрегатном состоянии общее химическое соединение, как, например, в системе $\text{CaCl}_2 - \text{CsCl}$. Образующееся химическое соединение имеет формулу $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CsCl}$ или в обобщенном виде CaCsCl_3 .

Анализ диаграмм с устойчивым химическим соединением удобнее проводить, если условно разделить диаграмму на две простых, например, диаграмма состояния компонента A (или B) и химического соединения (см. диаграммы с простой эвтектикой, раздел 2.2.3.4).

2.2.3.7 Диаграмма плавкости, компоненты которой образуют между собой в твердом состоянии химическое соединение, плавящееся с разложением

При образовании между компонентами A и B в твердом агрегатном состоянии химического соединения, плавящегося с разложением, на диаграммах на кривой ликвидуса отмечают наличие точки перитектики P . Эта температура примерно соответствует температуре плавления образуемого химического соединения A_xB_y . Составу соединения соответствует вертикальная линия постоянного состава (изоплета).



Области:

- I – двухкомпонентный расплав A и B ;
- II – двухкомпонентный расплав A и B и кристаллы A ;
- III – двухкомпонентный расплав A и B и кристаллы химического соединения A_xB_y ;
- IV – двухкомпонентный расплав A и B и кристаллы B ;
- V – кристаллы A и кристаллы химического соединения A_xB_y ;
- VI – кристаллы химического соединения A_xB_y и кристаллы B .

Рисунок 2.31 – Диаграмма состояния $A - B$, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют между собой в твердом состоянии химическое соединение, плавящееся инконгруентно

Все области диаграммы состояния (кроме области расплава I) являются гетерогенными, двухфазными. Для определения состава фаз в гетерогенной области условно следует провести ноду. Концы ноды показывают, какие из фаз находятся в равновесии друг с другом. Например, образующееся в твердом агрегатном состоянии химическое соединение находится в равновесии с кристаллами A – в области V , с расплавом – в области III , наконец, с кристаллами B – в области VI . В области II химическое соединение не существует, разлагается, вместо него в равновесии друг с другом находятся кристаллы A и расплав.

2.2.3.8 Примеры анализа диаграмм состояния

Пример: Охарактеризуйте диаграмму плавкости системы Вi – Cd, приведенной на рисунке 2.32.

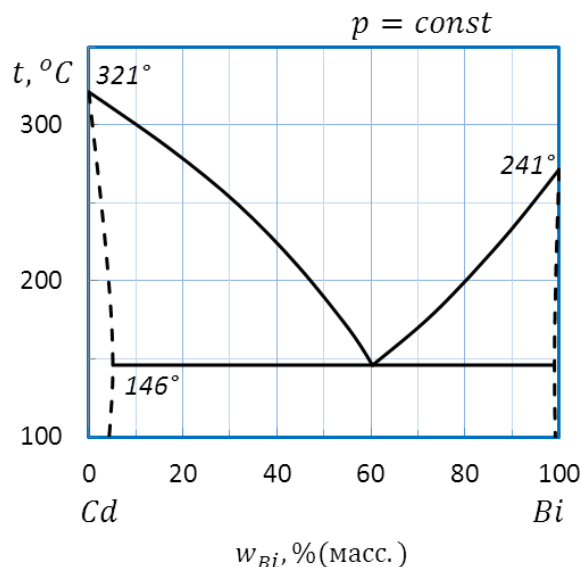


Рисунок 2.32 – Диаграмма состояния Вi – Cd

Решение:

Диаграмма плавкости системы Вi – Cd относится к диаграммам состояния с неограниченной растворимостью в жидком и ограниченной растворимостью компонентов в твердом агрегатных состояниях.

Пример: Дайте описание состояния системы Вi – Cd (рисунок 2.32) в различных условиях, расшифровав значение всех полей, линий и характерных точек диаграммы.

Решение:

По диаграмме плавкости Вi – Cd (рисунок 2.32) определяем температуры плавления чистых веществ: 321°C для Cd и 241°C для Вi, соответственно.

Точка *E* на диаграмме (рисунок 2.33) соответствует эвтектическому составу расплава. Прямая, проходящая через эту точку, называется линией эвтектики.

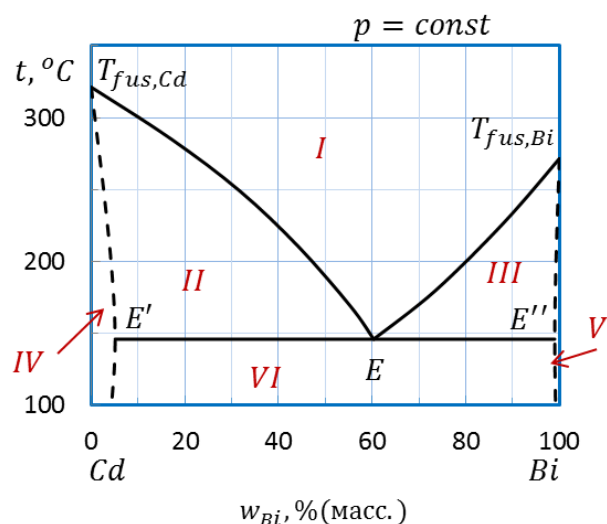
Кривая $T_{fus.,Cd} - E - T_{fus.,Bi}$ – линия ликвидуса, показывает состав жидкой фазы.

Ломаная $T_{fus.,Cd} - E'E'' - T_{fus.,Bi}$ называется линией солидуса, позволяет определить состав твердой фазы.

Выше линии ликвидуса в области *I* система является гомогенной или однофазной, это область существования жидкой фазы (расплава).

Ниже линии ликвидуса система гетерогенная, т.е. двухфазная. В области *II* сосуществуют расплав и твердый раствор Вi в Cd, в области *III* – расплав и твердый раствор Cd в Вi, в гомогенной области *IV* – твердый раствор Вi в Cd, в гомогенной области *V* – твердый раствор Cd в Вi. Ниже линии эвтектики в гетерогенной области *VI* сосуществуют оба твердых раствора совместно Cd в Вi и Вi в Cd

На линии эвтектики $E'E''$ в равновесии находятся сразу три фазы: два твердых раствора составов E' и E'' и расплав состава E .



Области: *I* – расплава, *II* – расплав и твердый раствор *Bi* в *Cd*,
III – расплав и твердый раствор *Cd* в *Bi*, *IV* – твердый раствор *Bi* в *Cd*,
V – твердый раствор *Cd* в *Bi*, *VI* – твердые растворы *Cd* в *Bi* и *Bi* в *Cd*

Линии: $T_{fus,Cd} - E - T_{fus,Bi}$ – линия ликвидуса, $T_{fus,Cd} - E'E'' - T_{fus,Bi}$ – линия солидуса,
 $E'E''$ – линия эвтектики

Рисунок 2.33 – Диаграмма состояния *Bi* – *Cd*

Пример: Определите температуру начала кристаллизации расплава *I* (30 % (масс.) *Bi*, 300°C) системы *Bi* – *Cd* (рис.2.32) и состав первых кристаллов. Как изменяется состав расплава и твердой фазы при охлаждении?

Решение:

Опускаем перпендикуляр от точки *I* на ось состава (рис. 2.34). Прямая пересекает линию ликвидуса $T_{fus,Cd} - E - T_{fus,Bi}$ при температуре 250°C в точке *a* – температуре начала кристаллизации.

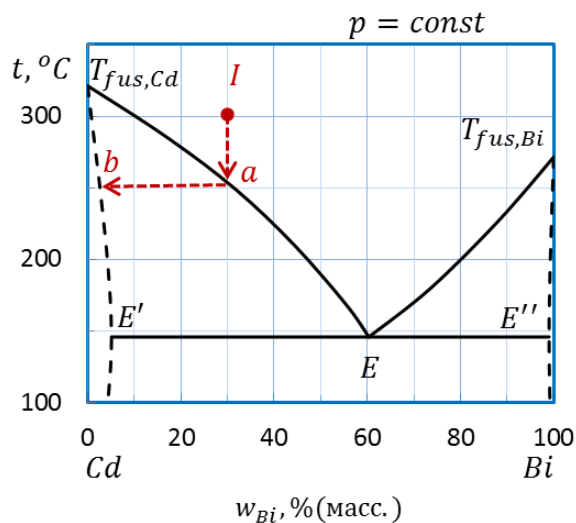


Рисунок 2.34 – Диаграмма состояния *Bi* – *Cd*.

Определение температуры начала кристаллизации расплава *I*
и состава первых кристаллов

Для определения состава первых кристаллов проводим при постоянной температуре внутри гетерогенной области *ноду* (линию, соединяющую фазы, находящиеся в равновесии) от линии пересечения кривой ликвидуса до линии солидуса $T_{fus,Cd} - E'E'' - T_{fus,Bi}$ – точка *b*. Первые кристаллы – твердый раствор *Bi* в *Cd* состава примерно 2 масс.% *Bi* и 98 масс.% *Cd*.

При дальнейшем охлаждении (рисунок 2.35) от точки *a* до точки *a'* в системе сосуществуют две фазы: расплав и твердый раствор *Bi* в *Cd*. Состав твердого раствора при понижении температуры меняется по кривой $T_{fus,Cd} - E'$ от *b* (2 % (масс.) *Bi*) до точки *E'* (5 % (масс.) *Bi*), поскольку при какой бы температуре внутри этой области не проводили бы *ноду*, один конец ее упирается в линию солидуса $T_{fus,Cd} - E'$, ограничивающей область существования твердого раствора. Другой конец *ноды* оказывается на линии ликвидуса $T_{fus,Cd} - E$. Состав жидкой фазы при понижении температуры от точки *a* до точки *a'* меняется от точки *a* (30 % (масс.) *Bi*) до точки *E* (60 % (масс.) *Bi*) по кривой ликвидуса.

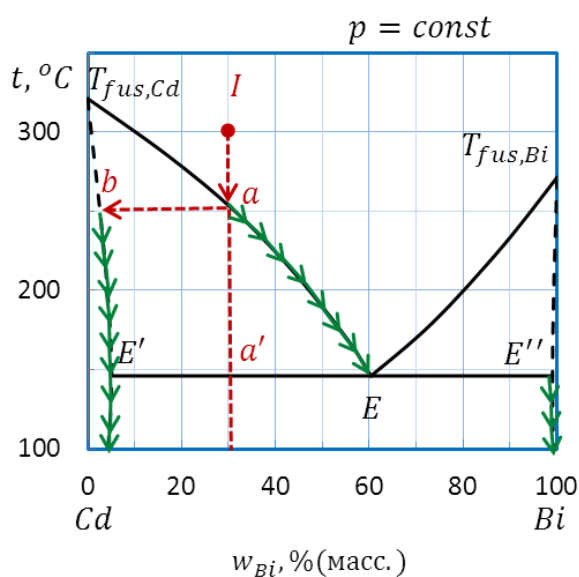


Рисунок 2.35 – Диаграмма состояния *Bi* – *Cd*.
Определение состава фаз при охлаждении расплава *I*

Таким образом, при кристаллизации жидкости исходного состава *I* меняется как состав твердой, так и жидкой фаз. В обеих фазах при понижении температуры увеличивается содержание *Bi*, количество твердого раствора увеличивается, количество расплава уменьшается.

По достижении линии эвтектики $E'E''$ из последних капелек расплава состава *E* помимо твердого раствора состава *E'* начинает кристалловаться еще один твердый раствор состава *E''* (примерно 98 % (масс.) *Bi*). Температура системы остается постоянной, пока кристаллизация полностью не закончится.

Последующее понижение температуры свидетельствует об охлаждении гетерогенной системы, состоящей из смеси твердых растворов (рисунок 2.35: стрелки на диаграмме от точек *E'* и *E''* вниз).

Пример: Определите температуру начала плавления, количество и состав фаз при этой температуре системы состава *II* (80 % (масс.) *Bi*, 100°C) диаграммы плавкости *Bi* – *Cd*, приведенной на рисунке 2.32.

Решение:

Проводим перпендикуляр от точки *II* вверх (рисунок 2.36). Штриховая прямая пересекает линию эвтектики $E' - E - E''$ при температуре 145°C – температуре начала плавления.

При температуре эвтектики система состоит из трех фаз: точка E' показывает состав одной твердой фазы – твердый раствор Bi в Cd (~ 5 % (масс.) Bi), точка E'' – состав другой твердой фазы – твердый раствор Cd в Bi (~ 98 % (масс.) Bi), наконец, точка E соответствует составу первых капель жидкой фазы – эвтектического расплава. Состав расплава – 60 % (масс.) Bi и 40 % (масс.) Cd .

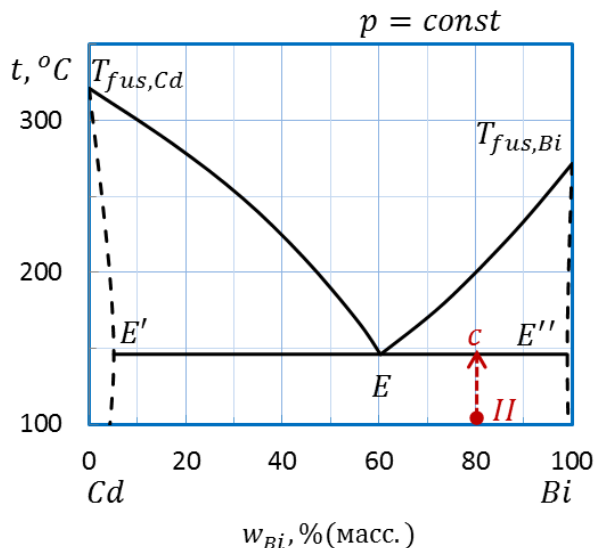


Рисунок 2.36 – Диаграмма состояния $Bi - Cd$.
Определение температуры начала плавления

Пример: Начертите схематические кривые охлаждения расплавов составов I (30 % (масс.) Bi), II (80 % (масс.) Bi) и III (100 % (масс.) Bi) диаграммы плавкости $Bi - Cd$ (рисунок 2.32), определив число и состав фаз и рассчитав число степеней свободы в характерных точках и на каждом участке кривых охлаждения.

Решение:

Проводим перпендикуляр (или *изоплету*, т.е. линию постоянного состава, проходящую через несколько температур) от точки I (30 % (масс.) Bi) при температуре $300^\circ C$ вниз до оси состава. Штриховая прямая пересекает линию ликвидуса в точке a и линию эвтектики в точке a' , на оси состава ставим точку a'' .

Рассчитываем число степеней свободы системы s по правилу фаз Гиббса для диаграммы состояния, построенной при постоянном давлении. Для расчета выделяем интервалы Ia , aa' , точку a' и интервал $a'a''$. Во всех случаях система является двухкомпонентной: Cd и Bi , т.е. $k = 2$.

- Ia : $s = 2 + 1 - 1 = 2$ ($f = 1$, одна жидкая фаза – двухкомпонентный расплав).
- aa' : $s = 2 + 1 - 2 = 1$ ($f = 2$, сосуществуют две фазы – расплав и твердый раствор Bi в Cd).
- a' : $s = 2 + 1 - 3 = 0$ ($f = 3$, в равновесии три фазы – расплав, твердый раствор Bi в Cd и твердый раствор Cd в Bi).
- $a'a''$: $s = 2 + 1 - 2 = 1$ ($f = 2$, сосуществуют две фазы – твердый раствор Bi в Cd и твердый раствор Cd в Bi).

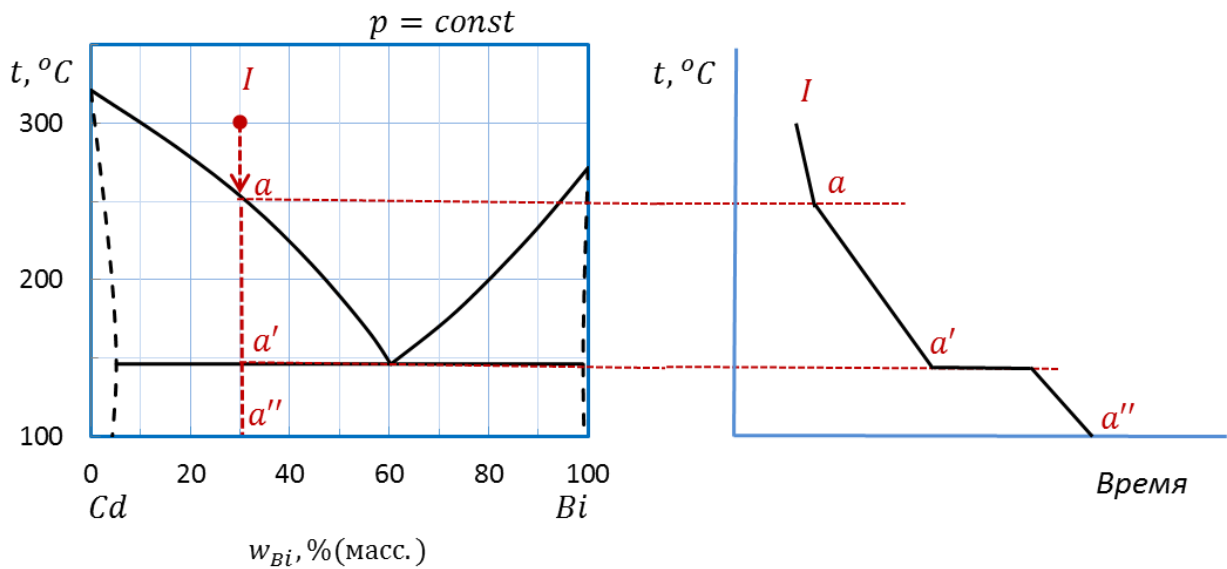


Рисунок 2.37 – Диаграмма состояния $\text{Bi} - \text{Cd}$.
Построение кривой охлаждения расплава I

Переносим точки изменения числа фаз a и a' на соседний график температура - время.

Чертим кривую охлаждения, учитывая, что падение температуры при охлаждении системы более резкое, если система бивариантна ($s = 2$); более пологое вследствие выделения теплоты при кристаллизации, если система моновариантна ($s = 1$). Наконец, температура остается постоянной для невариантной системы ($s = 0$).

В случае II (рисунок 2.38) также проводим изоплету (или перпендикуляр) от температуры 300°C вниз до оси состава. Штриховая прямая пересекает линию ликвидуса в точке b и линию эвтектики в точке b' , на оси состава ставим точку b'' .

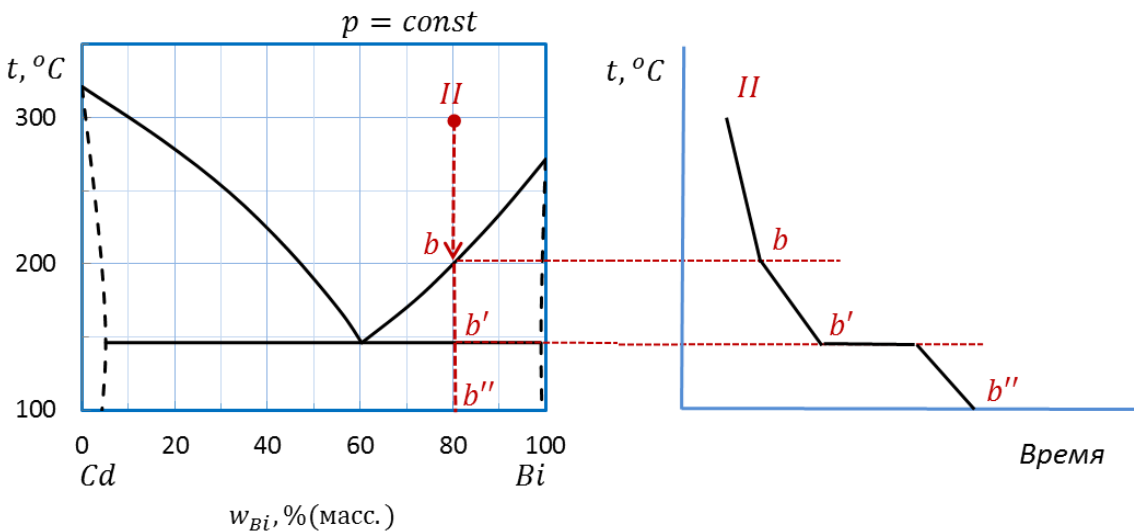


Рисунок 2.38 – Диаграмма состояния $\text{Bi} - \text{Cd}$.
Построение кривой охлаждения расплава II

Для расчета выделяем интервалы IIb , bb' , точку b' и интервал $b'b''$. Во всех случаях система так же, как и в первом случае, является двухкомпонентной: Cd и Bi , т.е. $k = 2$.

- IIIb*: $s = 2 + 1 - 1 = 2$ ($f = 1$, одна жидкая фаза – двухкомпонентный расплав).
- bb'*: $s = 2 + 1 - 2 = 1$ ($f = 2$, сосуществуют две фазы – расплав и твердый раствор Cd в Bi).
- b'*: $s = 2 + 1 - 3 = 0$ ($f = 3$, в равновесии три фазы – расплав, твердый раствор Cd в Bi и твердый раствор Bi в Cd).
- b'b''*: $s = 2 + 1 - 2 = 1$ ($f = 2$, сосуществуют две фазы – твердый раствор Cd в Bi и твердый раствор Bi в Cd).

Сносим точки изменения числа фаз b и b' на график температура-время.

Рисуем схематично кривую охлаждения аналогично примеру I.

В случае *III* (рисунок 2.39) проводим изоплету от температуры 300°C до оси состава. Штриховая прямая пересекает температуру плавления Bi в точке c , на оси состава ставим точку c' .

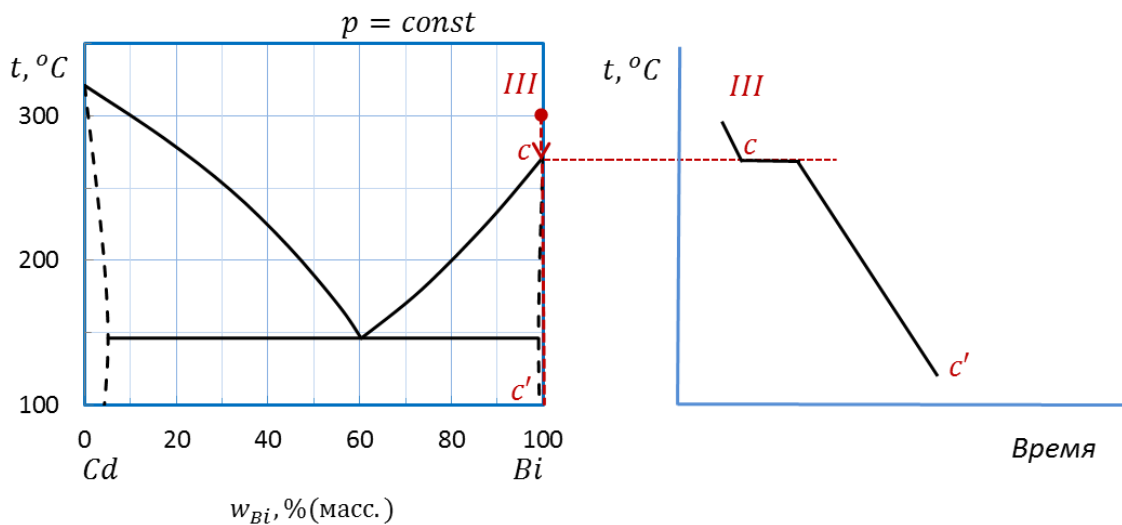


Рисунок 2.39 – Диаграмма состояния Bi – Cd.
Построение кривой охлаждения расплава *III*

Для расчета выделяем интервалы *IIIc*, точку c и интервал cc' . Во всех случаях система является однокомпонентной: один компонент Bi, т.е. $k = 1$.

- IIIc*: $s = 1 + 1 - 1 = 1$ ($f = 1$, одна жидкая фаза – жидкий Bi).
- c : $s = 1 + 1 - 2 = 0$ ($f = 2$, в равновесии две фазы – жидкий и кристаллический Bi).
- cc' : $s = 1 + 1 - 1 = 1$ ($f = 1$, одна твердая фаза – кристаллы Bi).

Переносим точку изменения числа фаз c на график температура – время.

Чертим кривую охлаждения аналогично случаям I и II.

Пример: Начертите схематическую кривую охлаждения расплава состава a (60 % B) диаграммы плавкости A – B (рисунок 2.26), определив число и состав фаз и рассчитав число степеней свободы в характерных точках и на каждом участке кривой охлаждения.

Решение:

Проводим изоплету (рисунок 2.40) от фигуративной точки d до оси состава. Штриховая прямая пересекает кривую ликвидуса в точке d' , кривую солидуса – в точке d'' , на оси состава ставим точку d''' .

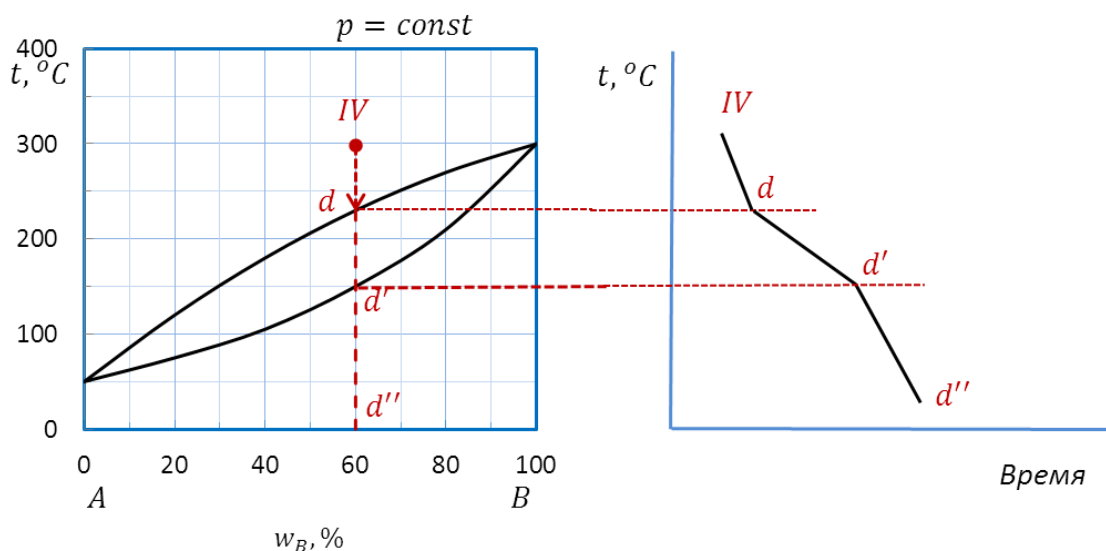


Рисунок 2.40 – Диаграмма состояния A – B.
Построение кривой охлаждения расплава IV.

Для расчета варианности системы выделяем интервалы dd' , $d'd''$ и интервал $d''d'''$.
Во всех случаях система является двухкомпонентной, т.е. $k = 2$.

dd' : $s = 2 + 1 - 1 = 2$ ($f = 1$, одна жидкая фаза – расплав).

$d'd''$: $s = 2 + 1 - 2 = 1$ ($f = 2$, в равновесии две фазы – расплав и твердый раствор A и B).

$d''d'''$: $s = 2 + 1 - 1 = 2$ ($f = 1$, одна твердая фаза – твердый раствор A и B).

Переносим точки изменения числа фаз на график температура – время.

Чертим кривую охлаждения. На кривой охлаждения видны точки перегиба, соответствующие температурам начала (d') и конца кристаллизации (d'').

Пример: Вычислите массы равновесных фаз при температуре 200°C для 10 кг исходной смеси состава l (20 % (масс.) Вi) диаграммы плавкости Cd – Вi, приведенной на рисунке 2.32.

Решение:

Для вычисления масс фаз, находящихся в равновесии, при температуре 200°C проводим через состав l (20 % (масс.) Вi) ноду внутри гетерогенной области kn . Один конец ноды k показывает состав твердой фазы – примерно 4 % (масс.) Вi и 96 % (масс.) Cd, другой конец ноды n находится на кривой ликвидуса и позволяет определить состав сосуществующей жидкой фазы: 47 % (масс.) Вi и 53 % (масс.) Cd, соответственно.

Составляем правило рычага:

$$kl \cdot m_s = m_l \cdot ln.$$

При подстановке вместо отрезков разности составов, выраженных, например, по % (масс.) Вi, получаем уравнение:

$$(20 - 4) \cdot m_s = m_l \cdot (47 - 20).$$

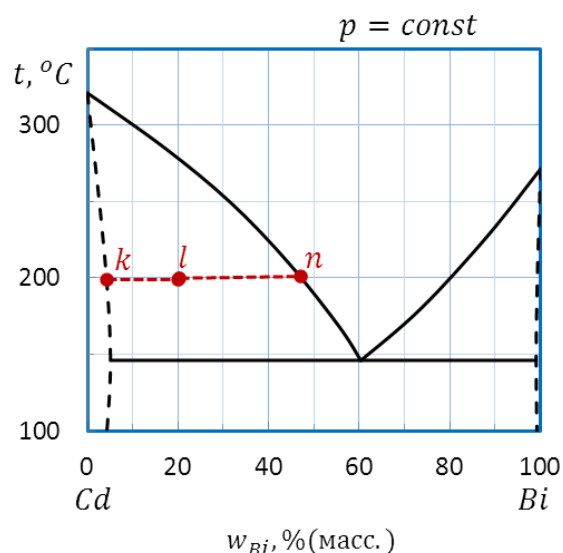


Рисунок 2.41 – Диаграмма состояния Bi – Cd.

Вычисление массы равновесных фаз системы состава l по правилу рычага

Второе уравнение, необходимое для решения, связывает массы равновесных фаз и массу исходной смеси (10 кг):

$$m_s + m_l = m_{mix} = 10 \text{ кг}$$

Решаем совместно оба уравнения. Результат:

$$m_s = 6,28 \text{ кг;}$$

$$m_l = 3,72 \text{ кг.}$$

Пример: Определите формулу химического соединения, образующегося между компонентами системы Te – Al (рисунок 2.42) в твердом агрегатном состоянии.

Решение:

В системе Te – Al между компонентами в твердом агрегатном состоянии возможно образование химического соединения Al_xTe_y с температурой плавления 895°C .

Для определения x и y в формуле этого соединения пересчитываем состав по первому и второму компонентам, выраженный в %(масс.) (w), в % (ат.) или %(мол.) (x) по формулам:

$$x_1 = \frac{w_1 M_2}{w_1 M_2 + w_2 M_1} \cdot 100 \text{ и } x_2 = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2 + w_2 M_1} \cdot 100 \quad (2.30)$$

Для данной диаграммы $w_{Al} = 12\%$ (масс.), $w_{Te} = 88\%$ (масс.), $M_{Al} = 26,98$ г/моль, $M_{Te} = 127,60$ г/моль.

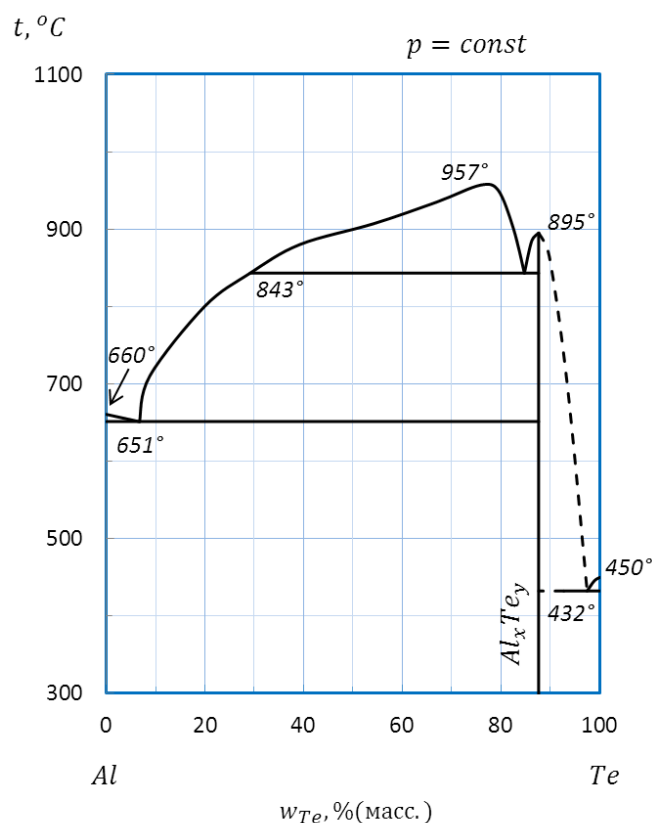


Рисунок 2.42 – Диаграмма состояния Te – Al.

Подстановка значений дает:

$$x_{Al} = \frac{w_{Al} M_{Te}}{w_{Al} M_{Te} + w_{Te} M_{Al}} \cdot 100 = \frac{12 \cdot 127.60}{12 \cdot 127.60 + 88 \cdot 26.98} \cdot 100 = 39.2 \% \text{ (мол.) Al,}$$

$$x_{Te} = \frac{w_{Te} M_{Al}}{w_{Al} M_{Te} + w_{Te} M_{Al}} \cdot 100 = \frac{88 \cdot 26.98}{12 \cdot 127.60 + 88 \cdot 26.98} \cdot 100 = 60.8 \% \text{ (мол.) Te.}$$

Отношение полученных составов, выраженных в % (ат.) или % (мол.), позволяет определить формулу химического соединения Al_xTe_y :

$$\frac{x}{y} = \frac{x_{Al}}{x_{Te}} = \frac{39.2}{60.8} \approx \frac{2}{3} \text{ или } Al_2Te_3.$$

2.2.3.9 Многовариантное задание № 7 «Анализ диаграмм плавкости»

1. Охарактеризуйте диаграмму плавкости системы $A - B$ (таблица 2.6): растворимость компонентов в жидких и твердых фазах, типы твердых растворов, наличие устойчивых и неустойчивых химических соединений.

2. Дайте описание состояния системы в различных условиях, расшифровав значение всех полей, линий и характерных точек диаграммы плавкости системы $A - B$ (таблица 2.6).

3. Определите температуру начала кристаллизации расплава состава I и состав первых кристаллов. Как изменяется состав расплава и твердой фазы при охлаждении?

4. Определите температуру начала плавления, количество и состав фаз при этой температуре для системы состава II .

5. Начертите схематические кривые охлаждения расплавов состава *I*, *II* и *III*, определив число и состав фаз и рассчитав число степеней свободы в характерных точках и на каждом участке кривой охлаждения.

6. Вычислите массы равновесных фаз при заданной температуре $t, ^\circ\text{C}$ и количестве исходной смеси состава *III*.

7. Для систем, образующих химические соединения, определите формулы этих соединений.

Таблица 2.6 – Варианты заданий

Вар.	Система <i>A-B</i>	Количество исходной смеси	Подвариант	Составы исходной смеси по <i>A, %</i>			$t, ^\circ\text{C}$
				<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	
1	Mg – Cu	500 г	1	10	60	90	550
			2	30	90	20	600
			3	80	20	5	800
			4	90	5	25	600
			5	20	15	50	500
			6	0	40	90	550
2	Cr – Sn	5 кг	1	20	90	80	1400
			2	80	20	50	300
			3	90	40	20	1200
			4	30	80	30	800
			5	50	60	40	1400
			6	10	70	60	200
3	Cd – Cu	800 г	1	100	40	50	600
			2	90	20	40	700
			3	70	80	10	900
			4	50	70	20	500
			5	20	100	30	700
			6	0	50	80	500
4	Cd – Hg	4 кг	1	100	60	40	130
			2	80	20	60	200
			3	60	40	10	50
			4	50	70	40	-75
			5	40	80	70	225
			6	20	100	60	50
5	Sn – Ag	300 г	1	10	80	20	700
			2	0	15	50	400
			3	70	40	10	850
			4	30	60	40	500
			5	40	10	70	300
			6	60	100	80	100
6	Ca – Cu	600 г	1	20	40	80	600
			2	5	70	20	600
			3	60	90	30	600
			4	90	10	50	500
			5	50	0	70	460
			6	80	60	70	500

Продолжение таблицы 2.6

Вар.	Система А-В	Количество исходной смеси	Подвариант	Составы исходной смеси по А, %			t, °C
				I	II	III	
7	Zn – Mg	700 г	1	65	90	5	600
			2	30	0	70	450
			3	40	100	90	500
			4	90	20	70	330
			5	75	40	30	250
			6	60	3	70	400
8	Bi – Co	2 кг	1	99,995	5	50	1400
			2	5	90	10	1400
			3	20	80	40	1400
			4	80	50	30	400
			5	99,985	0	60	1200
			6	50	100	70	1400
9	Sb – Ag	400 г	1	15	44	40	400
			2	5	100	20	600
			3	60	0	35	500
			4	40	20	60	500
			5	44	5	10	800
			6	25	30	80	550
10	CuCl – LiCl	2 моля	1	60	100	40	450
			2	10	70	20	525
			3	70	10	30	450
			4	0	50	15	550
			5	5	65	50	415
			6	50	0	15	550
11	AgCl – LiCl	300 г	1	30	60	10	575
			2	80	5	30	500
			3	5	85	20	550
			4	70	15	40	450
			5	15	80	50	500
			6	40	10	70	460
12	Ag ₂ SO ₄ - Na ₂ SO ₄	400 г	1	100	30	60	750
			2	60	10	35	800
			3	20	100	40	800
			4	30	70	50	750
			5	0	20	60	300
			6	90	0	80	700
13	MnSiO ₃ – CaSiO ₃	800 г	1	80	100	40	1350
			2	0	80	10	1450
			3	90	60	20	1450
			4	10	50	30	1350
			5	40	95	60	1300
			6	30	10	5	1300

Продолжение таблицы 2.6

Вар.	Система А-В	Количество исходной смеси	Подвариант	Составы исходной смеси по А, %			t, °C
				I	II	III	
14	NaCl – LiCl	0,5 моля	1	100	80	40	565
			2	10	40	50	600
			3	5	0	60	650
			4	40	10	70	675
			5	60	5	80	725
			6	80	60	5	500
15	NaNO ₃ – NaNO ₂	500 г	1	100	50	30	230
			2	80	40	10	260
			3	60	30	90	290
			4	10	85	60	240
			5	20	90	70	250
			6	40	0	80	260
16	TiCl – KCl	800 г	1	30	100	60	550
			2	50	0	95	430
			3	100	50	10	725
			4	10	40	20	650
			5	50	60	30	650
			6	70	20	50	600
17	PbCl ₂ – KCl	500 г	1	30	67	40	400
			2	60	100	40	450
			3	0	50	90	450
			4	70	40	60	425
			5	67	33	45	425
			6	90	60	70	400
18	PbBr ₂ – PbF ₂	300 г	1	45	20	80	400
			2	15	80	40	560
			3	25	50	10	600
			4	10	60	20	590
			5	80	0	40	500
			6	95	30	60	500
19	TiCl – CuCl	800 г	1	100	40	60	200
			2	60	80	10	300
			3	5	95	30	200
			4	40	66	20	250
			5	95	50	60	150
			6	66	20	80	300
20	PbCl ₂ – PbF ₂	400 г	1	90	45	60	550
			2	50	35	10	650
			3	10	95	40	570
			4	45	20	70	500
			5	20	40	80	500
			6	40	0	5	700

Продолжение таблицы 2.6

Вар.	Система А-В	Количество исходной смеси	Подвариант	Составы исходной смеси по А, %			t, °C
				I	II	III	
21	CuBr – KBr	800 г	1	40	90	20	500
			2	50	0	90	200
			3	20	100	80	200
			4	33	80	60	200
			5	90	50	10	400
			6	80	10	95	400
22	TiCl – AgCl	0,2 моля	1	42	100	60	225
			2	0	30	80	275
			3	10	60	90	350
			4	50	80	20	300
			5	66	90	30	250
			6	20	70	55	225
23	BaCl ₂ – BaF ₂	300 г	1	50	75	40	950
			2	40	95	20	1000
			3	75	60	15	1000
			4	20	50	60	975
			5	35	85	70	900
			6	100	10	90	875
24	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ – 2NaAlSiO ₄	6 кг	1	20	70	10	1400
			2	5	80	20	1375
			3	15	90	30	1325
			4	10	40	60	1350
			5	40	20	70	1400
			6	0	60	5	1300
25	TiNO ₂ – NaNO ₂	300 г	1	10	80	90	150
			2	95	50	10	220
			3	70	90	20	180
			4	60	95	30	150
			5	0	80	50	180
			6	30	100	85	150
26	NaOH – NaF	2 кг	1	70	95	5	900
			2	15	5	80	300
			3	60	80	20	400
			4	85	0	40	700
			5	100	20	70	300
			6	40	5	50	250
27	CaMgSi ₂ O ₆ – NaAlSi ₂ O ₆	6 кг	1	20	70	40	1500
			2	5	80	20	1400
			3	15	90	30	1300
			4	10	40	60	1400
			5	35	20	70	1600
			6	0	60	20	1350

Продолжение таблицы 2.6

Вар.	Система А-В	Количество исходной смеси	Подвариант	Составы исходной смеси по А, %			t, °С
				I	II	III	
28	NaNO ₃ – KNO ₃	4 кг	1	50	30	80	250
			2	70	40	10	275
			3	80	20	20	250
			4	90	0	50	150
			5	100	25	60	150
			6	10	60	90	300
29	FeI ₂ – CrI ₂	700 г	1	5	90	50	700
			2	60	0	20	750
			3	80	100	30	750
			4	100	60	40	650
			5	25	40	60	650
			6	15	50	80	590
30	MgAl ₂ O ₄ – ZrO ₂	4 кг	1	40	5	60	1700
			2	60	30	10	2300
			3	80	20	5	1700
			4	90	0	20	2000
			5	100	42	80	1900
			6	10	60	90	2000
31	Sn - Pb	4 кг	1	0	30	90	200
			2	60	10	30	250
			3	80	50	20	275
			4	90	0	50	200
			5	100	72	95	200
			6	10	90	60	200
32	Si – Ag	700 г	1	10	90	50	900
			2	60	0	15	900
			3	100	40	5	900
			4	90	20	40	900
			5	20	30	60	1000
			6	30	100	70	1200

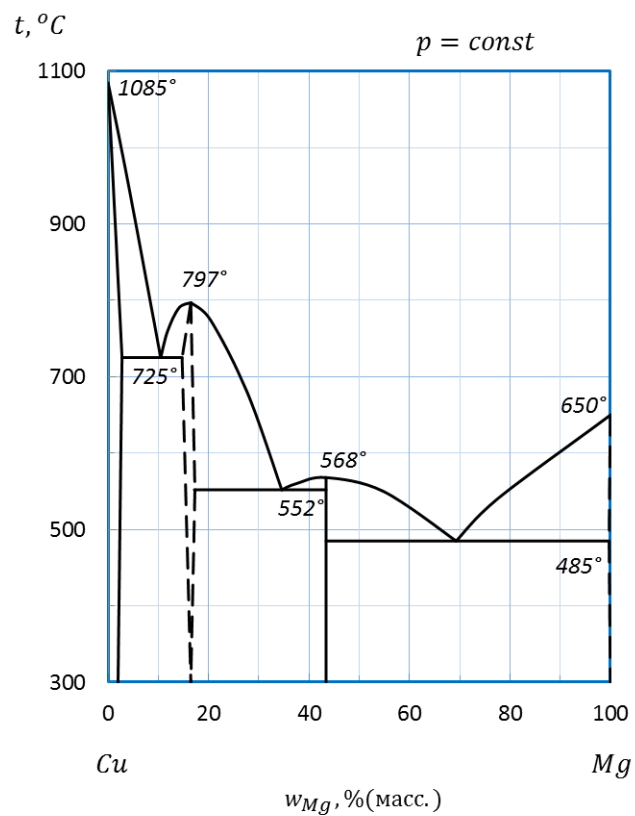


Рисунок 2.43 – Диаграмма состояния системы Mg – Cu

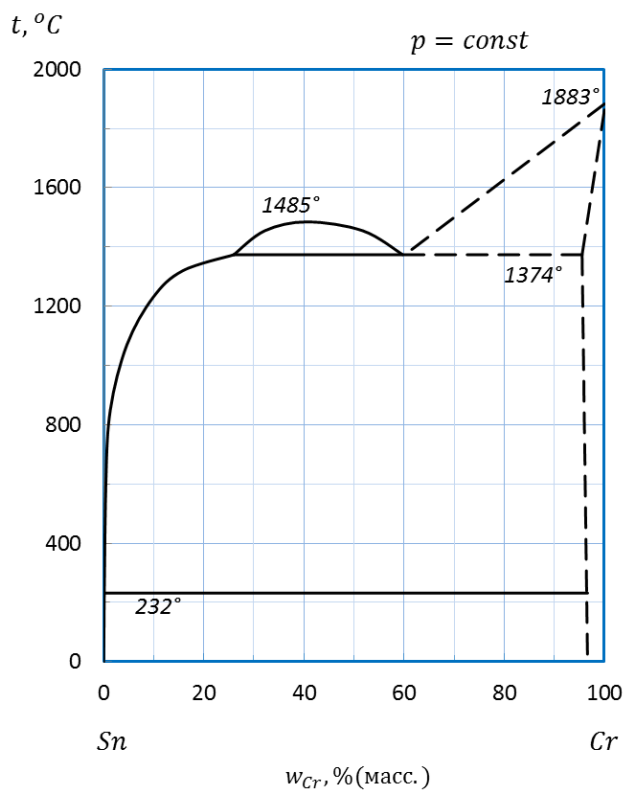


Рисунок 2.44 – Диаграмма состояния системы Cr – Sn

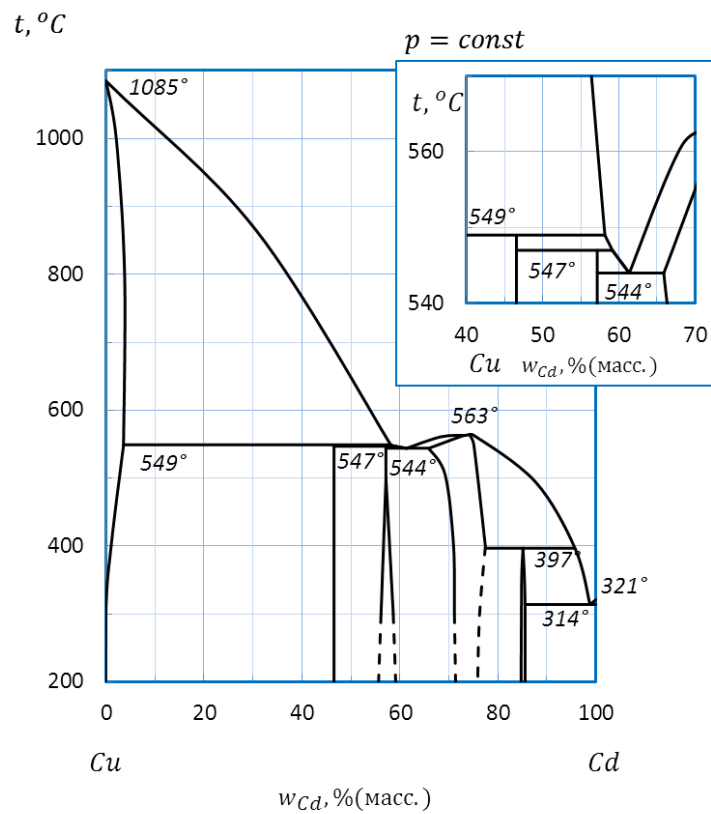


Рисунок 2.45 – Диаграмма состояния системы Cd – Cu

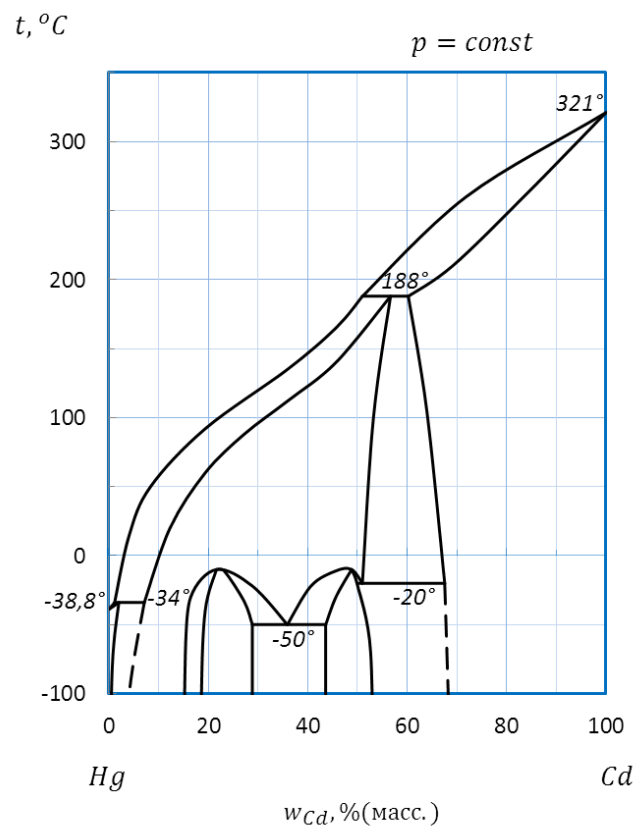


Рисунок 2.46 – Диаграмма состояния системы Cd – Hg

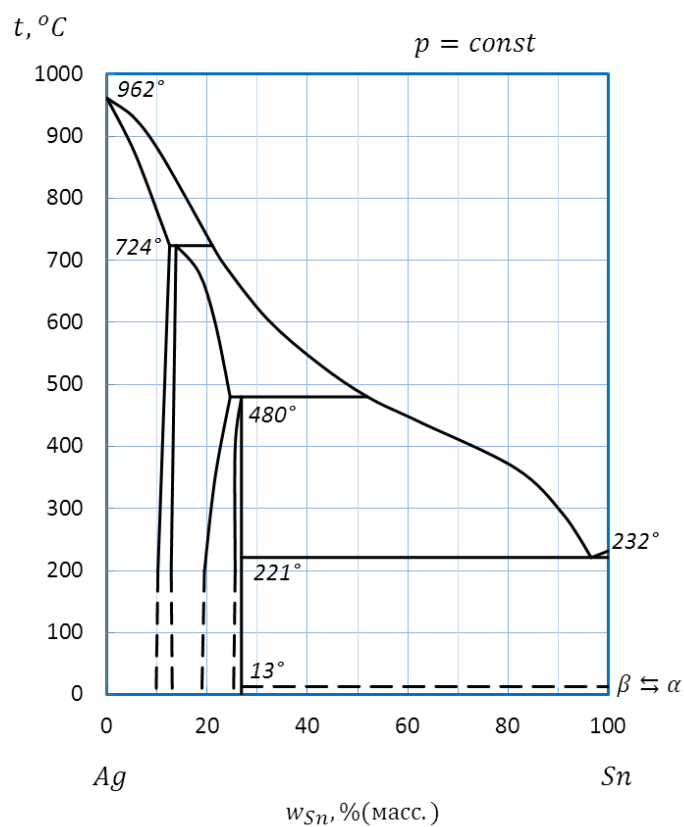


Рисунок 2.47 – Диаграмма состояния системы Sn – Ag

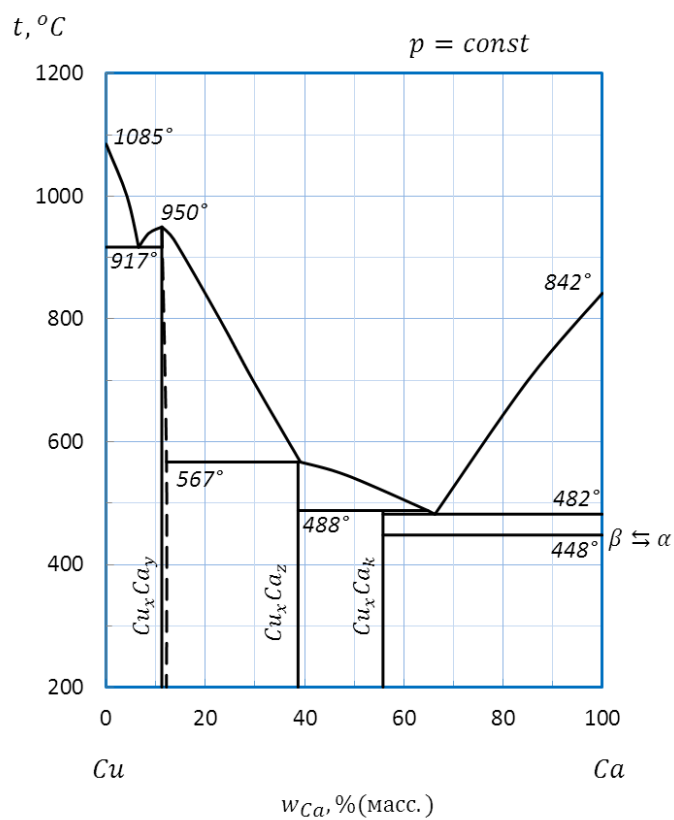


Рисунок 2.48 – Диаграмма состояния системы Ca – Cu

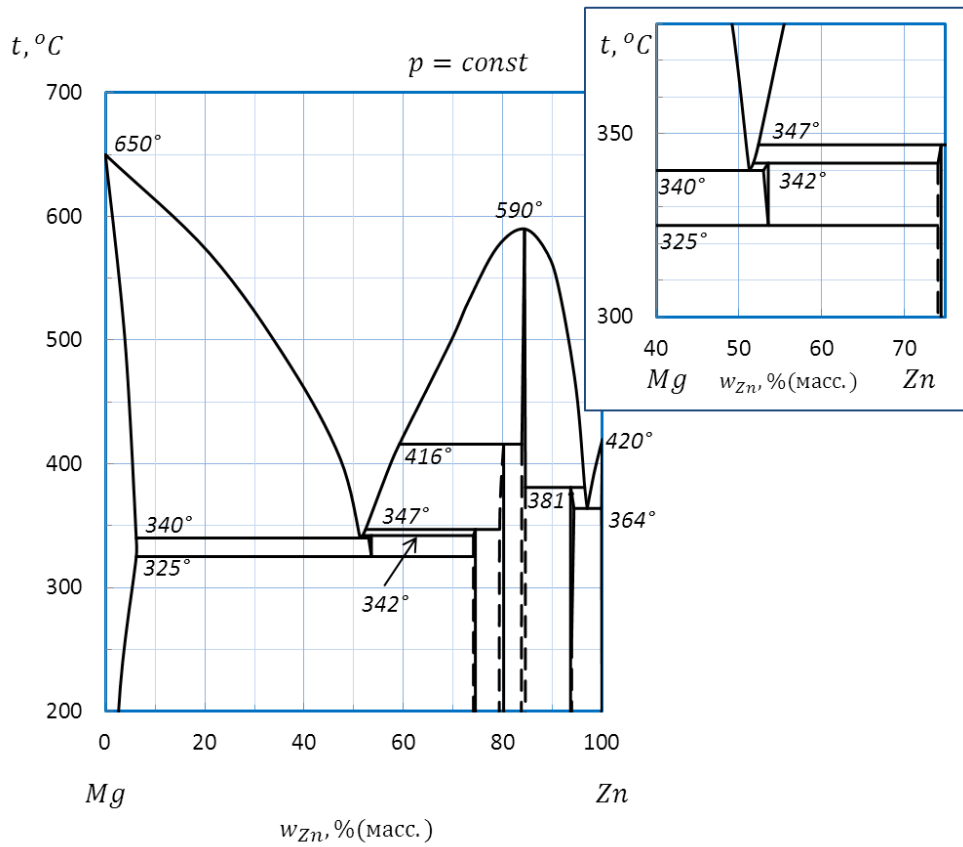


Рисунок 2.49 – Диаграмма состояния системы Zn – Mg

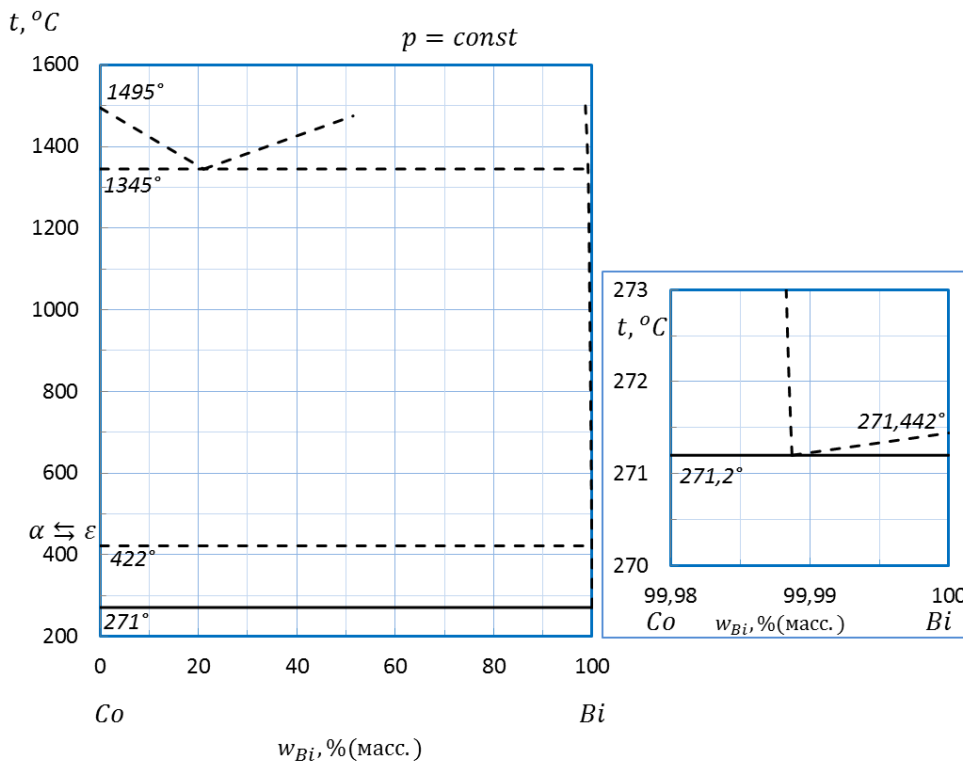


Рисунок 2.50 – Диаграмма состояния системы Bi – Co

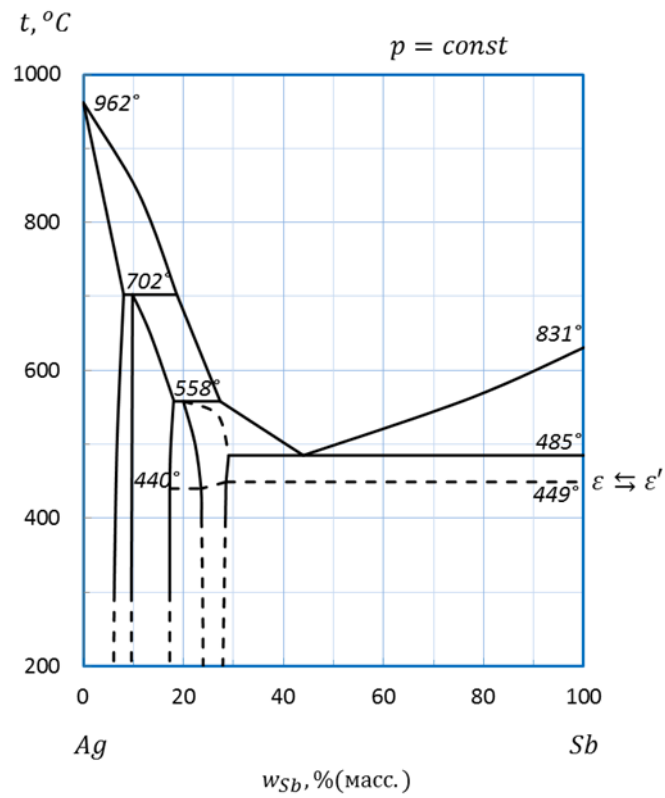


Рисунок 2.51 – Диаграмма состояния системы Sb – Ag

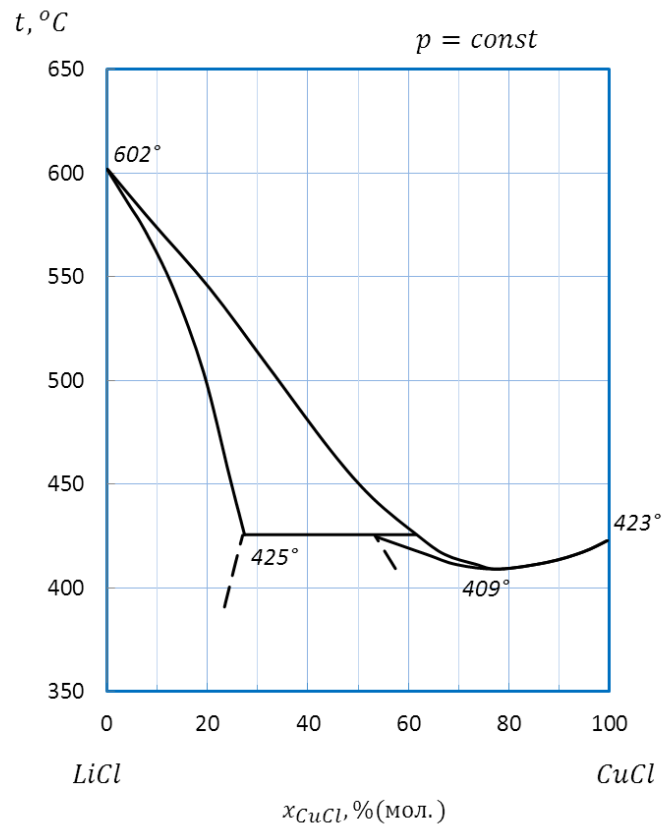


Рисунок 2.52 – Диаграмма состояния системы CuCl – LiCl

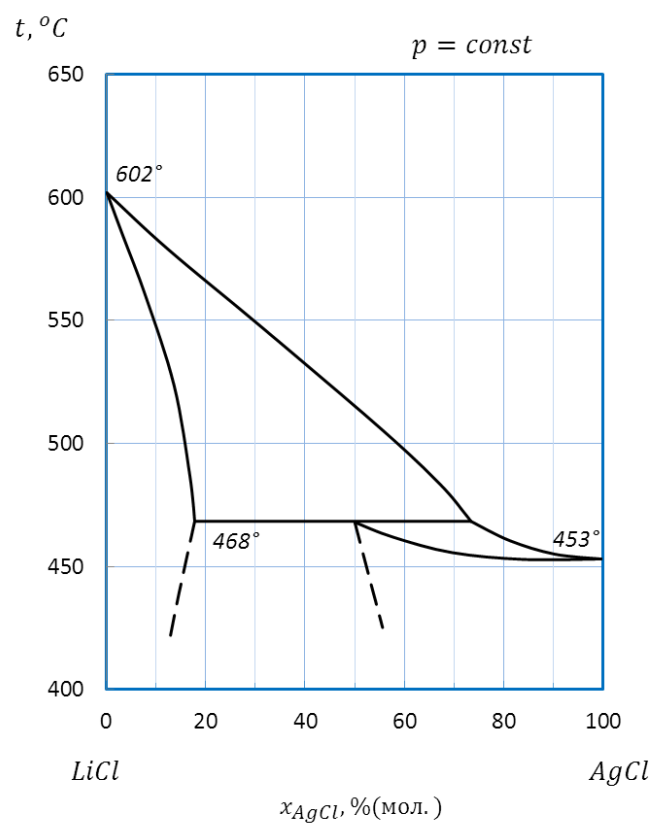


Рисунок 2.53 – Диаграмма состояния системы $\text{AgCl} - \text{LiCl}$

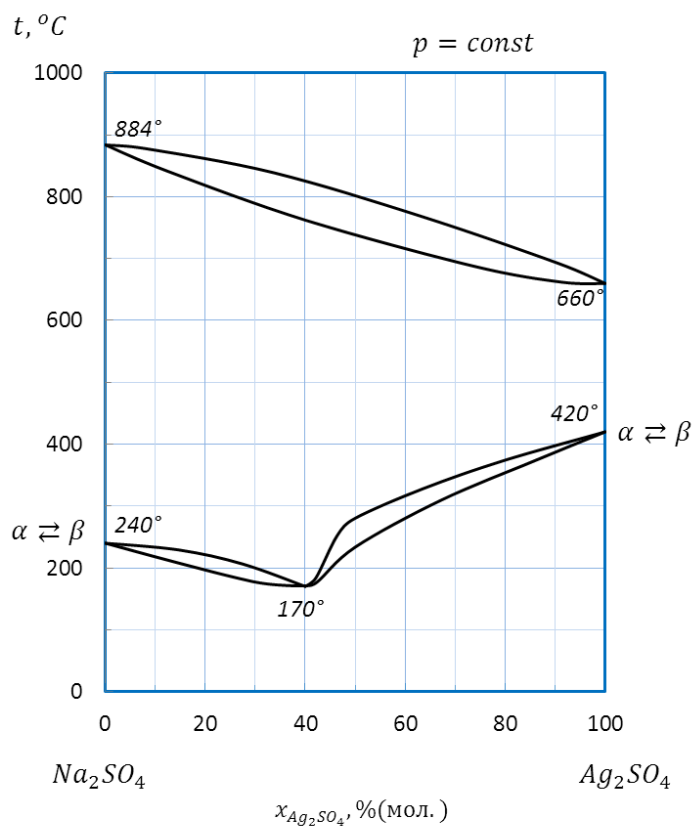


Рисунок 2.54 – Диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$

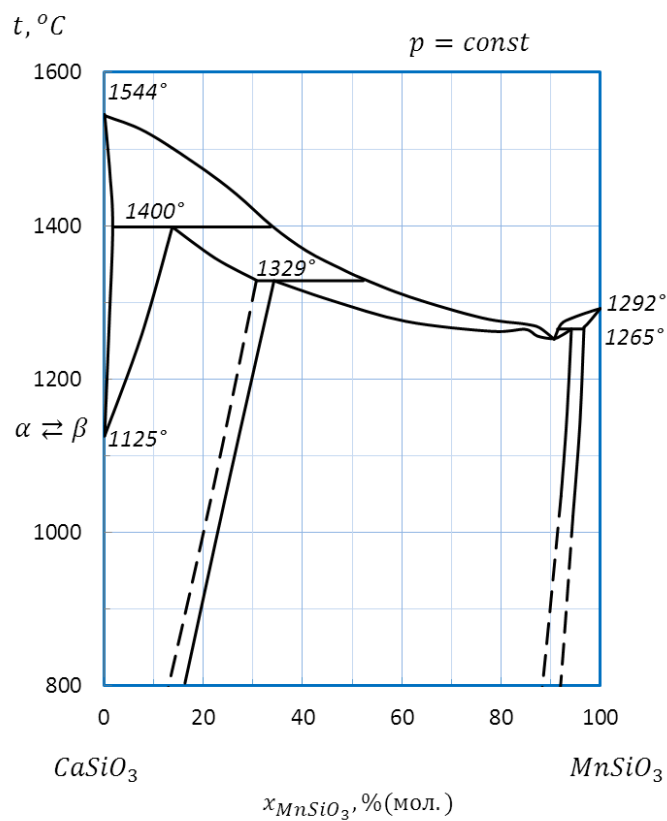


Рисунок 2.55 – Диаграмма состояния системы $\text{MnSiO}_3 - \text{CaSiO}_3$

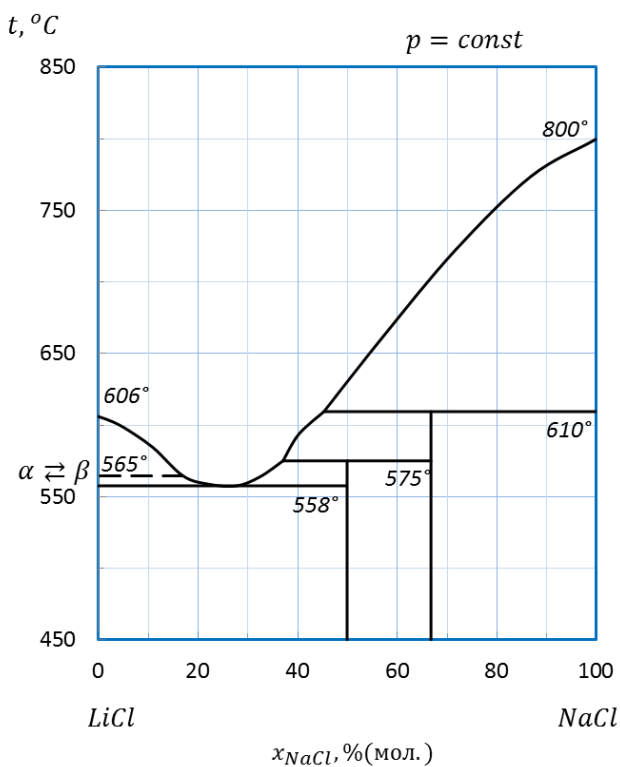


Рисунок 2.56 – Диаграмма состояния системы $\text{NaCl} - \text{LiCl}$

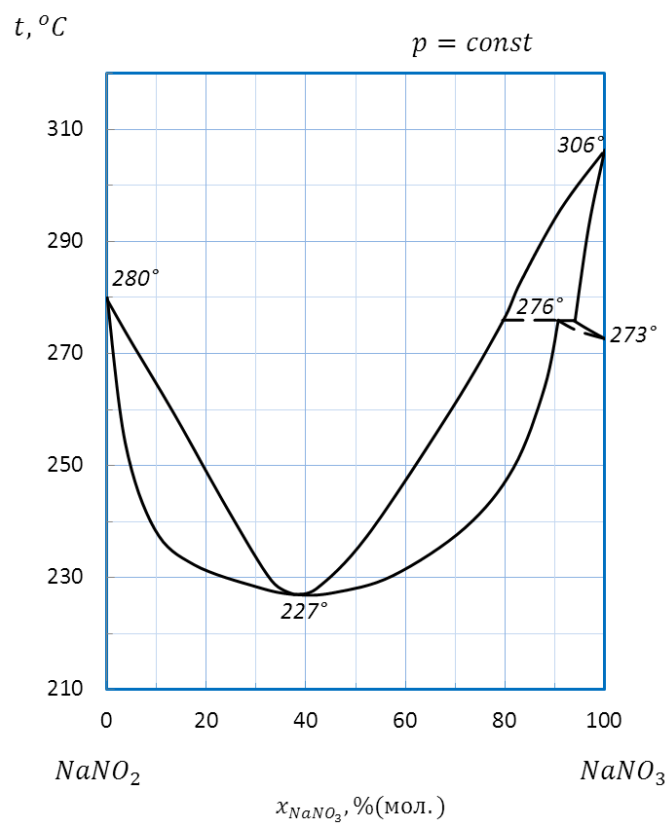


Рисунок 2.57 – Диаграмма состояния системы $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$

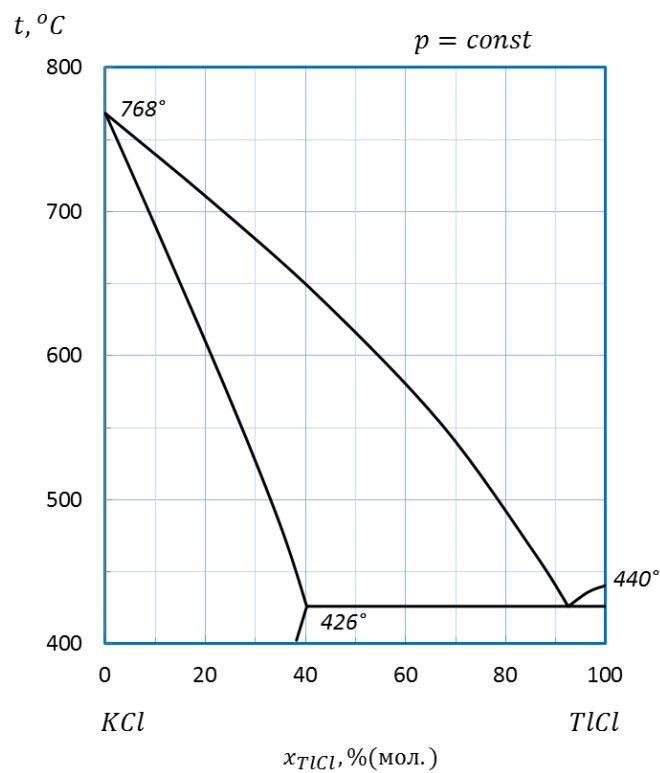


Рисунок 2.58 – Диаграмма состояния системы $\text{TlCl} - \text{KCl}$

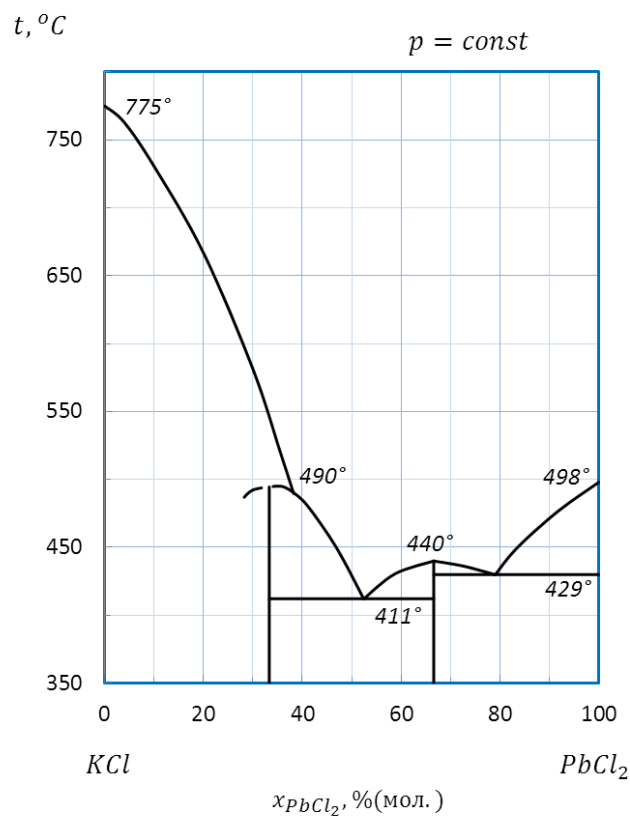


Рисунок 2.59 – Диаграмма состояния системы PbCl_2 – KCl

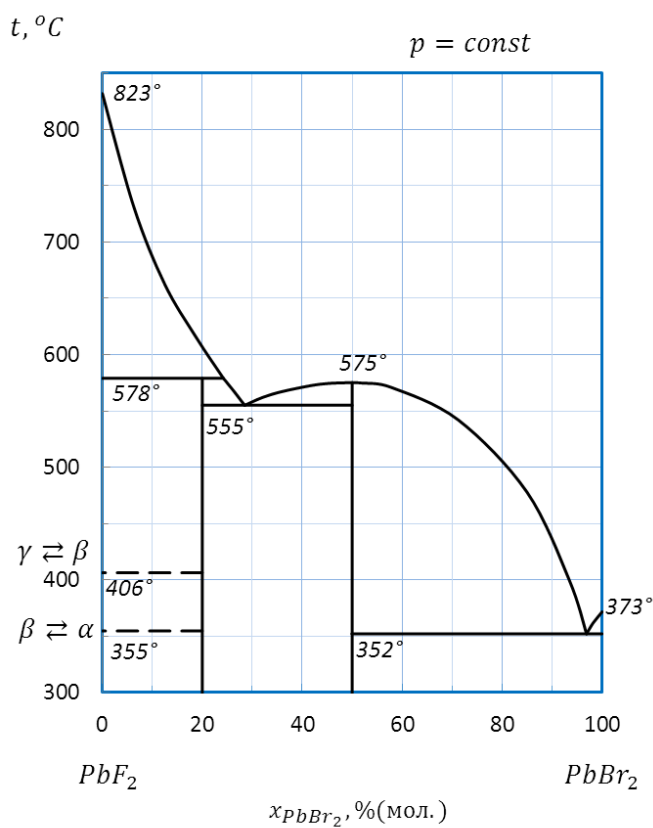


Рисунок 2.60 – Диаграмма состояния системы PbBr_2 – PbF_2

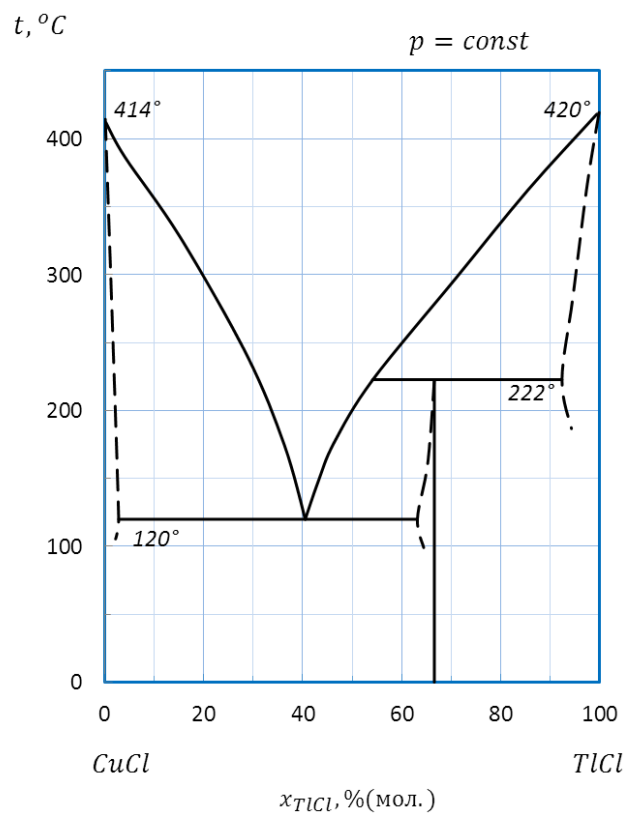


Рисунок 2.61 – Диаграмма состояния системы $TlCl - CuCl$

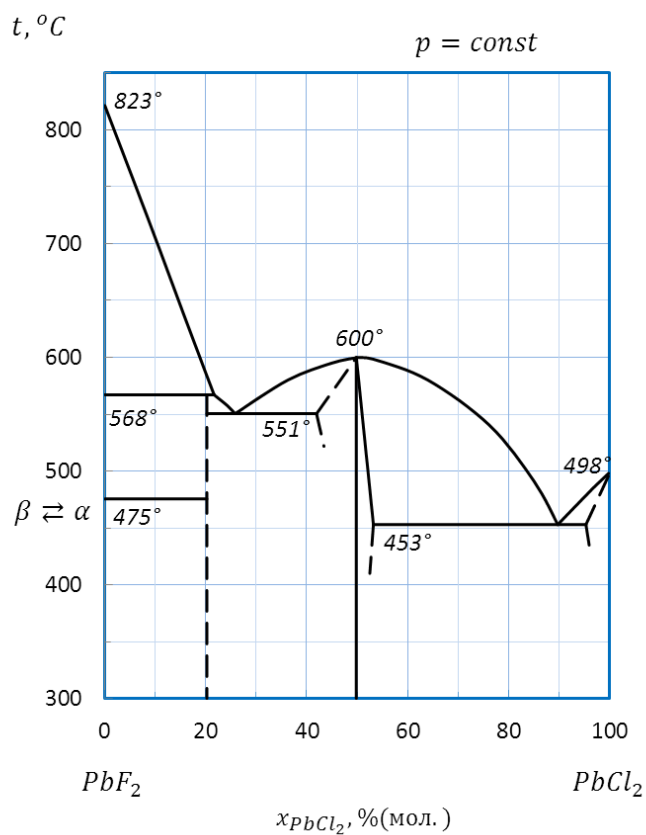


Рисунок 2.62 – Диаграмма состояния системы $PbCl_2 - PbF_2$

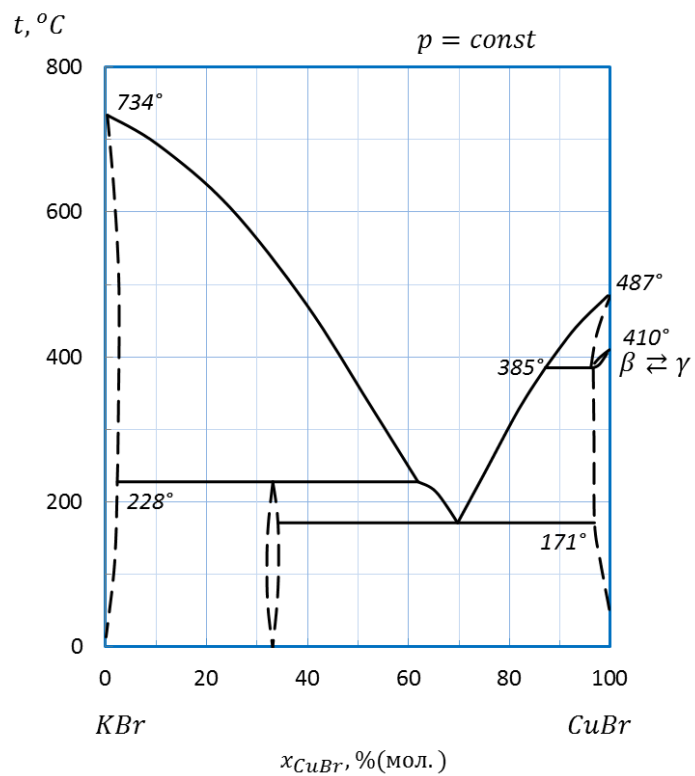


Рисунок 2.63 – Диаграмма состояния системы $\text{CuBr} - \text{KBr}$

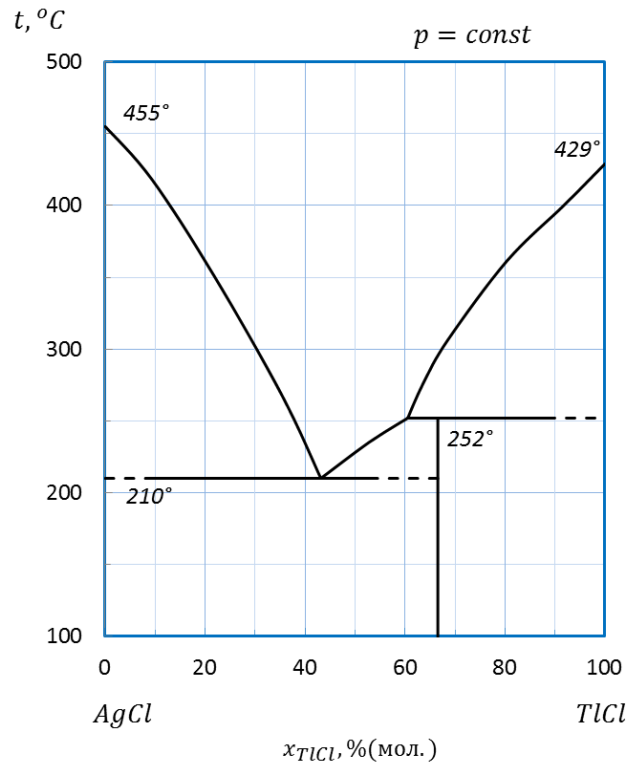


Рисунок 2.64 – Диаграмма состояния системы $\text{TlCl} - \text{AgCl}$

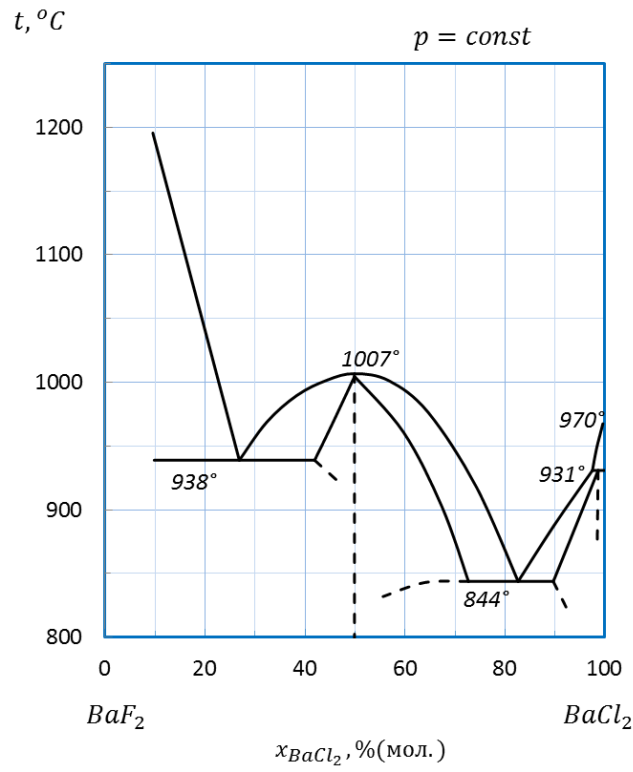


Рисунок 2.65 – Диаграмма состояния системы $\text{BaCl}_2 - \text{BaF}_2$

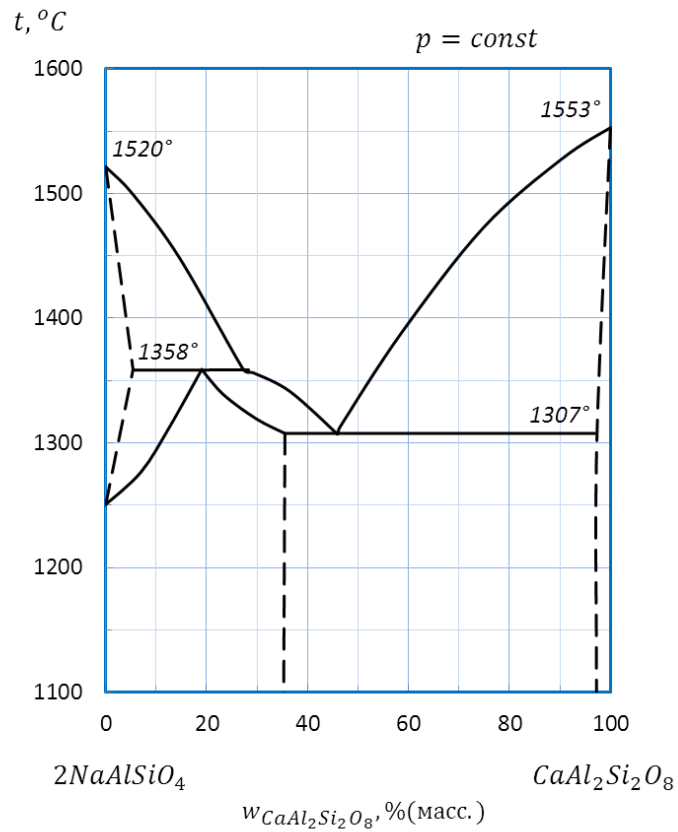


Рисунок 2.66 – Диаграмма состояния системы $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - 2\text{NaAlSiO}_4$

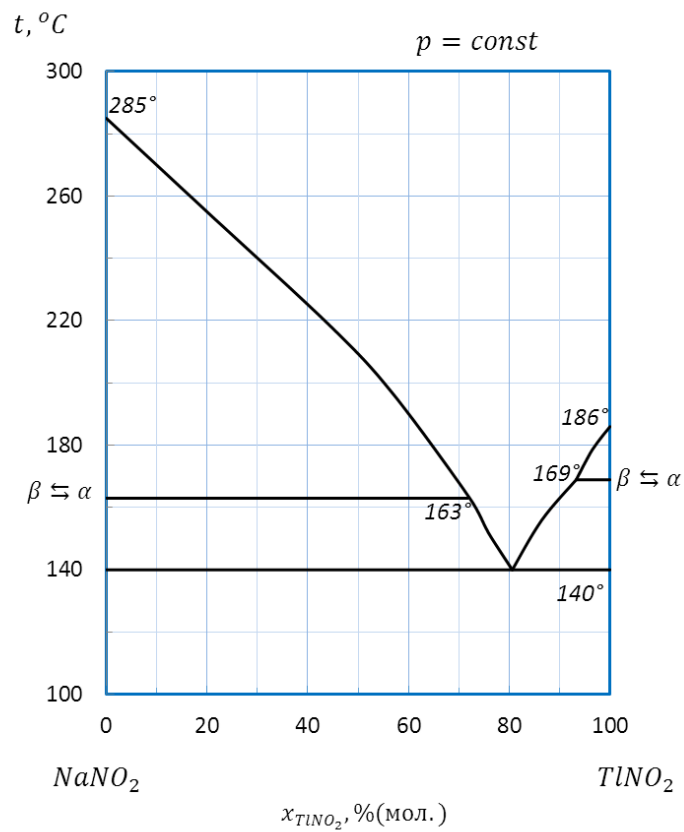


Рисунок 2.67 – Диаграмма состояния системы $TlNO_2 - NaNO_2$

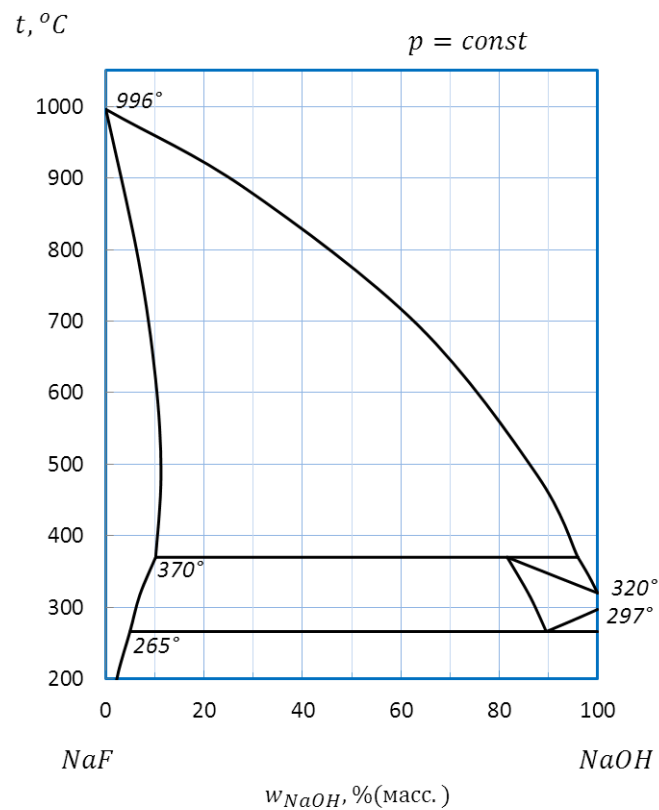


Рисунок 2.68 – Диаграмма состояния системы $NaOH - NaF$

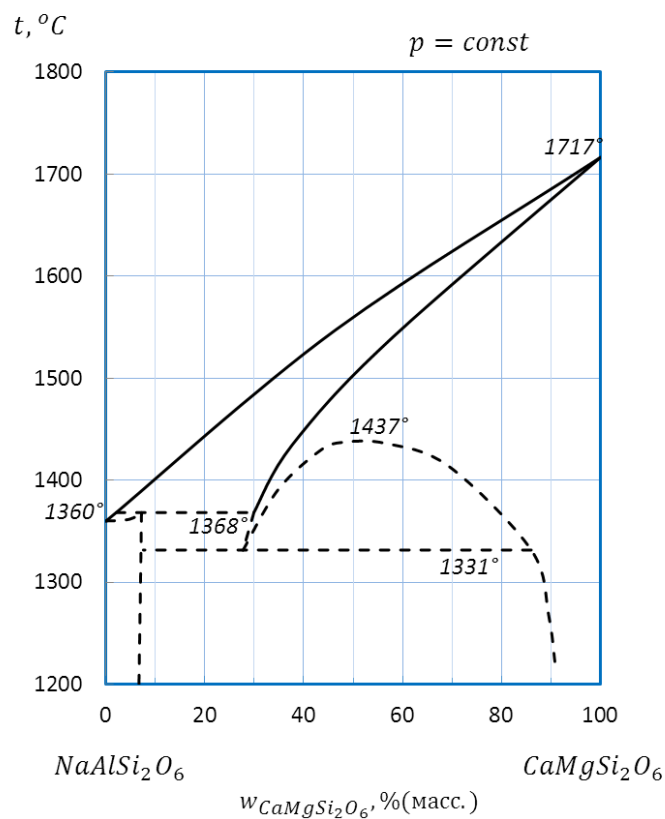


Рисунок 2.69 – Диаграмма состояния системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6$

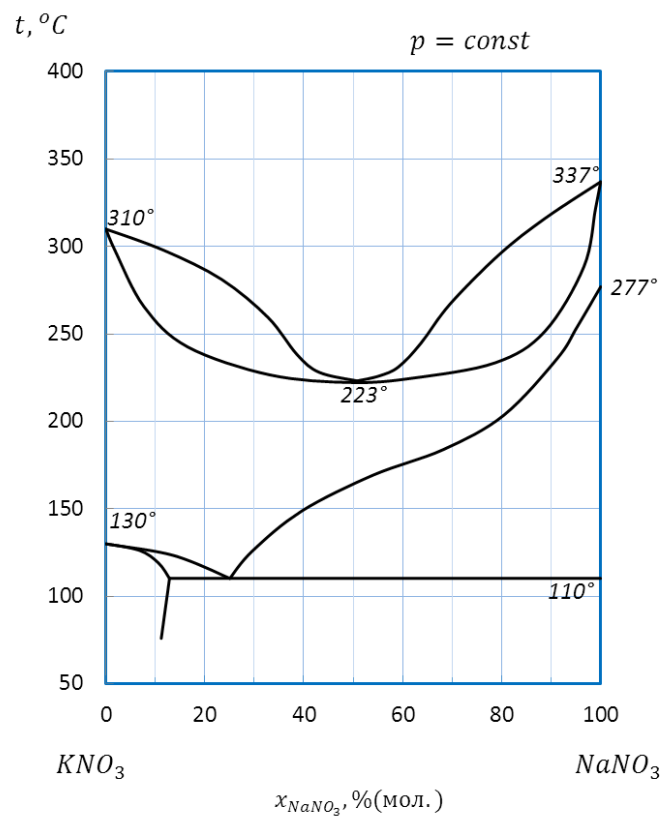


Рисунок 2.70 – Диаграмма состояния системы $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$

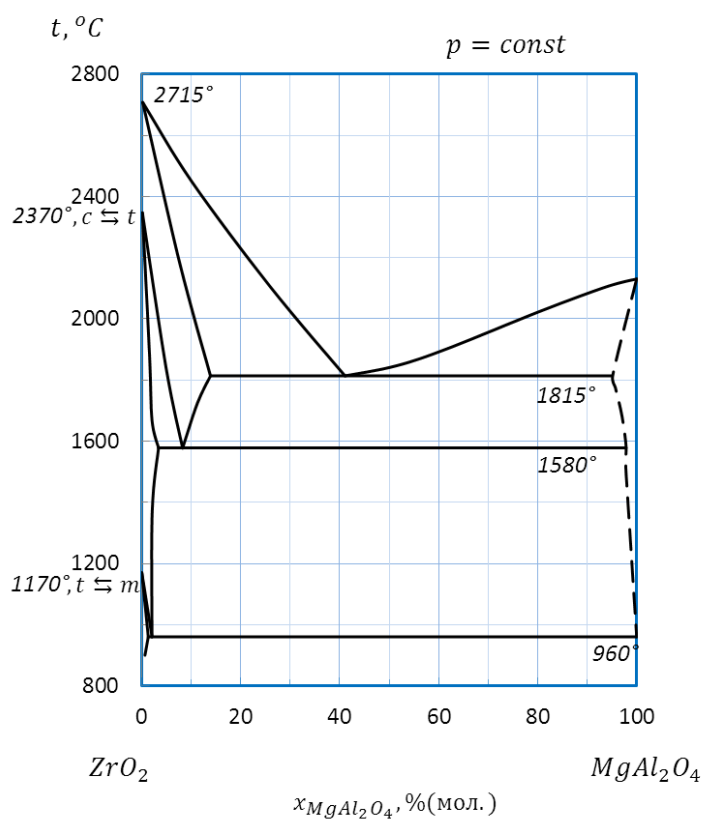


Рисунок 2.71 – Диаграмма состояния системы $MgAl_2O_4 - ZrO_2$

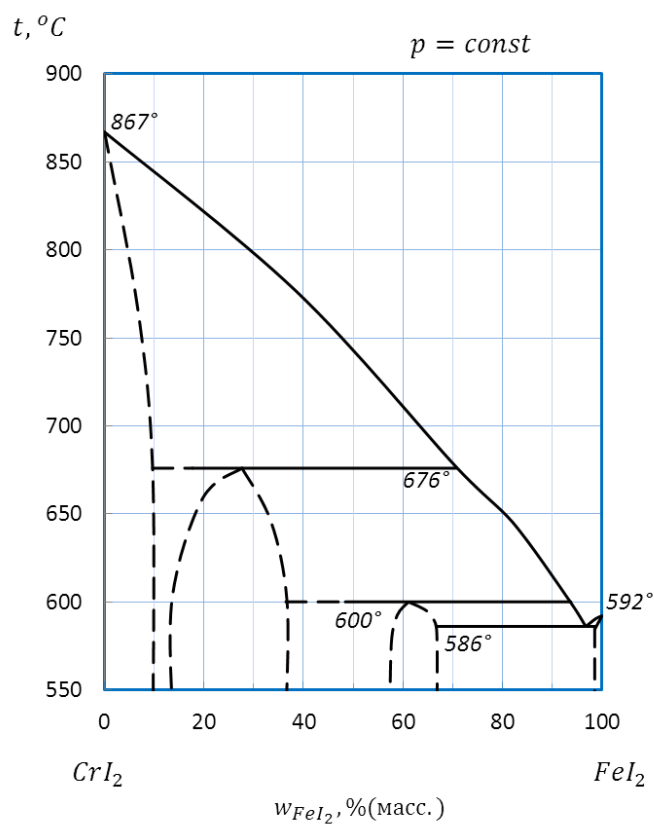


Рисунок 2.72 – Диаграмма состояния системы $FeI_2 - CrI_2$

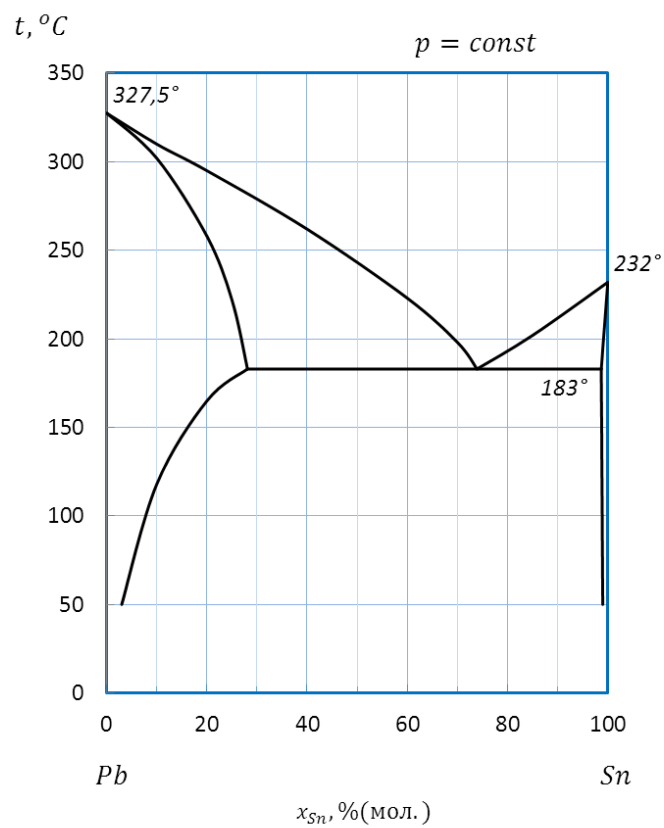


Рисунок 2.73 – Диаграмма состояния системы Sn – Pb

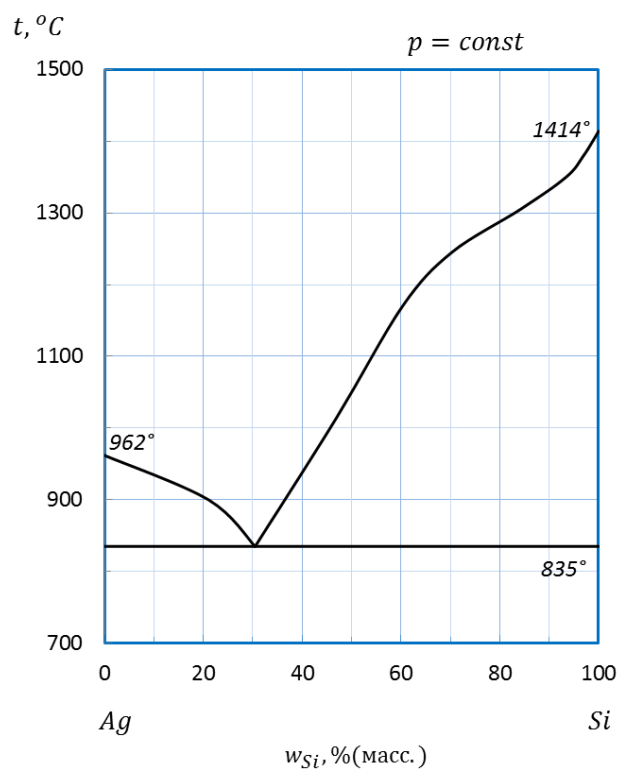


Рисунок 2.74 – Диаграмма состояния системы Si – Ag

2.3 Контрольные вопросы

1. Чем отличаются понятия фаза и агрегатное состояние вещества?
2. Что является условием фазового равновесия в системе?
3. Чем отличается число компонентов от числа составляющих веществ системы?
4. Что показывает число степеней свободы системы?
5. Что такое насыщенный пар вещества?
6. Что такое теплота испарения вещества?
7. Какие равновесия описывает уравнение Клапейрона-Клаузиуса?
8. Что называется раствором?
9. Какие растворы называются идеальными, а какие неидеальными?
10. Для каких растворов выполняется закон Рауля?
11. В чем причина положительных и отрицательных отклонений от закона Рауля?
12. Что такое активность компонента в растворе?
13. Какие свойства растворов называют коллигативными?
14. Что показывает изотонический коэффициент?
15. Какую информацию несут диаграммы состояния двухкомпонентных систем?
16. Что такое нода или коннода? Как определить составы равновесных фаз?
17. Что такое эвтектическая смесь?
18. Что показывают линии ликвидуса и солидуса?
19. Что называется кривыми охлаждения?
20. Как по кривой охлаждения определить температуры фазовых превращений?
21. Как определить устойчивость химического соединения, образующегося между компонентами в твердом агрегатном состоянии?
22. В чем различие между точками перитектики и дистектики?
23. В чем заключаются основные различия между типами твердых растворов?
24. В чем заключаются правила Розебома?
25. Что такое разрыв сплошности твердого раствора?

2.4 Вопросы к теоретическому коллоквиуму по теме «Фазовые равновесия»

1. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри.
2. Влияние давления и температуры на растворимость газов в жидкостях.
3. Идеальные и неидеальные растворы. Причины отклонения от закона Рауля.
4. Выражение для химического потенциала идеального и реального растворов.
5. Метод физико-химического анализа. Диаграммы состав-свойство. Принципы непрерывности и соответствия Н.С. Курнакова.
6. Неограниченно растворимые друг в друге жидкости. Вычисление давления и состава пара над идеальными растворами.
7. Диаграммы общее давление – состав, температура кипения – состав, состав раствора – состав пара для двухкомпонентных идеальных растворов. Первый закон Гиббса-Коновалова.
8. Диаграммы температура кипения – состав, состав раствора – состав пара для неидеальных растворов с положительными отклонениями от закона Рауля.
9. Диаграммы температура кипения – состав, состав раствора – состав пара для неидеальных растворов с отрицательными отклонениями от закона Рауля.
10. Азеотропные растворы. Второй закон Коновалова-Гиббса.
11. Методы разделения жидкостей. Виды перегонки.
12. Правило рычага и его применение.
13. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Влияние температуры на растворимость.

14. Диаграммы общее давление – состав, температура кипения – состав, состав раствора – состав пара для систем с ограниченной взаимной растворимостью жидкости.
15. Давление и состав пара над смесью взаимно нерастворимых жидкостей. Перегонка с водяным паром
16. Идеальная растворимость твердых веществ в жидкости (уравнение Шредера).
17. Термический анализ, кривые охлаждения.
18. Системы с полной взаимной нерастворимостью веществ в твердом и жидком состояниях.
19. Диаграммы плавкости систем с полной растворимостью компонентов в жидком и полной нерастворимостью в твердом состояниях (системы с простой эвтектикой).
20. Диаграммы плавкости систем с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.
21. Диаграммы плавкости систем с неограниченной растворимостью веществ в твердом состоянии. Типы твердых растворов.
22. Диаграммы плавкости систем с устойчивыми химическими соединениями.
23. Диаграммы плавкости систем с неустойчивыми химическими соединениями.
24. Коллигативные свойства разбавленных растворов. Использование их для определения молекулярного состава и молярной массы вещества.
25. Разбор диаграммы состояния.

3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

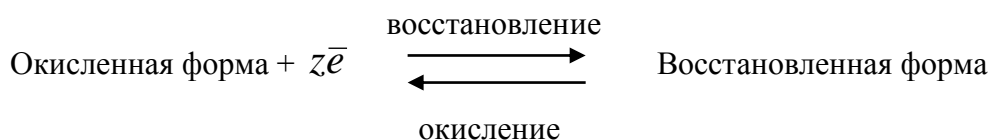
3.1 Гальванические элементы

Электрохимической системой называется часть пространства, в которой может протекать, по меньшей мере, одна электрохимическая окислительная и одна электрохимическая восстановительная реакции. Примерами электрохимических систем являются гальванические элементы, электролизеры, металлы в растворах электролитов, в том числе в морской и речной воде и во влажной атмосфере воздуха.

Гальванические элементы представляют собой электрохимическую систему, состоящую из двух электродов. В электрохимических системах окислительно-восстановительные реакции протекают на поверхности электродов.

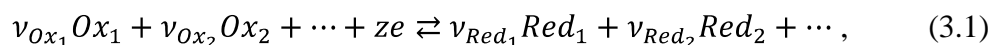
Электрод – это система, состоящая из проводника первого рода (с электронной проводимостью) и проводника второго рода (с ионной проводимостью). Проводники первого рода: металлы, некоторые оксиды металлов, графит, пирографит. Проводники второго рода: растворы и расплавы электролитов, твердые электролиты.

Электродный процесс можно представить следующей схемой:



Совокупность двух указанных процессов приводит к установлению в системе термодинамического равновесия, при котором восстановительный и окислительный процессы протекают с одинаковыми скоростями.

Уравнение равновесной электродной реакции:



где Ox_i - окисленная форма вещества;
 Red_i – восстановленная форма вещества.

В результате протекания этой равновесной реакции на границе металл|раствор возникает двойной электрический слой и устанавливается скачок потенциала, зависящий как от природы металла, так и от концентрации (активности) потенциал-определяющих ионов в растворе.

Истинные (абсолютные) значения электродных потенциалов невозможно ни измерить, ни рассчитать, поэтому эти величины определяют по отношению к выбранному стандарту. За стандарт принят стандартный водородный электрод, потенциал которого принят за ноль. В такой условной водородной шкале потенциалы могут быть измерены экспериментально, а также рассчитаны по **уравнению Нернста**:

$$E_{Ox_1, Ox_2 \dots / Red_1, Red_2 \dots} = E_{Ox_1, Ox_2 \dots / Red_1, Red_2 \dots}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a_{Ox_i}^{v_{Ox_i}}}{\prod a_{Red_i}^{v_{Red_i}}} \quad (3.2)$$

где E^0 – стандартный потенциал электрода, В;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;

T – температура, К;

z – число электронов, участвующих в электродной реакции;

F – число Фарадея, 96485 Кл/моль;

a_{Ox_i} - активность окисленной формы вещества;

a_{Red_i} - активность восстановленной формы вещества;

v_{Ox_i}, v_{Red_i} – стехиометрические коэффициенты при окисленной и восстановленной формах вещества в уравнении равновесной электродной реакции.

Активности индивидуальных простых и сложных веществ принимаются равными единице. **Стандартным электродным потенциалом (E^0)** называется потенциал электрода при активностях окисленной и восстановленной форм вещества, равных единице. Стандартный потенциал дает, как правило, основной вклад в величину электродного потенциала.

Уравнение (3.2) для расчета равновесного потенциала электрода в водородной шкале при 25 °С (298 К) может быть преобразовано:

$$E_{Ox_1, Ox_2 \dots / Red_1, Red_2 \dots} = E_{Ox_1, Ox_2 \dots / Red_1, Red_2 \dots}^0 + \frac{0,0591}{z} \lg \frac{\prod a_{Ox_i}^{v_{Ox_i}}}{\prod a_{Red_i}^{v_{Red_i}}}, \quad (3.3)$$

где $0,0591 = \frac{2,303RT}{F}$.

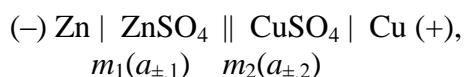
Электрод принято изображать следующим образом:

Окисленная форма вещества (Ox) | Восстановленная форма вещества (Red)

Например, $ZnSO_4|Zn$ или $Zn^{2+}|Zn$. Граница раздела фаз обозначается вертикальной чертой «|».

При схематическом изображении гальванического элемента слева записывается электрод, потенциал которого более отрицателен, справа записывается электрод, потенциал которого более положителен. Схема гальванического элемента должна начинаться и заканчиваться изображением проводника первого рода (металла, графита и др.). Проводники второго рода (растворы или расплавы электролитов, твердые электролиты) разделяются или пористой мембраной или электролитическим мостиком. Мембрана изображается вертикаль-

ным пунктиром, а электролитический мостик двумя вертикальными чертами «||». Например, условное изображение медно-цинкового элемента:



где m_1 и m_2 – моляльные концентрации растворов электролитов,

$a_{\pm,1}$ и $a_{\pm,2}$ – средние ионные активности растворов электролитов.

При замыкании электродов гальванического элемента во внешней цепи возникает электрический ток за счет переноса электронов от отрицательного электрода к положительному. Электродвижущей силой (ЭДС), вызывающей появление электрического тока при замыкании внешней цепи, является разность электродных равновесных потенциалов. ЭДС (E) гальванического элемента может быть рассчитана как:

$$E = E_{(+)} - E_{(-)} \quad (3.4)$$

Таким образом, замкнутый гальванический элемент – это электрохимическая система, совершающая полезную электрическую работу $W_{\text{эл.}}$ ($W_{\text{эл.}} > 0$). Максимальная полезная электрическая работа системы при изотермическом и обратимом проведении процесса определяется величиной ЭДС гальванического элемента:

$$W_{\text{эл., max}} = zFE \quad (3.5)$$

Так как $W_{\text{эл., max}} > 0$, то и ЭДС гальванического элемента $E > 0$.

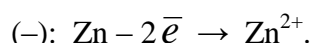
При замыкании электродов гальванического элемента и протекании электрического тока во внешней цепи химическое равновесие на электродах нарушается: на отрицательном электроде в сторону реакции окисления, генерирующей электроны, а на положительном в сторону реакции восстановления, поглощающей электроны. Таким образом, в замкнутом гальваническом элементе происходит направленное самопроизвольное протекание реакций. За счет суммарной самопроизвольной реакции, протекающей в гальваническом элементе и совершается электрическая работа.

Пример: Написать электродные реакции и суммарную реакцию, протекающую в замкнутом медно-цинковом гальваническом элементе:

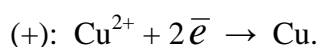


Решение:

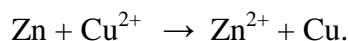
На отрицательном цинковом электроде замкнутого медно-цинкового гальванического элемента протекает реакция:



На положительном медном электроде замкнутого медно-цинкового гальванического элемента протекает реакция:



Уравнение суммарной реакции:



Гальванические элементы широко используются как автономные химические источники тока (ХИТ). Однако для практического применения в качестве ХИТ целесообразно использовать только те гальванические элементы, ЭДС которых не менее 1 В.

На использовании гальванических элементов основаны методы потенциометрического исследования растворов электролитов и методы электрохимического анализа.

3.1.1 Классификация электродов

Различают основные типы электродов:

- первого рода, обратимые относительно катиона или относительно аниона;
- второго рода, обратимые относительно и катиона, и аниона;
- окислительно-восстановительные (редокс-электроды);
- ионнообменные (мембранные) электроды.

Электроды первого рода

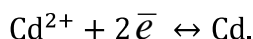
а) *электроды, обратимые относительно катиона.*

В этих электродах на границе раздела фаз устанавливается равновесие между молекулярной формой элемента и катионом этого элемента в растворе. Это, например, двухфазные электроды, у которых металл опущен в раствор хорошо растворимой соли этого металла: цинковый $Zn^{2+}|Zn$, кадмиевый $Cd^{2+}|Cd$, медный $Cu^{2+}|Cu$, а также трехфазный газовый водородный электрод $HCl|H_2(Pt)$.

Пример. Рассчитаем электродный потенциал электрода $CdCl_2|Cd$, если моляльность раствора хлорида кадмия равна 0,1 моль/кг H_2O .

Решение:

Сначала запишем электродную реакцию:



Число электронов, участвующих в электродной реакции, $z = 2$.

Потенциал такого электрода при $T = 298K$:

$$E_{Cd^{2+}/Cd} = E_{Cd^{2+}/Cd}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd}}, \quad (3.6)$$

Активность металлического кадмия $a_{Cd} = 1$, активность иона Cd^{2+} принимаем равной средней ионной активности хлорида кадмия $a_{Cd^{2+}} = a_{\pm CdCl_2}$. Средняя ионная активность электролита равна произведению средней ионной моляльности m_{\pm} на средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} :

$$a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}, \quad (3.7)$$

причем средняя ионная моляльность:

$$m_{\pm} = m \cdot (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/\nu}, \quad (3.8)$$

где v_+ и v_- - количества катионов и анионов, на которые распадается молекула электролита, $\nu = v_+ + v_-$.

Средний ионный коэффициент активности $CdCl_2$ найдем по таблице 72 [2] для заданной моляльности, а стандартный электродный потенциал – по таблице 79 [2].

В таком случае для CdCl_2 получим:

$$a_{\pm} = m \cdot (1^1 \cdot 2^2)^{1/3} \cdot \gamma_{\pm} = 0,1 \cdot \sqrt[3]{4} \cdot 0,228 = 3,61 \cdot 10^{-2}.$$

Подставим полученное значение в выражение (3.6):

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,403 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{3,61 \cdot 10^{-2}}{1} = -0,446 \text{ В.}$$

Чем больше активность раствора a_{\pm} , тем более положителен электродный потенциал.

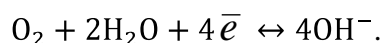
б) *электроды, обратимые относительно аниона.*

В этих электродах на границе раздела фаз устанавливается равновесие между молекулярной формой элемента и анионом этого элемента в растворе.

К таким электродам относятся, например, селеновый $\text{Se}|\text{Se}^{2-}$, трехфазные газовые электроды: хлорный $(\text{Pt})\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$, кислородный электрод $(\text{Pt})\text{O}_2|\text{OH}^-$.

Рассмотрим кислородный электрод $(\text{Pt})\text{O}_2|\text{OH}^-$.

Электродная реакция:



Выражение для равновесного потенциала этого электрода ($T = 298\text{K}$):

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} &= E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{0,0591}{4} \lg \frac{a_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^4} = \\ &= E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{0,0591}{4} \lg a_{\text{OH}^-}^{-4} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 - 0,0591 \lg a_{\text{OH}^-}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

при $P_{\text{O}_2} = 1$ атм, $a_{\text{O}_2} = 1$; $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$. a_{OH^-} принимаем равной средней ионной активности в растворе электролита.

С увеличением активности раствора электролита потенциал таких электродов становится более отрицательным.

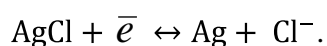
Электроды второго рода

Электроды второго рода – это трехфазные электроды, представляющие собой металл, покрытый труднорастворимым соединением этого металла, находящимся в контакте с раствором электролита с анионом, одноименным с анионом труднорастворимого соединения металла (если малорастворимым соединением металла является его оксид, то анионом хорошо растворимого соединения является ион OH^-).

Примерами электродов второго рода являются хлорсеребряный электрод $\text{KCl}|\text{AgCl}|\text{Ag}$; каломелевый электрод $\text{KCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$. Такие электроды обратимы относительно и катиона, и аниона.

Рассмотрим хлорсеребряный электрод.

Электродная реакция:

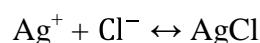
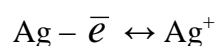


Потенциал ($T = 298\text{K}$):

$$\begin{aligned}
 E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-} &= E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,0591}{1} \lg \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = \\
 E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-} &= E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^0 + 0,0591 \lg \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} = \\
 &= E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^0 - 0,0591 \lg a_{\text{Cl}^-},
 \end{aligned}
 \tag{3.10}$$

где a_{Cl^-} определяется средней ионной активностью KCl $a_{\pm, \text{KCl}}$.

Электродную реакцию, протекающую в хлорсеребряном электроде можно записать в две стадии:



Потенциалоопределяющей реакцией является первая стадия. Тогда равновесный потенциал хлорсеребряного электрода можно выразить как потенциал электрода первого рода:

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,0591}{1} \lg a_{\text{Ag}^+}, \tag{3.11}$$

Активность иона Ag^+ определяется произведением растворимости труднорастворимой соли L_{AgCl} , т.е.

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{L}{a_{\text{Cl}^-}}$$

Тогда:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,0591 \lg \frac{L}{a_{\text{Cl}^-}} = \\
 &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,0591 \lg L - 0,0591 \lg a_{\text{Cl}^-}
 \end{aligned}$$

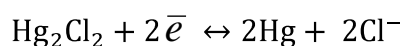
Откуда следует, что

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,0591 \lg L$$

Электроды второго рода, например, хлорсеребряный и каломелевый, применяются в качестве электродов сравнения, т.к. они имеют стабильное, хорошо воспроизводимое значение потенциала.

Пример: Рассчитаем электродный потенциал каломелевого электрода $\text{KCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$, если моляльность раствора хлорида калия равна 0,1 моль/кг H_2O .

Решение: Сначала запишем электродную реакцию, протекающую по твердофазному механизму:



Число электронов, участвующих в электродной реакции, $z = 2$.
Потенциал такого электрода при $T=298\text{K}$:

$$\begin{aligned} E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-} &= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2} = \\ &= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-}^0 - 0,0591 \lg a_{\text{Cl}^-} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Активность иона Cl^- равна средней ионной активности хлорида калия:

$$a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm\text{KCl}} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} = m \cdot (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} \cdot \gamma_{\pm}$$

Средний ионный коэффициент активности KCl находим по таблице 72 [2] для заданной моляльности: $\gamma_{\pm\text{KCl}} = 0,770$.

В результате получим:

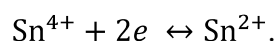
$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-} = 0,268 - 0,0591 \cdot \lg(0,1 \cdot 0,770) = 0,334\text{В}$$

Окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды)

Это электроды состоят из инертного металла, являющегося переносчиком электронов, погруженного в раствор, содержащий как восстановленную, так и окисленную формы вещества, например: $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}$; $\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}|\text{Pt}$.

Рассмотрим электрод $\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}|\text{Pt}$.

Электродная реакция:



Потенциал данного электрода ($T=298\text{K}$):

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} \quad (3.13)$$

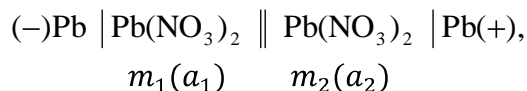
Потенциал окислительно-восстановительного электрода зависит от соотношения активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм вещества.

3.1.2 Классификация гальванических элементов

Гальванические элементы делятся на химические и концентрационные, а также на гальванические элементы с переносом и без переноса ионов через границу раздела жидких фаз.

Концентрационные гальванические элементы

Химическая природа электродов в таких элементах одинакова; ЭДС возникает вследствие различных активностей (концентраций) электродных растворов, например:



причем $m_2(a_2) > m_1 a_1$.

ЭДС таких элементов определяется отношением активностей (концентраций) электродных растворов:

$$E = \frac{0,0591}{z} \lg \frac{a_2}{a_1},$$

поскольку стандартные потенциалы электродов одинаковы и, следовательно, стандартная ЭДС:

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

Химические гальванические элементы

ЭДС таких элементов возникает вследствие различной химической природы электродов, например:

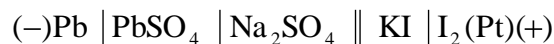


ЭДС такого элемента:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = E^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

зависит от отношения $a_{\text{Cu}^{2+}}$ к $a_{\text{Zn}^{2+}}$ и стандартной ЭДС (при $T = 298\text{K}$) $E^0 = E_+^0 - E_-^0$.

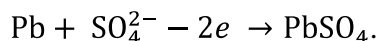
Пример: Для гальванического элемента



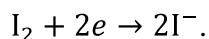
запишем уравнения реакций, протекающих на электродах при работе (замыкании внешней цепи гальванического элемента), и суммарную химическую реакцию, самопроизвольно протекающую при работе гальванического элемента.

Решение:

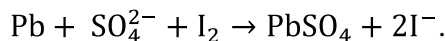
Данный гальванический элемент состоит из электрода второго рода (слева) и электрода первого рода, обратимого относительно аниона (справа). Слева всегда записывается электрод с меньшим значением электродного потенциала, на нем всегда идет реакция окисления; справа всегда записывается электрод с большим значением электродного потенциала, на нем всегда идет реакция восстановления. На левом электроде протекает реакция окисления:



На правом электроде протекает реакция восстановления:



Суммарная реакция, протекающая при работе гальванического элемента, получится путем сложения двух полуреакций окисления и восстановления на электродах:



Гальванические элементы с переносом и без переноса ионов через границу раздела жидких фаз

Гальванические элементы делятся на элементы *с переносом* ионов через границу раздела жидких фаз и элементы *без переноса* ионов через границу раздела жидких фаз.

Для раздела жидких фаз в гальванических элементах используются пористые мембраны (сепараторы) или электролитические мостики. При использовании мембран на границе раздела жидкость (1) | жидкость (2) возникает диффузионный потенциал из-за разной подвижности ионов. При использовании электролитического мостика с близкой подвижностью ионов диффузионный потенциал значительно меньше.

Все рассмотренные выше гальванические элементы были элементами с переносом ионов через границу раздела жидких фаз.

Гальванические элементы без переноса ионов через границу раздела жидких фаз – это элементы с одним раствором или расплавом электролита или с твердым электролитом. В этих элементах проблемы диффузионного потенциала отсутствуют. Пример гальванического элемента без переноса ионов через границу раздела жидких фаз:



Данный гальванический элемент состоит из водородного и хлорсеребряного электродов с одной общей жидкой фазой – раствором HCl. Причем ионы H^+ соляной кислоты участвуют в электродной реакции на водородном электроде, а ионы Cl^- - в электродной реакции на хлорсеребряном электроде.

Гальванические элементы без переноса используются для определения средних ионных коэффициентов активности электролитов, а также в большинстве химических источников тока.

3.1.3 Определение термодинамических параметров реакции, протекающей в гальваническом элементе

Для обратимо работающего гальванического элемента при P и $T = const$ изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_{P,T}$ равно максимальной полезной работе W , взятой с обратным знаком $\Delta_r G_{P,T} = -W$. С другой стороны, электрическая работа, связанная с переносом заряда, соответствующего одному молю вещества, между электродами с разностью потенциалов E (ЭДС), равна $W_{эл} = zFE$ (см. выражение (3.5)).

В результате получим выражение:

$$\Delta_r G_{P,T} = -zFE \quad (3.14)$$

Изменение энтропии, характеризующее электрохимическую реакцию, равно

$$\Delta_r S = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = zF \frac{\partial E}{\partial T} \quad (3.15)$$

Из термодинамики известно, что

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \cdot \Delta_r S = \Delta_r G - T \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p \quad (3.16)$$

Подставим в уравнение (3.16) уравнение (3.14), преобразуем и получим:

$$\Delta_r H = zF \left(T \frac{\partial E}{\partial T} - E \right)_p \quad (3.17)$$

Последнее уравнение является одной из форм уравнения Гиббса – Гельмгольца и позволяет рассчитать тепловой эффект реакции, протекающей в элементе, если известны его электродвижущая сила и температурный коэффициент ЭДС $\frac{\partial E}{\partial T}_p$. Знак ΔH связан со знаком температурного коэффициента ЭДС. Действительно, $\Delta_r H < 0$ (теплота выделяется), если $\frac{\partial E}{\partial T} < 0$ или $\frac{\partial E}{\partial T} > 0$, но $T \frac{\partial E}{\partial T} < E$. Энтальпия увеличивается ($\Delta_r H > 0$), если $\frac{\partial E}{\partial T} > 0$ и $T \frac{\partial E}{\partial T} > E$. В последнем случае элемент работает с поглощением теплоты из окружающей среды. Если $\frac{\partial E}{\partial T} \approx 0$, то $\Delta_r H \approx \Delta_r G$, т.е. в этом случае все тепло практически можно превратить в работу, и коэффициент полезного действия такого элемента приближается к 100%.

При достижении равновесия при $T, P = \text{const}$ изменение энергии Гиббса равно нулю и для термодинамической константы равновесия электро-химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, справедливо:

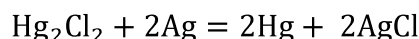
$$\ln K_a = - \frac{\Delta_r G_T^0}{RT}, \quad (3.18)$$

где $\Delta_r G_T^0$ – изменение энергии Гиббса химической реакции, протекающей при условии, что активности всех компонентов равны единице. По определению стандартный потенциал электрода – это потенциал при активностях окисленной и восстановленной формы равных единице. Стандартная ЭДС – разность стандартных потенциалов. Следовательно,

$$\Delta_r G_T^0 = -zFE^0 = -zF(E_+^0 - E_-^0), \quad (3.19)$$

где E^0, E_+^0, E_-^0 – стандартная ЭДС и стандартные потенциалы положительного и отрицательного электродов, соответственно.

Пример: Составим элемент, в котором обратимо протекает реакция:



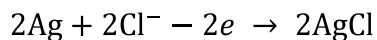
Используя стандартную ЭДС этого элемента рассчитаем стандартные термодинамические функции этой реакции, константу равновесия при температуре 325 К, если температурный коэффициент стандартной ЭДС составляет $(-2,38 \cdot 10^{-4})$ В/К.

Решение: Сначала нужно выяснить, из каких электродов состоит гальванический элемент, на котором протекает данная реакция.

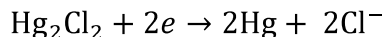
В данной реакции серебро окисляется, повышая свою степень окисления, а Hg_2Cl_2 восстанавливается, понижая свою степень окисления. Хлорид серебра AgCl и каломель

Hg_2Cl_2 , участвующие в реакции, являются малорастворимыми соединениями (см. таблицу 78 справочника [2]), следовательно, они входят в состав электродов второго рода: хлорсеребряного и каломелевого.

Запишем электродные реакции, протекающие на электродах с учетом стехиометрических коэффициентов заданной реакции:



и



В суммарной реакции участвуют 2 электрона ($z = 2$).

Электрод, на котором протекает реакция окисления (хлорсеребряный), будет располагаться на схеме гальванического элемента слева, а электрод, на котором идет реакция восстановления (каломелевый), - справа.

Электроды второго рода обязательно включают в себя хорошо растворимое соединение с анионом, одноименным аниону малорастворимого соединения. Поэтому хорошо растворимое соединение нужно включить в схему гальванического элемента, несмотря на то, что оно не входит в суммарную реакцию.

Гальванический элемент можно представить в виде гальванического элемента с переносом ионов через границу раздела жидких фаз (т.е., с двумя жидкими фазами, между которыми располагается мембрана или электролитический мостик):



или без переноса ионов через границу раздела жидких фаз (с одной жидкой фазой, общей для двух электродов):



В таблице 79 [2] найдем стандартные потенциалы хлорсеребряного и каломелевого электродов: +0,222 В и +0,268 В, соответственно. Стандартная ЭДС данного гальванического элемента при $T = 298$ К:

$$E^0 = 0,268 - 0,222 = 0,046 \text{ В}$$

Используя температурный коэффициент ЭДС $\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p$ и приняв, что в указанном интервале температур зависимость $E^0 = f(T)$ линейна, найдем:

$$E_T^0 = E_{298}^0 + \left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)(T - 298)$$

$$E_{325}^0 = 0,046 + (-2,38 \cdot 10^{-4})(325 - 298) = 0,040 \text{ В.}$$

По формуле (3.19) найдем ΔG_{325}^0 :

$$\Delta_r G_{325}^0 = -2 \cdot 96485 \cdot 0,040 = -7719 \text{ Дж/моль}$$

Термодинамическую константу равновесия найдем из формулы (3.18):

$$K_a = \exp\left(\frac{2 \cdot 96485 \cdot 0,040}{8,314 \cdot 325}\right) = 17,4$$

Далее по формулам (3.15) и (3.16) рассчитаем изменение энтропии и тепловой эффект реакции при 325 К:

$$\Delta_r S_{325}^0 = zF \frac{\partial E^0}{\partial T} = 2 \cdot 96485 \cdot (-2,38 \cdot 10^{-4}) = -45,93 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$\Delta_r H_{325} = \Delta_r G_{325}^0 + T \cdot \Delta_r S_{325}^0 = -7719 + 325 \cdot (-45,93) = -22646 \text{ Дж}/\text{моль}.$$

3.1.4 Многовариантное задание №8 «Гальванические элементы»

1. Какого рода левый электрод гальванического элемента A (таблица 3.1)? Напишите уравнение реакции, протекающей на этом электроде в равновесных условиях, и уравнение для расчета потенциала этого электрода.

2. Определите среднюю ионную активность электролита a_{\pm} в левом электроде гальванического элемента A на основании справочных значений среднего ионного коэффициента активности электролита [2] при моляльной концентрации m_1 (таблица 3.2) и температуре 298 К.

3. Определите электродный потенциал левого электрода при 298 К. Стандартный электродный потенциал возьмите из справочника [2]. Давление в газовых электродах примите равным стандартному атмосферному давлению.

4. Какого рода правый электрод гальванического элемента A (таблица 3.1)? Напишите уравнение реакции, протекающей на этом электроде в равновесных условиях, и уравнение для расчета потенциала этого электрода

5. Определите среднюю ионную активность электролита a_{\pm} в правом электроде гальванического элемента A на основании справочных значений среднего ионного коэффициента активности электролита [2] при моляльной концентрации m_2 (таблица 3.2) и температуре 298 К.

6. Определите электродный потенциал правого электрода при 298 К. Стандартный электродный потенциал возьмите из справочника [2]. Давление в газовых электродах примите равным стандартному атмосферному давлению.

7. Напишите электродные реакции, протекающие на отрицательном и положительном электродах и суммарную химическую реакцию, протекающую самопроизвольно при работе гальванического элемента A .

8. Определите электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента A и максимальную полезную электрическую работу, которую можно получить при работе данного элемента при температуре 298 К.

9. Вычислите термодинамическую константу равновесия реакции, протекающей самопроизвольно в гальваническом элементе A при температуре 298 К.

10. Составьте гальванический элемент, в котором протекает самопроизвольно химическая реакция B (таблица 3.3).

11. Определите стандартное значение ЭДС гальванического элемента, в котором протекает химическая реакция **B**, при температуре 298 К на основании стандартных электродных потенциалов из справочника [2].

12. Определите E^0 при температуре T на основании значения E^0 при 298 К и величины $\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p$ (таблица 3.3), приняв что в указанном интервале температур зависимость $E^0 = f(T)$ линейна.

13. Определите $\Delta_r G_T^0$ (кДж/моль) реакции **B**, протекающей в гальваническом элементе при температуре T (таблица 3.4).

14. Определите $\Delta_r S_T^0$ (Дж/(моль·К)) для реакции **B**, протекающей в гальваническом элементе при температуре T .

15. Определите тепловой эффект $\Delta_r H_T^0$ (кДж/моль) реакции **B**, протекающей в гальваническом элементе при температуре T .

16. Определите термодинамическую константу равновесия химической реакции **B** при температуре T .

Таблица 3.1 – Варианты заданий

Вар.	Гальванический элемент A
1	Zn ZnSO ₄ KCl AgCl _(s) Ag
2	(Pt)H ₂ H ₂ SO ₄ KCl Hg ₂ Cl _{2(s)} Hg
3	Cu CuCl ₂ CdSO ₄ Hg ₂ SO _{4(s)} Hg
4	Pb PbSO ₄ Na ₂ SO ₄ HCl H ₂ (Pt)
5	Fe FeCl ₂ H ₂ SO ₄ Ag ₂ SO _{4(s)} Ag
6	Pb PbI _{2(s)} KI SnCl ₂ Sn
7	Cd CdSO ₄ HCl Cl ₂ (Pt)
8	Hg Hg ₂ SO ₄ CdSO ₄ AgNO ₃ Ag
9	(Pt)H ₂ H ₂ SO ₄ NaBr AgBr _(s) Ag
10	Cd CdSO ₄ HCl CuCl _(s) Cu
11	Pb Pb(NO ₃) ₂ KI I ₂ (Pt)
12	Ni NiSO ₄ KBr Hg ₂ Br _{2(s)} Hg
13	Ca Ca(OH) _{2(s)} NaOH SnCl ₂ Sn
14	Tl TlCl CdCl ₂ Cl ₂ (Pt)
15	Tl Tl _(s) KI CuSO ₄ Cu
16	Tl TlCl _(s) NaCl BaCl ₂ Cl ₂ (Pt)
17	Cu Cu ₂ O _(s) KOH KOH O ₂ (Pt)

Продолжение таблицы 3.1

Вар.	Гальванический элемент А
18	$\text{Pb} \text{PbBr}_{2(s)} \text{NaBr} \text{KBr} \text{Br}_2(\text{Pt})$
19	$(\text{Pt})\text{H}_2 \text{NaOH} \text{NaCl} \text{PbCl}_{2(s)} \text{Pb}$
20	$\text{Cu} \text{CuI}_{(s)} \text{NaI} \text{CdCl}_2 \text{Cl}_2(\text{Pt})$
21	$\text{Li} \text{LiCl} \text{KI} \text{AgI}_{(s)} \text{Ag}$
22	$\text{Zn} \text{ZnCl}_2 \text{NaI} \text{Hg}_2\text{I}_{2(s)} \text{Hg}$
23	$\text{Cd} \text{CdI}_2 \text{NaOH} \text{HgO}_{(s)} \text{Hg}$
24	$\text{Cs} \text{CsCl} \text{KOH} \text{Ag}_2\text{O}_{(s)} \text{Ag}$
25	$\text{Cd} \text{CdCl}_2 \text{HCl} \text{Sb}_2\text{O}_{3(s)} \text{Sb}$
26	$\text{Cd} \text{CdSO}_4 \text{KI} \text{I}_2(\text{Pt})$

Таблица 3.2 – Варианты заданий

Вариант	Молярная концентрация растворов, m , моль/кг H_2O	Подвариант					
		1	2	3	4	5	6
1, 2, 3, 4, 7, 9, 15, 18, 26	m_1	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
	m_2	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
12, 17, 19, 20, 22, 23, 24	m_1	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	0,5
	m_2	0,5	2,0	1,0	0,5	0,2	0,1
5, 6, 10, 13, 16, 21	m_1	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
	m_2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,001
8, 11, 14, 25	m_1	0,001	0,002	0,01	0,001	0,002	0,01
	m_2	0,05	0,1	0,02	0,2	0,5	1,0

Таблица 3.3 – Варианты заданий

Вариант	Химическая реакция B	$\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p$, В/К
1	$\text{Pb} + 2\text{AgI} = \text{PbI}_2 + 2\text{Ag}$	$-1,38 \cdot 10^{-4}$
2	$\text{Cd} + 2\text{AgCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$	$-6,5 \cdot 10^{-4}$
3	$\text{Cd} + \text{PbCl}_2 = \text{CdCl}_2 + \text{Pb}$	$-4,8 \cdot 10^{-4}$
4	$\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{CdSO}_4 + 2\text{Hg}$	$-4,06 \cdot 10^{-5}$
5	$\text{H}_2 + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Hg}$	$-6,5 \cdot 10^{-4}$
6	$\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{Hg}$	$-1,19 \cdot 10^{-3}$
7	$\text{Pb} + 2\text{AgI} = \text{PbI}_2 + 2\text{Ag}$	$-1,38 \cdot 10^{-4}$
8	$\text{Cd} + 2\text{AgCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$	$-6,5 \cdot 10^{-4}$
9	$\text{Cd} + \text{PbCl}_2 = \text{CdCl}_2 + \text{Pb}$	$-4,8 \cdot 10^{-4}$
10	$\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{CdSO}_4 + 2\text{Hg}$	$-4,06 \cdot 10^{-5}$
11	$\text{H}_2 + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Hg}$	$-6,5 \cdot 10^{-4}$
12	$\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{Hg}$	$-1,19 \cdot 10^{-3}$
13	$\text{Ni} + 2\text{CoCl}_3 = \text{NiCl}_2 + 2\text{CoCl}_2$	$+1,00 \cdot 10^{-3}$
14	$\text{FeCl}_3 + 3\text{CrCl}_2 = \text{Fe} + 3\text{CrCl}_3$	$-1,56 \cdot 10^{-3}$
15	$\text{Zn} + 2\text{TlOH} = \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{Tl}$	$-3,48 \cdot 10^{-4}$
16	$\text{Tl} + \text{Cu(NO}_3)_2 = \text{TlNO}_3 + \text{CuNO}_3$	$+2,06 \cdot 10^{-3}$
17	$\text{Zn} + 2\text{FeCl}_3 = \text{ZnCl}_2 + 2\text{FeCl}_2$	$+1,08 \cdot 10^{-3}$
18	$\text{NaI}_3 + \text{Na}_2\text{S} = 3\text{NaI} + \text{S}$	$+6,59 \cdot 10^{-4}$
19	$\text{Fe} + \text{Tl(NO}_3)_3 = \text{Fe(NO}_3)_2 + \text{TlNO}_3$	$+8,42 \cdot 10^{-4}$
20	$\text{Ni} + 2\text{CoCl}_3 = \text{NiCl}_2 + 2\text{CoCl}_2$	$+1,00 \cdot 10^{-3}$
21	$\text{FeCl}_3 + 3\text{CrCl}_2 = \text{Fe} + 3\text{CrCl}_3$	$-1,56 \cdot 10^{-3}$
22	$\text{Zn} + 2\text{TlOH} = \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{Tl}$	$-3,48 \cdot 10^{-4}$
23	$\text{Tl} + \text{Cu(NO}_3)_2 = \text{TlNO}_3 + \text{CuNO}_3$	$+2,06 \cdot 10^{-3}$
24	$\text{Zn} + 2\text{FeCl}_3 = \text{ZnCl}_2 + 2\text{FeCl}_2$	$+1,08 \cdot 10^{-3}$
25	$\text{Fe} + \text{Tl(NO}_3)_3 = \text{Fe(NO}_3)_2 + \text{TlNO}_3$	$+8,42 \cdot 10^{-4}$
26	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Ag} = 2\text{AgCl} + 2\text{Hg}$	$-2,38 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3.4 – Варианты заданий

Вариант	Температура T , К					
	Подвариант					
	1	2	3	4	5	6
1, 2, 3, 4, 5, 6, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 26	278	288	308	318	328	338
7, 8, 9, 10, 11, 12, 20, 21, 22, 23, 24, 25	275	285	302	312	322	332

3.2 Электрическая проводимость растворов электролитов

Электролиты – вещества, диссоциирующие в растворах на ионы. Под влиянием приложенного электрического поля ионы движутся направленно и являются переносчиками зарядов. Следовательно, электролиты – ионные проводники, в отличие от электронных проводников – металлов. В зависимости от степени диссоциации α различают сильные и слабые электролиты. У сильных электролитов $\alpha \approx 1$. Степень диссоциации электролита в растворе зависит от природы вещества, концентрации и от природы растворителя.

Электрической проводимостью ω раствора называют величину, обратную сопротивлению R . Измеряется ω в сименсах ($1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$). Электрическая проводимость раствора зависит от природы электролита и растворителя, концентрации, температуры и подвижностей ионов, образующихся при диссоциации электролита. **Подвижность иона** u_i характеризует скорость его движения в поле с единичным градиентом потенциала. Различают удельную κ и молярную λ электрическую проводимости раствора.

Удельная электрическая проводимость представляет собой электрическую проводимость единичного (1 м^3) объема раствора, заключенного между параллельными электродами с единичной площадью (1 м^2), расположенными на единичном расстоянии (1 м) друг от друга. Удельная электрическая проводимость является величиной, обратной удельному сопротивлению ρ и измеряется в $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (3.20)$$

Удельное сопротивление определяется по уравнению:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (3.21)$$

где R – общее сопротивление, Ом;
 l – длина проводника, м;
 S – поперечное сечение проводника, м^2 .

Если бы электричество проводили только ионы, находящиеся в растворе между электродами с единичной площадью, расположенными на единичном расстоянии, то измеряемая электрическая проводимость была бы удельной. В действительности ток проводят не только ионы, заключенные в этом единичном объеме. Поэтому удельная электрическая проводимость лишь пропорциональная общей проводимости ω :

$$\kappa = k\omega = \frac{k}{R} \quad (3.22)$$

Коэффициент пропорциональности k называют **константой сосуда**, ее численное значение зависит от соотношения l/S . Для нахождения константы сосуда измеряют сопротивление R стандартных растворов с известной удельной электрической проводимостью. В качестве стандартных растворов используют растворы KCl или NaCl, величины удельной электрической проводимости которых приводятся в справочной литературе. Например, [2], таблица 62, с.119.

Пример: Вычислим удельную электрическую проводимость раствора KNO_3 , если сопротивление 0.1 М раствора KCl при 25°C составляет 20 Ом, а сопротивление раствора KNO_3 , измеренное в тех же условиях, равно 254 Ом.

Решение:

Из табл. 62 [2] удельная электрическая проводимость раствора KCl $\kappa = 1.288 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. Следовательно, константа сосуда $k = \kappa R = 1.288 \cdot 20 = 25.76 \text{ м}^{-1}$ (или 0.2576 см^{-1}).

Удельная электрическая проводимость раствора KNO_3 , рассчитанная по (3.22), равна

$$\kappa = \frac{25.76}{254} = 0.101 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}.$$

В растворах сильных электролитов удельная электрическая проводимость при увеличении концентрации раствора сначала возрастает, так как увеличивается количество ионов в единичном объеме. Но при некоторой концентрации κ достигает максимального значения, а затем начинает уменьшаться с ростом концентрации. Этот факт объясняется усилением электростатического взаимодействия между ионами, приводящим к уменьшению подвижности ионов.

В растворах слабых электролитов удельная электрическая проводимость слабо возрастает с увеличением концентрации раствора вследствие увеличения концентрации ионов. Подвижности ионов практически не изменяются с увеличением концентрации. Только в очень концентрированных вязких растворах подвижности ионов уменьшаются, что и приводит к снижению удельной электрической проводимости.

При изучении электрической проводимости растворов электролитов пользуются молярной электрической проводимостью Λ , которая равна удельной электрической проводимости, отнесенной к единичной концентрации раствора c :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}, \quad (3.23)$$

где c - концентрация, выраженная в моль/ м^3 .

Единицы измерения Λ - $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$.

Если концентрация выражена в моль/л, то уравнение (3.23) будет иметь вид

$$\Lambda = \frac{10^{-3}\kappa}{c} \quad (3.23a)$$

Для практических расчетов часто используются единицы измерения в производных единицах СИ: $[\kappa]$ - $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$; $[\Lambda]$ - $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$, $[c]$ - моль/л. При этом вместо уравнения (3.23) используют соотношение

$$\Lambda = \frac{1000 \kappa}{c} \quad (3.236)$$

Пример: Вычислим удельную и молярную электрические проводимости 0.1 М раствора KNO_3 , если удельное сопротивление раствора составляет 95.3 Ом·см.

Решение:

Удельная электрическая проводимость раствора в соответствие с (3.20) будет равна

$$\kappa = \frac{1}{95.3} = 1.05 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$$

Молярная электрическая проводимость, вычисленная по (3.236), составит

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot 1.05 \cdot 10^{-2}}{0.1} = 105 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$$

С увеличением концентрации электролита молярная электрическая проводимость уменьшается. Для сильных электролитов это связано с уменьшением подвижности ионов вследствие усиления межмолекулярного взаимодействия, а для слабых – в основном с уменьшением степени диссоциации. Молярная электрическая проводимость с уменьшением концентрации увеличивается и при $c \rightarrow 0$ стремится к некоторому предельному максимальному значению Λ_0 . Величину предельного значения молярной электрической проводимости можно рассчитать, используя закон Кольрауша о независимом движении ионов:

$$\Lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-} , \quad (3.24)$$

где $\lambda_{0,+}$ и $\lambda_{0,-}$ – предельные электрические проводимости ионов, образующих электролит.

Величины предельных электрических проводимостей отдельных ионов приведены в справочниках, например в [2], таблица 65, с. 123.

Для сильных электролитов имеется линейная зависимость $\Lambda = f(\sqrt{c})$, поэтому величину Λ_0 можно найти экстраполяцией этой линейной зависимости к $c \rightarrow 0$.

Так как уменьшение молярной электрической проводимости слабого электролита объясняется, в основном, снижением степени диссоциации, то величину степени диссоциации при заданной концентрации раствора можно определить из соотношения:

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} , \quad (3.25)$$

где Λ_c - величина молярной электрической проводимости при заданной концентрации раствора c .

Определив степень диссоциации слабого электролита, легко рассчитать практическую константу диссоциации при данной концентрации

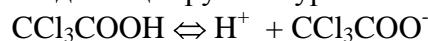
$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} \quad (3.26)$$

В справочной литературе приводятся величины молярной электрической проводимости ряда слабых электролитов при различных разведениях раствора V , например, [2], таблица 66, с.125.

Пример: Используя справочное значение молярной электрической проводимости трихлоруксусной кислоты при разведении раствора $V = 256$ л/моль, вычислим степень, константу диссоциации и рН данного раствора при температуре 25°C .

Решение:

Из таблицы 66 [2] следует, что при разведении $V = 256$ л/моль величина $\Lambda = 371.4 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Трихлоруксусная кислота диссоциирует по уравнению



В таблице 65 при 25°C находим значения $\lambda_{\text{o,H}^+} = 349.8 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль и

$$\lambda_{\text{o,CCl}_3\text{COO}^-} = 36.6 \cdot 10^{-4} \text{ См·м}^2/\text{моль}.$$

Тогда в соответствии с (3.24)

$$\Lambda_0 = 349,8 + 36,6 \cdot 10^{-4} = 386,4 \cdot 10^{-4} \text{ См·м}^2/\text{моль}.$$

Степень диссоциации вычисляем по уравнению (3.25)

$$\alpha = \frac{371.4 \cdot 10^{-4}}{386.4 \cdot 10^{-4}} = 0.96.$$

Концентрация раствора кислоты при данном разведении составляет

$$c = \frac{1}{V} = \frac{1}{256} = 3,9 \cdot 10^{-3},$$

следовательно, константа диссоциации, рассчитанная по уравнению (3.26), равна

$$K_c = \frac{0.96^2 \cdot 3.9 \cdot 10^{-3}}{1 - 0.96} = 8.98 \cdot 10^{-2}$$

рН раствора определяется активностью ионов водорода. Так как раствор достаточно разбавленный, можно считать его близким к идеальному и вместо активности использовать концентрацию ионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(\alpha \cdot c_{\text{H}^+}) = -\lg(0,96 \cdot 3,9 \cdot 10^{-3}) = 2,43$$

Измерения электрической проводимости используют для нахождения растворимости или произведения растворимости трудно растворимых соединений. Такие насыщенные растворы можно считать близкими к бесконечно разбавленным и поэтому принять $\Lambda = \Lambda_0$.

Пример: Насыщенный раствор AgCl имеет при 25°C в сосуде с константой $k = 0.18$ см⁻¹ сопротивление $R = 67542$ Ом, $R_{\text{H}_2\text{O}} = 212180$ Ом. Вычислим произведение растворимости AgCl, считая, что растворенная соль полностью диссоциирована.

Решение:

Так как растворимость мала, то можно считать, что $\Lambda = \Lambda_0 = \lambda_{\text{o,Ag}^+} + \lambda_{\text{o,Cl}^-}$. Из таблицы 65 [2] следует, что $\lambda_{\text{o,Ag}^+} = 61.9 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль, а $\lambda_{\text{o,Cl}^-} = 76.3$ См·м²/моль.

Тогда

$$\Lambda_0 = 61,9 + 76,3 \cdot 10^{-4} = 138,2 \cdot 10^{-4} \text{ См·м}^2/\text{моль} = 138.2 \text{ См·см}^2/\text{моль}.$$

Для раствора AgCl

$$\kappa = \frac{k}{R} = \frac{0.18}{67542} = 2.665 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1},$$

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.18}{212180} = 0.848 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1},$$

следовательно,

$$\kappa_{\text{AgCl}} = \kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} = (2.665 - 0.848) \cdot 10^{-6} = 1.817 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Растворимость

$$c_{\text{AgCl}} = \frac{1000\kappa}{\Lambda_0} = \frac{1000 \cdot 1.817 \cdot 10^{-6}}{138.2} = 1.315 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Так как растворимость мала, можно считать раствор близким к идеальному, и тогда произведение растворимости

$$L = c^2 = (1.315 \cdot 10^{-5})^2 = 1.73 \cdot 10^{-10} \text{ (моль/л)}^2.$$

3.2.1 Многовариантное задание № 9 «Электрическая проводимость растворов электролитов»

Используя величину удельного сопротивления ρ раствора при температуре 25°C электролита A заданной концентрации c (таблица 3.5), рассчитать степень, константу диссоциации и pH раствора.

3.3 Контрольные вопросы

1. Что такое гальванический элемент?
2. Из чего состоит электрод электрохимической системы?
3. Каковы причины возникновения скачка потенциала на границе раздела проводник первого рода проводник второго рода?
4. Что такое водородная шкала потенциалов?
5. Как рассчитывается потенциал электрода в водородной шкале?
6. Каков физический смысл стандартного электродного потенциала?
7. Какие типы электродов Вы знаете?
8. Какие типы гальванических элементов Вы знаете?
9. Что такое ЭДС?
10. Как рассчитывается максимальная электрическая работа, которую может произвести гальванический элемент?
11. Как рассчитывается изменение термодинамических функций ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 и константа равновесия реакции, протекающей в замкнутом гальваническом элементе.
12. Какую величину называют электрической проводимостью раствора? В каких единицах измеряется эта величина?
13. От каких факторов зависит электрическая проводимость растворов электролитов?
14. Что характеризует удельная электрическая проводимость? Как можно определить эту величину?

15. Как зависит удельная электрическая проводимость от концентрации сильного электролита? Ответ аргументируйте.
16. Как зависит удельная электрическая проводимость от концентрации слабого электролита? Ответ аргументируйте.
17. Какую величину называют молярной электрической проводимостью раствора? Как эта величина зависит от концентрации раствора сильного и слабого электролита?
18. Что понимают под предельной молярной электрической проводимостью раствора? Как можно определить эту величину для сильных и слабых электролитов?
19. Как определить степень и константу диссоциации слабого электролита, измеряя электрическую проводимость раствора?
20. Как определить произведение растворимости трудно растворимого соединения, измеряя электрическую проводимость раствора?

Таблица 3.5 – Варианты заданий

Вариант	Электролит А	Подвариант											
		1		2		3		4		5		6	
		$c \cdot 10^3$, моль/л	$\rho \cdot 10^{-2}$, Ом·м	$c \cdot 10^3$, моль/л	$\rho \cdot 10^{-2}$, Ом·м	$c \cdot 10^3$, моль/л	$\rho \cdot 10^{-2}$, Ом·м	$c \cdot 10^3$, моль/л	$\rho \cdot 10^{-2}$, Ом·м	$c \cdot 10^3$, моль/л	$\rho \cdot 10^{-2}$, Ом·м	$c \cdot 10^3$, моль/л	$\rho \cdot 10^{-2}$, Ом·м
1	Изомасляная кислота*	1,00	2,370	1,47	1,934	1,67	1,805	2,00	1,639	3,85	1,120	7,14	0,844
2	Масляная кислота	1,04	2,278	1,35	1,976	1,72	1,736	2,38	1,464	2,78	1,357	4,55	1,042
3	Муравьиная кислота	1,11	0,655	1,39	0,569	1,85	0,483	2,27	0,432	3,13	0,359	4,17	0,307
4	Пропионовая кислота	1,22	2,174	1,51	1,919	1,92	1,712	2,63	1,451	5,56	0,988	1,61	1,873
5	Уксусная кислота	1,67	1,563	1,00	2,062	1,47	1,672	3,85	1,018	7,14	2,924	2,00	1,433
6	Гидроксид аммония	4,00	1,381	5,56	1,136	9,09	0,880	16,67	0,652	7,14	0,993	5,00	1,205
7	Гидроксид аммония	4,20	1,337	5,10	1,188	6,25	1,066	12,50	0,751	20,00	0,595	11,76	0,773
8	Уксусная кислота	1,35	1,748	1,72	1,546	1,04	2,020	4,55	0,935	2,38	1,309	2,78	1,170
9	Пропионовая кислота	1,04	2,387	1,35	2,058	1,72	1,805	2,38	1,534	4,55	1,093	2,78	1,416
10	Муравьиная кислота	1,25	0,606	1,56	0,532	2,50	0,408	3,57	0,333	5,00	0,278	6,25	0,246
11	Масляная кислота	1,00	2,331	1,47	1,890	1,67	1,761	2,00	1,603	3,85	1,134	7,14	0,819
12	Изомасляная кислота*	1,04	2,326	1,35	2,024	1,72	1,779	2,38	1,495	2,78	1,377	4,55	1,089
13	Изомасляная кислота*	1,11	2,242	1,39	1,992	1,85	1,709	2,27	1,536	3,13	1,294	4,17	1,116
14	Масляная кислота	1,25	2,058	1,56	1,825	2,50	1,429	3,13	1,267	3,57	1,182	6,25	0,879
15	Муравьиная кислота	1,00	0,704	1,47	0,552	1,67	0,513	2,00	0,463	3,85	0,321	7,14	0,228
16	Пропионовая кислота	1,39	2,020	1,11	2,299	2,27	1,567	1,85	1,742	4,17	1,142	3,13	1,326
17	Уксусная кислота	1,56	1,623	2,50	1,274	1,25	1,818	5,00	0,889	3,57	1,062	6,25	0,796
18	Гидроксид аммония	4,40	1,299	5,88	1,098	8,33	0,917	15,38	0,678	6,67	1,020	10,00	0,840
19	Гидроксид аммония	4,60	1,264	7,69	0,956	11,11	0,797	14,29	0,707	25,00	0,533	4,83	1,229
20	Уксусная кислота	1,51	1,513	1,92	1,462	1,22	1,845	1,61	1,597	2,63	1,241	5,56	0,845
21	Пропионовая кислота	1,47	1,961	1,00	2,439	2,00	1,678	1,67	1,838	7,14	0,870	3,85	1,192
22	Муравьиная кислота	1,22	0,616	1,51	0,539	1,92	0,473	2,63	0,396	5,56	0,261	1,61	0,522
23	Масляная кислота	1,51	1,848	1,92	1,637	1,22	2,079	5,56	0,942	1,61	1,802	2,63	1,393
24	Масляная кислота	1,11	2,198	1,39	1,946	1,85	1,669	2,27	1,504	4,17	1,091	5,00	0,990
25	Изомасляная кислота*	1,25	2,105	1,56	1,873	2,50	1,460	3,57	1,111	5,00	1,015	6,25	0,904
26	Изомасляная кислота*	1,22	2,137	1,51	1,901	1,92	1,675	2,63	1,418	5,56	0,962	1,61	1,842

* $\lambda_{0, \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{COO}^-} = 34,2 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$

4 МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

4.1 Электрические свойства молекул

Все изменения, происходящие с молекулой в электрическом поле, принято называть *поляризацией*. Количественную характеристику свойства молекулы поляризоваться называют поляризуемостью. Полярная молекула характеризуется дипольным моментом μ , величина которого выражается в единицах Дебая (Д), или в Кл·м. $1\text{Д} = 3.336 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Если молекула неполярная $\mu = 0$.

При помещении неполярной молекулы в электрическое поле происходит деформация молекулы: смещение отрицательных (электронов) и положительных (ядерной плотности) зарядов друг относительно друга, в результате чего молекула приобретает индуцированный (наведенный) дипольный момент $\mu_{\text{инд}}$, величина которого зависит от напряженности электрического поля E :

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha \varepsilon_0 E, \quad (4.1)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Коэффициент пропорциональности α называют *поляризуемостью* молекулы, единицы измерения α – м³ (см³). Эта величина складывается из поляризуемости ядерной плотности $\alpha_{\text{ат}}$ и поляризуемости электронного облака $\alpha_{\text{эл}}$, т.е. $\alpha = \alpha_{\text{ат}} + \alpha_{\text{эл}}$, причем $\alpha_{\text{ат}} \ll \alpha_{\text{эл}}$. Поляризуемость молекулы в первом приближении характеризует ее размер в системе СИ:

$$\alpha = 4\pi r^3, \quad (4.2)$$

где r – эффективный радиус молекулы, м.

Полярная же молекула вследствие существования собственного дипольного момента при попадании в электрическое поле стремится ориентироваться вдоль направления поля. Кроме того, в ней, как и в неполярной молекуле, возникает наведенный дипольный момент. В этом и заключается поляризация молекул.

В общем случае полная поляризуемость одного моля молекул в 1 м³ (*молярная поляризуемость* P_m) складывается из поляризуемости ориентации, поляризуемости электронного облака и поляризуемости атомных ядер:

$$P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3\varepsilon_0 kT} \right), \quad (4.3)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость;

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

M – молярная масса вещества;

ρ – его плотность;

N_A – постоянная Авагадро, равная $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

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

Молярная поляризуемость P_m имеет единицы измерения молярного объема (м³/моль или см³/моль). Уравнение (4.3) носит название уравнения Дебая и справедливо в постоянном (статическом) электрическом поле для газообразных веществ.

Для неполярных молекул уравнение Дебая переходит в уравнение Клаузиуса-Мосотти:

$$P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3} \alpha \quad (4.4)$$

Уравнение Дебая можно записать в виде:

$$P_m = A + \frac{B}{T}, \quad (4.5)$$

где $A = \frac{N_A}{3} \alpha$ и $B = \frac{N_A \mu^2}{9 \varepsilon_0 k}$.

Таким образом, зная величины молярной поляризуемости при двух температурах, можно вычислить дипольный момент газовой молекулы и поляризуемость α , а, следовательно, и эффективный радиус молекулы.

Пример: Молярная поляризуемость ацетона в газообразном состоянии составляет при 0°C $183.8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, а при 30°C $167.2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$. Вычислим дипольный момент и эффективный радиус молекулы.

Решение:

Из температурной зависимости молярной поляризуемости можно вычислить коэффициент B в уравнении (4.5)

$$B = \frac{\Delta P_m}{\Delta \frac{1}{T}} = \frac{P_{m,1} - P_{m,2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{(183.8 - 167.2)10^{-6}}{\frac{1}{273} - \frac{1}{303}} = 4.573 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$$

Тогда $\mu = \sqrt{\frac{9B\varepsilon_0 k}{N_A}} = \sqrt{\frac{9 \cdot 4.573 \cdot 10^{-2} \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23}}{6.02 \cdot 10^{23}}} = 9.14 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$

Используя значение молярной поляризуемости при данной температуре и вычисленную величину B , легко определить параметр A и поляризуемость α :

$$A = P_m - \frac{B}{T} = 183.8 \cdot 10^{-6} - \frac{4.573 \cdot 10^{-2}}{273} = 16.4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$\alpha = \frac{3A}{N_A} = \frac{3 \cdot 16.4 \cdot 10^{-6}}{6.02 \cdot 10^{23}} = 8.173 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$$

Следовательно, эффективный радиус молекулы, рассчитанный по уравнению (4.2), равен

$$r = \sqrt[3]{\frac{\alpha}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{8.173 \cdot 10^{-29}}{4 \cdot 3.14}} = 1.87 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Поляризуемость молекулы зависит от частоты внешнего поля. Если частота поля $\nu \sim 10^{10}$ Гц, то полярные молекулы не успевают ориентироваться вдоль направления поля, и ориентационная составляющая поляризуемости исчезает. При $\nu > 10^{13}$ Гц остается только электронная составляющая поляризуемости. При оптических частотах имеется простое соотношение между относительной диэлектрической проницаемостью при частоте ν и показателем преломления n : $\epsilon_\nu = n_\nu^2$. Тогда

$$P_m = \frac{n_\nu^2 - 1}{n_\nu^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3} \alpha_{эл} \quad (4.6)$$

Молярную поляризуемость при оптических частотах называют *молярной рефракцией* R . Только рефракцию можно определить как отдельный вид поляризуемости. Показатель преломления зависит от длины волны падающего света. Обычно определяют показатель преломления при строго определенной длине волны, соответствующей D -линии спектра желтого натриевого пламени ($\lambda = 589.3$ нм) – n_D . Таким образом, молярную рефракцию можно определить, измеряя показатель преломления и плотность вещества по формуле Лоренц – Лорентца:

$$R = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (4.7)$$

Единицы измерения молярной рефракции, естественно, такие же, как и у молярной поляризуемости, $\text{м}^3/\text{моль}$ ($\text{см}^3/\text{моль}$).

Экспериментально установлено, что молярная рефракция молекулы приближенно является суммой рефракций отдельных атомов, ионов или связей, входящих в нее. Для вычисления молярной рефракции по аддитивной схеме наиболее часто используют систему атомных, групповых рефракций и инкрементов Ф. Эйзенлора (КС, таблица 91, с.156).

Пример: По экспериментальным данным и правилу аддитивности определим молярную рефракцию, вычислим электронную поляризуемость, дипольный момент и эффективный радиус молекулы ацетона, если молярная поляризуемость ацетона при 293К составляет $173 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, показатель преломления $n=1.3591$ и плотность $\rho=0.7905 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение:

Молярная рефракция ацетона, вычисленная по правилу аддитивности, представляет собой сумму рефракций атомов углерода, водорода и кислорода, входящего в карбонильную группу. Используя значения атомных рефракций из таблицы 91 [КС], находим

$$R_{\text{адд}} = 3R_C + 6R_H + R_{O=} = (3 \cdot 2.418 + 6 \cdot 1.1 + 2.211) \cdot 10^{-6} = 16.065 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Величина молярной рефракции, рассчитанная по уравнению (4.7) с использованием экспериментальных данных, составляет

$$R_{\text{эсп}} = \frac{1.3591^2 - 1}{1.3591^2 + 2} \frac{58 \cdot 10^{-3}}{0.7905 \cdot 10^3} = 16.16 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Так как $R = \frac{N_A}{3} \alpha_{эл}$, то электронная составляющая поляризуемости равна

$$\alpha_{эл} = \frac{3 \cdot 16.16 \cdot 10^{-6}}{6.02 \cdot 10^{23}} = 8.053 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3.$$

Пренебрегая малой величиной $\alpha_{ат}$, можно считать $\alpha_{эл} \approx 4\pi r^3$ и рассчитать величину радиуса молекулы ацетона

$$r = \sqrt[3]{\frac{80.53 \cdot 10^{-30}}{4 \cdot 3.14}} = 1.86 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Приближенно можно записать, что

$$P_m \approx R + \frac{N_A \mu^2}{9\epsilon_0 kT} = R + \frac{B}{T}$$

Тогда $B = (P_m - R) \cdot T = (173 - 16.16) \cdot 10^{-6} \cdot 293 = 4.595 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{К/моль}$, и дипольный момент молекулы ацетона

$$\mu = \sqrt{\frac{9 \cdot 4.595 \cdot 10^{-2} \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23}}{6.02 \cdot 10^{23}}} = 9.16 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м.}$$

Используя свойство аддитивности молярной рефракции, можно решить вопрос о возможном строении молекул.

Пример: Элементарный состав органического соединения: С – 54.5%; О – 36.4%; Н – 9.1% (масс.). Молярная масса $88 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$. Показатель преломления и плотность соответственно равны: $n = 1.398$, $\rho = 0.955 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Определим структурную формулу соединения.

Решение:

Определим количества атомов С, О и Н в соединении:

$$\text{С: } \frac{88 \cdot 0.545}{12} = 4; \quad \text{О: } \frac{88 \cdot 0.364}{16} = 2; \quad \text{Н: } \frac{88 \cdot 0.091}{1} = 8.$$

Следовательно, формула соединения $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

Для данного соединения возможны несколько структурных формул.

Например: кислота – $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$; непредельный двухатомный спирт – $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{CH(OH)}_2$ и эфир $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$.

Для 1-го соединения величина молярной рефракции, вычисленная по правилу аддитивности, складывается из рефракций атомов углерода, рефракций атомов водорода и рефракций атома кислорода, входящего в карбонильную группу, и атома кислорода, входящего в гидроксильную группу:

$$R_1 = (4 \cdot 2.418 + 8 \cdot 1.1 + 2 \cdot 2.11 + 1.525) \cdot 10^{-6} = 22.208 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль.}$$

Для 2-го соединения величина молярной рефракции представляет собой сумму рефракций атомов углерода, рефракций атомов водорода, рефракций атомов кислорода, входящих в гидроксильную группу, и рефракцию двойной связи:

$$R_2 = (4 \cdot 2.418 + 8 \cdot 1.1 + 2 \cdot 1.525 + 1.733) \cdot 10^{-6} = 23.255 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль.}$$

Для расчета молярной рефракции 3-го соединения суммируем рефракции атомов углерода, водорода и рефракцию атомов кислорода, входящего в карбонильную группу, и кислорода, входящего в эфирную группу:

$$R_3 = (4 \cdot 2.418 + 8 \cdot 1.1 + 2.211 + 1.643) \cdot 10^{-6} = 22.326 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Величина молярной рефракции, вычисленная по экспериментальным данным, составляет:

$$R_{\text{эксп}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1.398^2 - 1}{1.398^2 + 2} \cdot \frac{88 \cdot 10^{-3}}{0.955 \cdot 10^3} = 22.24 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Наилучшее совпадение $R_{\text{эксп}}$ с R_1 . Следовательно, структурная формула соединения $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$.

На практике часто пользуются *удельной рефракцией r* , т.е. рефракцией единицы массы вещества

$$r = \frac{R}{M} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (4.8)$$

Единицы измерения r – $\text{м}^3/\text{кг}$ или $\text{см}^3/\text{г}$. Подобно молярной, удельная рефракция смеси тоже аддитивна: удельная рефракция смеси равна сумме удельных рефракций составляющих смесь веществ, умноженных на массовую долю вещества в смеси.

Для двухкомпонентного раствора можно записать:

$$r = r_1 w_1 + r_2 (1 - w_1), \quad (4.9)$$

где r – удельная рефракция раствора;

r_1 и r_2 – удельные рефракции компонентов раствора;

w_1 – массовая доля первого компонента в растворе.

Соотношение (4.9) часто используют для определения количественного состава двухкомпонентной смеси.

Пример: Найдём процентное содержание бензола в смеси с нитробензолом, если удельная рефракция смеси равна $0.287 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$. Плотность и показатель преломления при 20°C соответственно равны: бензола – $0.879 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$ и 1.5011; нитробензола – $1.2033 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$ и 1.5524.

Решение:

Удельная рефракция бензола, вычисленная по уравнению (4.8), равна

$$r_1 = \frac{1.5011^2 - 1}{1.5011^2 + 2} \cdot \frac{1}{0.879 \cdot 10^3} = 0.3352 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг},$$

а удельная рефракция нитробензола

$$r_2 = \frac{1.5524^2 - 1}{1.5524^2 + 2} \cdot \frac{1}{1.2033 \cdot 10^3} = 0.2657 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$$

Тогда массовая доля бензола, рассчитанная по (4.9), составит

$$w = \frac{r - r_2}{r_1 - r_2} = \frac{(0.2870 - 0.2657) \cdot 10^{-3}}{(0.3352 - 0.2657) \cdot 10^{-3}} = 0.306$$

Состав смеси: 30.6% бензола и 69.4% нитробензола.

4.1.1 Многовариантное задание № 10 «Электрические свойства молекул»

Рассчитать дипольный момент и эффективный радиус молекулы C на основании экспериментальных значений молярной поляризуемости при заданной температуре t (таблица 4.1). При расчете пренебречь величиной атомной составляющей поляризуемости, молярную рефракцию вычислить по правилу аддитивности.

4.1.2. Контрольные вопросы

1. Какие изменения происходят в неполярной молекуле при ее помещении в постоянное электрическое поле?
2. Чем отличается поляризация полярной молекулы от поляризации неполярной молекулы при ее помещении в постоянное электрическое поле?
3. Из каких экспериментальных данных можно рассчитать величину молярной поляризуемости молекулы?
4. В чем заключается поляризации молекул в высокочастотном переменном электрическом поле? Как называется молярная поляризуемость молекулы в высокочастотном электрическом поле?
5. Как, используя электрические свойства молекулы, оценить ее ориентировочный радиус?
6. Какое свойство молярной рефракции используется для определения структурной формулы молекулы? Как определить структурную формулу молекулы?
7. Как определить дипольный момент молекулы, используя уравнение Дебая?
8. Как определить количественный состав раствора, используя удельную рефракцию раствора? Какие экспериментальные данные для этого необходимы?

Таблица 4.1 - Варианты заданий

Вариант	Молекула С	Подвариант											
		1		2		3		4		5		6	
		$t, ^\circ\text{C}$	$P_m \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{МОЛЬ}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P_m \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{МОЛЬ}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P_m \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{МОЛЬ}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P_m \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{МОЛЬ}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P_m \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{МОЛЬ}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P_m \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{МОЛЬ}$
1	Бромбензол	160	72.82	170	72.00	180	71.15	190	70.38	200	69.63	210	68.92
2	Хлорбензол	140	74.16	150	73.17	160	72.23	135	74.68	170	71.33	200	68.85
3	Фенол	185	53.96	190	53.51	200	52.97	205	52.71	210	52.45	215	52.20
4	Диэтиловый эфир	80	45.83	90	45.18	100	44.57	105	44.27	110	43.71	120	43.43
5	Дихлорметан	45	66.62	50	65.84	60	64.36	70	62.97	80	61.65	100	59.23
6	Дибромметан	60	88.79	80	85.04	90	83.31	100	81.68	120	78.66	140	75.93
7	Диметиловый эфир	25	52.27	50	49.24	70	47.13	60	48.15	90	45.26	100	44.39
8	Ацетальдегид	100	129.11	120	123.13	140	117.72	150	115.20	170	110.52	180	108.33
9	Ацетонитрил	85	274.27	90	270.65	100	263.70	120	250.85	150	233.85	170	223.74
10	Хлорэтан	25	97.71	50	91.41	70	87.03	80	85.03	100	81.34	120	78.03
11	Бромэтан	70	90.66	90	86.72	100	84.91	120	81.57	140	78.55	160	75.81
12	Дихлорэтилен	100	162.23	120	155.03	140	148.52	160	142.62	110	158.54	150	145.50
13	Этанол	80	61.46	90	60.12	100	58.86	120	56.52	150	53.43	200	49.16
14	Пропанол	100	61.28	120	59.05	150	56.11	170	54.37	200	52.04	210	51.33
15	Этиленгликоль	200	76.56	205	75.91	210	75.27	215	74.95	220	74.04	230	72.86
16	Нитробензол	210	249.91	215	247.61	220	245.35	230	240.97	240	236.77	250	232.72
17	Хлорэтилен	50	54.78	60	53.61	80	51.47	100	49.56	120	47.85	140	46.30
18	Бромэтилен	50	56.07	60	54.95	80	52.90	100	51.07	120	49.42	140	47.93
19	Формальдегид	150	87.56	160	79.02	180	75.84	190	74.35	200	72.92	230	68.98
20	Бромметан	50	74.74	60	72.93	70	71.23	80	69.63	90	68.11	100	66.67
21	Метилацетат	60	71.64	70	70.07	80	68.59	100	65.86	120	63.41	150	60.17
22	Метанол	65	60.18	80	57.97	90	56.61	100	55.31	70	59.42	110	54.09
23	Этилацетат	80	78.67	90	77.12	100	75.65	110	74.26	120	72.91	130	71.68
24	Иодэтилен	50	53.58	60	52.69	80	51.05	100	49.59	120	48.27	140	47.09
25	Метиламин	25	45.71	50	42.96	70	41.06	80	40.18	90	39.36	100	38.58
26	Диметиламин	25	36.21	50	34.57	70	33.43	80	32.91	90	32.42	100	31.95

4.2 Оптические методы изучения строения молекул. Молекулярные спектры

4.2.1 Общая характеристика молекулярных спектров

Спектром называется последовательность квантов энергии электромагнитного излучения, поглощенных, выделившихся, рассеянных или отраженных веществом при переходах атомов и молекул из одних энергетических состояний в другие.

В зависимости от характера взаимодействия света с веществом спектры можно разделить на спектры поглощения (абсорбционные); испускания (эмиссионные); рассеяния и отражения.

По изучаемым объектам оптическая спектроскопия, т.е. спектроскопия в области длин волн $10^{-3} \div 10^{-8} \text{ м}$ подразделяется на атомную и молекулярную.

Атомный спектр представляет собой последовательность линий, положение которых определяется энергией перехода электронов с одних уровней на другие.

Энергию атома можно представить как сумму кинетической энергии поступательного движения $E_{\text{пост.}}$ и электронной энергии $E_{\text{эл.}}$:

$$E = E_{\text{пост.}} + E_{\text{эл.}} \quad (4.10)$$

Последняя составляющая квантуется и, следовательно, отражается в спектрах. Величина кванта $\Delta E_{\text{эл.}}$ связана с положением линии в спектре:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}, \quad (4.11)$$

где ν - частота, λ - длина волны, $\tilde{\nu}$ - волновое число, c - скорость света, h - постоянная Планка.

Так как энергия электрона в атоме обратно пропорциональна квадрату главного квантового числа n , то для $\tilde{\nu}$ линии в атомном спектре можно записать уравнение:

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E_1 - E_2}{hc} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = T_1 - T_2 \quad (4.12)$$

Здесь E_1, E_2 - энергии электрона на более высоком и более низком уровнях; R - постоянная Ридберга; T_1, T_2 - спектральные термы, выраженные в единицах измерения волновых чисел (м^{-1} , см^{-1}).

Все линии атомного спектра сходятся в коротковолновой области к пределу, определенному энергией ионизации атома, после которого идет сплошной спектр.

Энергию молекулы в первом приближении можно рассмотреть как сумму поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергий:

$$E = E_{\text{пост.}} + E_{\text{вр.}} + E_{\text{кол.}} + E_{\text{эл.}} \quad (4.13)$$

Если не рассматривать поступательную составляющую энергии, которая не отражается в спектре, то вклады отдельных составляющих сильно отличаются по величине:

$$E_{\text{эл.}} \gg E_{\text{кол.}} \gg E_{\text{вр.}} \quad (4.14)$$

$$\Delta E_{\text{эл.}} \gg \Delta E_{\text{кол.}} \gg \Delta E_{\text{вр.}} \quad (4.15)$$

Для большинства молекул такое условие выполняется. Например, для H_2 при 291К отдельные составляющие полной энергии различаются на порядок и более:

$$E_{\text{эл.}} = 309,5 \text{ кДж/моль},$$

$$E_{\text{кол.}} = 25,9 \text{ кДж/моль},$$

$$E_{\text{вр.}} = 2,5 \text{ кДж/моль},$$

$$E_{\text{пост.}} = 3,8 \text{ кДж/моль}.$$

Значения энергии квантов в различных областях спектра сопоставлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Энергия поглощенных квантов ΔE различных областей оптического спектра молекул

Область спектра	ΔE , кДж/моль	Молекулярные процессы – причина поглощения
микроволновая	0,0012-0,12	вращение молекул
дальняя ИК	0,12-2,4	
средняя ИК	2,4-60	колебания ядер
ближняя ИК	60-155	
видимая	155-300	переходы валентных электронов
ближний УФ	300-598	
дальний УФ	598-12000	

Понятия «колебания ядер» и «вращение молекул» являются условными. В действительности такие виды движения лишь очень приближенно передают представления о распределении ядер в пространстве, которое носит такой же вероятностный характер, что и распределение электронов.

Схематичная система уровней энергии в случае двухатомной молекулы представлена на рисунке 4.1.

Переходы между вращательными уровнями энергии приводит к появлению вращательных спектров в дальней ИК и микроволновой областях. Переходы между колебательными уровнями в пределах одного электронного уровня дают колебательно-вращательные спектры в ближней ИК области, поскольку изменение колебательного квантового числа ν неминуемо влечет за собой изменение и вращательного квантового числа j . Наконец, переходы между электронными уровнями вызывают появление в видимой и УФ областях электронно-колебательно-вращательных спектров.

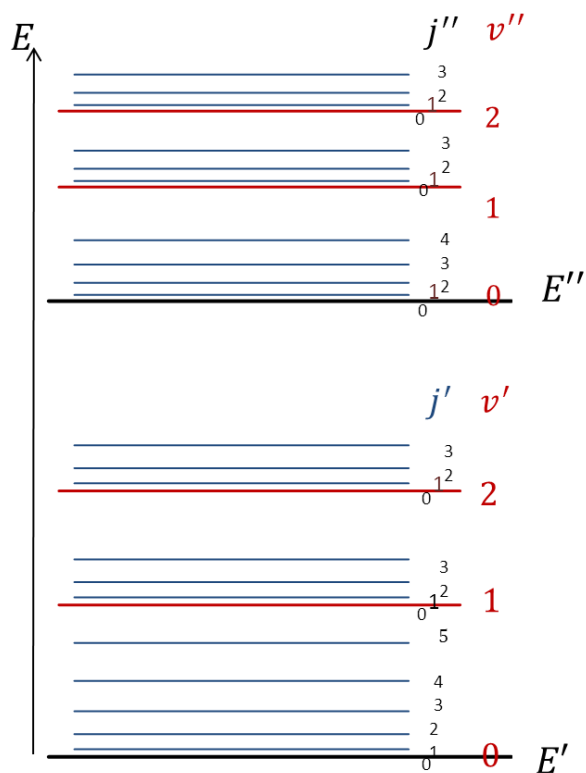
В общем случае число переходов может быть очень велико, но на самом деле в спектрах проявляются далеко не все. Количество переходов ограничено **правилами отбора**.

Молекулярные спектры дают богатую информацию. Они могут быть использованы:

- для идентификации веществ в качественном анализе, т.к. каждое вещество имеет свой собственный только ему присущий спектр;
- для количественного анализа;
- для структурно-группового анализа, поскольку определенные группы, такие, например, как $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ и др. дают в спектрах характеристические полосы;
- для определения энергетических состояний молекул и молекулярных характеристик (межъядерное расстояние, момент инерции, собственные частоты колебаний, энергии

диссоциации); комплексное изучение молекулярных спектров позволяет сделать выводы о пространственном строении молекул;

- в кинетических исследованиях, в том числе для изучения очень быстрых реакций.



E', E'' - энергии электронных уровней;
 v', v'' - энергии колебательных уровней;
 j', j'' - энергии вращательных уровней

Рисунок 4.1 – Схематичное расположение уровней энергии двухатомной молекулы

4.2.2 Закон Бугера-Ламберта-Бера

В основе количественного молекулярного анализа с использованием молекулярной спектроскопии лежит **закон Бугера-Ламберта-Бера**, связывающий интенсивность света падающего I_0 и прошедшего I с концентрацией c и толщиной поглощающего слоя l (рисунок 4.2):

$$I = I_0 e^{-\alpha c l} = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}, \quad (4.16)$$

где α и ϵ - **коэффициенты поглощения**. Коэффициент ϵ часто называют **коэффициентом экстинкции**.

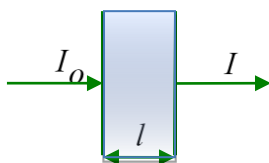


Рисунок 4.2 – Иллюстрация закона Бугера-Ламберта-Бера

Закон Бугера-Ламберта-Бера может быть легко обоснован: уменьшение интенсивности света при прохождении через вещество $-dI$ пропорционально I и числу частиц, встретившихся на пути пучка, т.е. c и dl :

$$dI \sim I, c, dl.$$

или с коэффициентом пропорциональности:

$$dI = -\alpha I c dl \quad (4.17)$$

Проинтегрируем полученное уравнение:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\alpha c \int_0^l dl \quad (4.18)$$

Результат интегрирования:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha c l \quad (4.19)$$

или

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\epsilon c l. \quad (4.20)$$

При уменьшении интенсивности падающего света на порядок

$$\lg \frac{I_0}{I} \approx \lg \frac{10}{1} = 1 = \epsilon c l. \quad (4.21)$$

Если $c = 1$ моль/л, то $\epsilon = \frac{1}{l}$, т.е. коэффициент поглощения ϵ равен обратной толщине слоя, в котором при концентрации, равной 1, интенсивность падающего света уменьшается на порядок.

Коэффициенты поглощения α и ϵ зависят от длины волны. Вид этой зависимости является своеобразным «отпечатком пальцев» молекул, что используется в качественном анализе для идентификации вещества. Эта зависимость характерна и индивидуальна для того или иного вещества и отражает характеристические группы и связи, входящие в молекулу.

Оптическая плотность D

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \quad (4.22)$$

обычно измеряется в максимуме поглощения, в соответствии с уравнением (4.22) пропорциональна концентрации вещества, что используется в количественном анализе. После калибровки по системам (растворам) с известными концентрациями и построения калибровочного графика по измеренному значению D неизвестного раствора можно определить концентрацию c_x (рисунок 4.3).

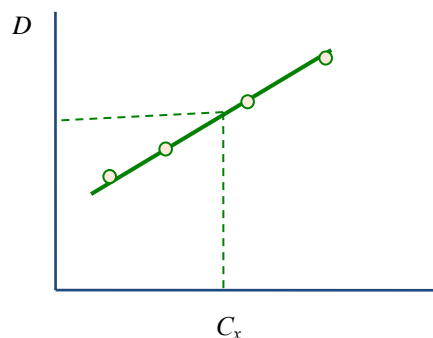


Рисунок 4.3 – Определение концентрации раствора по оптической плотности

Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется не всегда. Причина – химические и межмолекулярные взаимодействия в растворах, а также инструментальные искажения.

Помимо оптической плотности, часто используют количественные величины: пропускание

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.23)$$

выражаемое в %

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% , \quad (4.24)$$

или поглощение $\frac{1}{T}$:

$$D = \lg \frac{1}{T} = \varepsilon cl \quad (4.25)$$

4.2.3 Энергия вращения двухатомной молекулы в приближении жесткого ротатора. Вращательные спектры молекул и их применение для определения молекулярных характеристик

Появление вращательных спектров связано с тем, что вращательная энергия молекулы квантуется, т.е.

$$\Delta E_{\text{вр.}} = E_{\text{вр.}}'' - E_{\text{вр.}}' = hc\tilde{\nu}_{\text{вр.}} , \quad (4.26)$$

где $\tilde{\nu}_{\text{вр.}}$ - волновое число линии во вращательном спектре.

Рассмотрим механизм возникновения вращательного спектра двухатомной молекулы, межъядерное расстояние в которой постоянно. Такая система называется *жестким ротатором*.

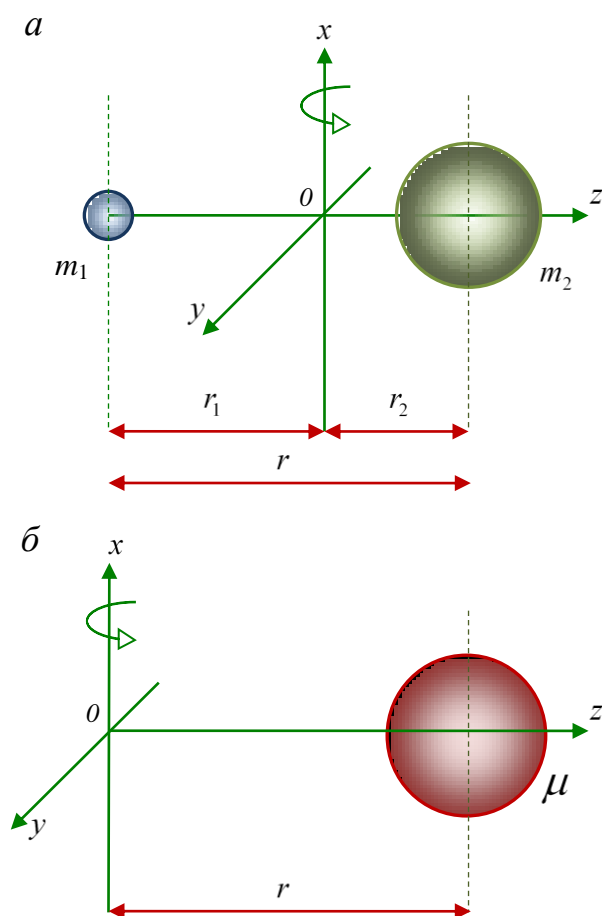


Рисунок 4.4 – Модель жесткого ротатора на примере двухатомной молекулы (а) и частицы (б)

Энергия вращения молекулы вокруг оси вращения x

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2, \quad (4.27)$$

где ω - угловая скорость вращения; I - момент инерции системы:

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2. \quad (4.28)$$

Поскольку точка O является центром тяжести молекулы, то:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2. \quad (4.29)$$

Учитывая, что

$$r = r_1 + r_2 \quad (4.30)$$

равенство (4.29) можно переписать относительно r_1 или r_2 :

$$m_1 r_1 = m_2 (r - r_1), \quad r_1 = \frac{m_2 r}{m_1 + m_2}, \quad (4.31)$$

$$m_2 r_2 = m_1 (r - r_2), \quad r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2}. \quad (4.32)$$

Подстановка полученных выражений в уравнение (4.28) позволяет момент инерции I с межъядерным расстоянием r :

$$I = m_1 \left(\frac{m_2 r}{m_1 + m_2} \right)^2 + m_2 \left(\frac{m_1 r}{m_1 + m_2} \right)^2 = \frac{m_1 m_2 r^2}{m_1 + m_2}. \quad (4.33)$$

Введение обозначения приведенной массы μ :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.34)$$

приводит к уравнению

$$I = \mu \cdot r^2. \quad (4.35)$$

Таким образом, двухатомную молекулу (рисунок 4.7а), вращающуюся вокруг оси x или y , проходящей через центр тяжести, можно упрощенно рассматривать как частицу с массой μ , описывающую круг с радиусом r вокруг точки O (рисунок 4.7б).

Вращение молекулы вокруг оси z дает момент инерции, практически равный нулю, поскольку радиусы атомов значительно меньше межъядерного расстояния. Вращение относительно осей x или y , взаимно перпендикулярных линии связи молекулы, приводит к равным по величине моментам инерции:

$$I_x = I_y, \quad I_z = 0. \quad (4.36)$$

Решение уравнения Шредингера для вращательной энергии в приближении модели жесткого ротатора дает уравнение:

$$E_{\text{вр.}, j} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_e} j(j+1), \quad (4.37)$$

где j - вращательное квантовое число, принимающее только целочисленные значения $j = 0, 1, 2, \dots$. В соответствии с **правилом отбора для вращательного спектра** двухатомной молекулы изменение вращательного квантового числа при поглощении кванта энергии возможно лишь на единицу, т.е.

$$\Delta j = 1. \quad (4.38)$$

Введение вращательной постоянной B_e :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_e} \quad (4.39)$$

преобразует уравнение (4.37) в вид:

$$E_{\text{вр.},j} = B_e hcj(j+1). \quad (4.40)$$

Разность энергий двух соседних уровней может быть оценена по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{вр.},j \rightarrow j+1} &= E_{\text{вр.}(j+1)} - E_{\text{вр.}j} = B_e hc(j+1)(j+2) - B_e hcj(j+1) = \\ &= B_e hc(j+1)(j+2-j) = 2B_e hc(j+1) \end{aligned} \quad (4.41)$$

Из анализа уравнения (4.41) следует, что с ростом j возрастает $\Delta E_{\text{вр.}}$, т.е. вращательные уровни расходятся. Напротив, увеличение I приводит к уменьшению $\Delta E_{\text{вр.}}$.

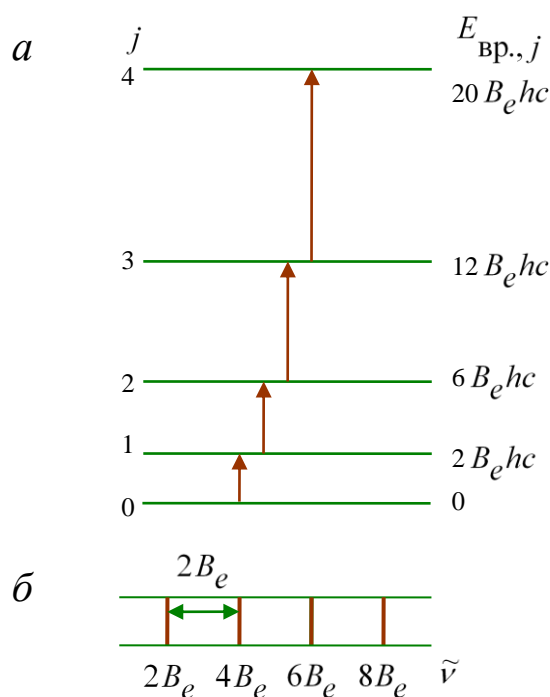


Рисунок 4.5 – Расположение вращательных уровней энергии (а) и схематичный вид вращательного спектра двухатомной молекулы (б) в приближении жесткого ротатора

Поскольку

$$\Delta E_{\text{вр.},j \rightarrow j+1} = hc\tilde{\nu}_{\text{вр.},j \rightarrow j+1} \quad (4.42)$$

волновое число линии во вращательном спектре, соответствующей поглощению кванта при переходе с j уровня энергии на уровень $j+1$, можно вычислить по уравнению:

$$\tilde{\nu}_{\text{вр.},j \rightarrow j+1} = \frac{\Delta E_{\text{вр.},j \rightarrow j+1}}{hc} = \frac{2B_e hc(j+1)}{hc} = 2B_e (j+1). \quad (4.43)$$

Из этого уравнения следует, что с ростом j волновое число линии во вращательном спектре $\tilde{\nu}_{\text{вр.}, j \rightarrow j+1}$ увеличивается, а интервал между линиями, тем не менее, остается постоянным:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{\nu}_{\text{вр.}} &= \tilde{\nu}_{\text{вр.}, j+1 \rightarrow j+2} - \tilde{\nu}_{\text{вр.}, j \rightarrow j+1} = 2B_e(j+2) - 2B_e(j+1) = \\ &= 2B_e(j+2 - j - 1) = 2B_e \end{aligned} \quad (4.44)$$

Таким образом, вращательный спектр в приближении модели жесткого ротатора представляет собой систему линий, находящихся на одном и том же расстоянии друг от друга (рисунок 4.5б). Примеры вращательных спектров двухатомных молекул, оцененных в модели жесткий ротатор, представлены на рисунке 4.6.

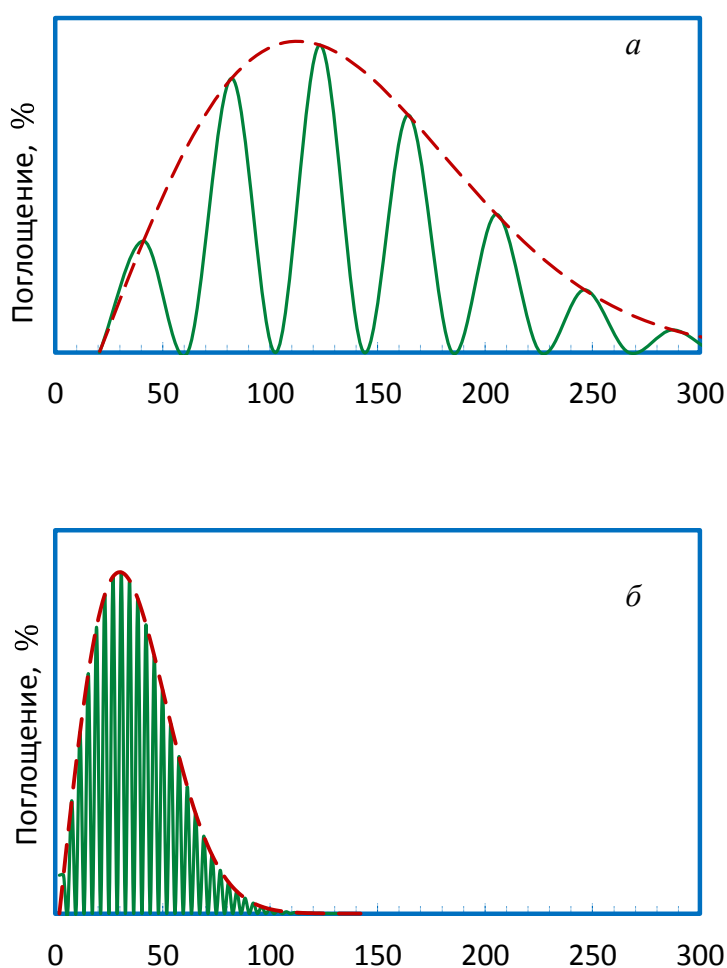


Рисунок 4.6 – Вращательные спектры HF (а) и CO (б)

Для молекул галогеноводородов этот спектр смещен в дальнюю ИК область спектра, для более тяжелых молекул – в микроволновую.

Исходя из полученных закономерностей возникновения вращательного спектра двухатомной молекулы, на практике сперва определяют расстояние между соседними линиями в спектре $\Delta \tilde{\nu}$, из которого далее находят B_e , I_e и r_e по уравнениям:

$$B_e = \frac{\Delta \tilde{\nu}_{вр.}}{2}, \quad (4.45)$$

$$I_e = \frac{h}{8\pi^2 c B_e}, \quad (4.46)$$

$$r_e = \sqrt{\frac{I_e}{\mu}}, \quad (4.47)$$

Реальная молекула не является жестким ротатором, т.к. при достаточно высоких скоростях вращения связь в молекуле несколько растягивается в результате действия центробежных сил. При этом момент инерции увеличивается, а расстояние между линиями вращательного спектра двухатомной молекулы с ростом j уменьшаются.

Учет поправки на центробежное искажение приводит к некоторому усложнению уравнения для вращательной энергии:

$$E_{вр.,j} = B_e hcj(j+1) - D_e hc[j(j+1)]^2 + \dots \quad (4.48)$$

где D_e - *постоянная центробежного искажения*, связана с вращательной постоянной B_e примерным соотношением $D_e \approx B_e \cdot 10^{-4}$. Поправку следует учитывать лишь при очень больших j .

Для многоатомных молекул в общем случае возможно существование трех разных моментов инерции I_x, I_y, I_z . При наличии в молекуле элементов симметрии моменты инерции могут совпадать или даже быть равными нулю. Например, для *линейных многоатомных молекул* ($\text{CO}_2, \text{OCS}, \text{HCN}$ и др.)

$$I_x = I_y, I_z = 0 \quad (4.49)$$

В случае несимметричных линейных молекул существуют по крайней мере две различных длины связи, например, в молекуле OCS $r_{\text{CO}} \neq r_{\text{OS}}$. Для определения межъядерных расстояний в таких молекулах используют спектры изотопных заместителей. При изменении приведенной массы изменяется момент инерции и положение линий в спектре. Наблюдается *изотопный сдвиг*

$$\Delta \tilde{\nu} = \tilde{\nu}'_{вр.,j \rightarrow j+1} - \tilde{\nu}'_{вр.,j \rightarrow j+1} \quad (4.50)$$

где $\tilde{\nu}'_{вр.,j \rightarrow j+1}$ - положение линии, отвечающей вращательному переходу $j \rightarrow j+1$ в изотопозамещенной молекуле.

Для вычисления величины изотопного сдвига линии необходимо последовательно рассчитать приведенную массу μ' изотопозамещенной молекулы с учетом изменения атомной массы изотопа, момент инерции I'_e , вращательную постоянную B'_e и положение линии в

спектре молекулы по уравнениям (4.34), (4.35), (4.39) и (4.43), соответственно, или оценить отношение волновых чисел линий, отвечающих одному и тому же переходу в изотопозамещенной и неизотопозамещенной молекулах, и далее определить направление и величину изотопного сдвига по уравнению (4.50). Если межъядерное расстояние приближенно считать постоянным $r'_e = r_e$, то отношение волновых чисел соответствует обратному отношению приведенных масс:

$$\frac{\tilde{\nu}'_{j \rightarrow j+1}}{\tilde{\nu}_{j \rightarrow j+1}} = \frac{B'_e}{B_e} = \frac{I_e}{I'_e} = \frac{\mu}{\mu'} \quad (4.51)$$

Экстремальный характер зависимости интенсивности полос во вращательном спектре двухатомной молекулы (рис.4.6) может быть связан с **относительной «заселенностью» вращательных уровней** энергии. Реальный вращательный спектр является спектром не отдельно взятой молекулы, а большой совокупности частиц с различными и быстро меняющимися в результате соударений энергиями. Распределение молекул по энергиям при постоянстве внешних параметров постоянно и определяется распределением Больцмана.

$$N_i = \frac{Ng_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}, \quad (4.52)$$

где N - общее число частиц, N_i - число частиц на i -том уровне энергии при температуре T , k - постоянная Больцмана, g_i - **статистический вес** или **степень вырождения** i -того уровня энергии, характеризует вероятность нахождения частиц на данном уровне.

Для вращательного состояния заселенность уровня характеризуют обычно отношением числа частиц на j -том уровне энергии N_j к числу частиц на нулевом уровне N_0 :

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{(E_j - E_0)}{kT}} = (2j+1)e^{-\frac{B_e hc j(j+1)}{kT}}, \quad (4.53)$$

где $g_j = 2j+1$ - статистический вес j -того вращательного уровня энергии, отвечает числу проекций количества движения вращающейся молекулы на ее ось - линию связи молекулы,

$g_0 = 1$, энергия нулевого вращательного уровня $E_{вр.,0} = 0$. Функция $\frac{N_j}{N_0}$ проходит через

максимум при увеличении j , как иллюстрирует рисунок 4.7 на примере молекулы CO.

Экстремум функции соответствует уровню с максимальной относительной заселенностью, значение квантового числа которого можно вычислить по уравнению, полученному после определения производной функции в экстремуме:

$$j_{\max} = \left(\frac{kT}{2B_e hc} \right)^{1/2} - \frac{1}{2}. \quad (4.54)$$

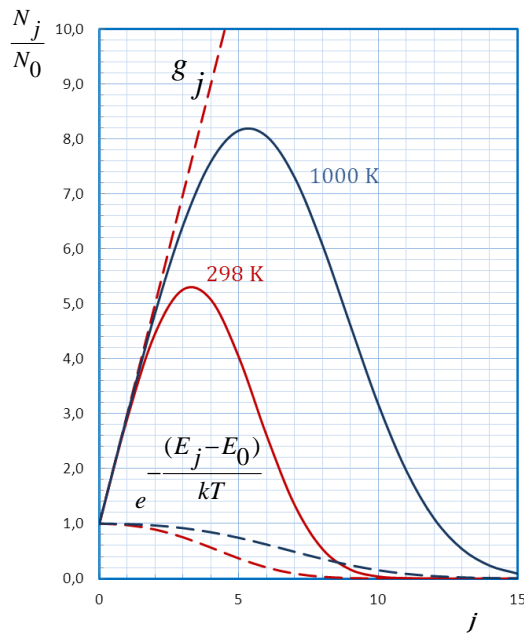


Рисунок 4.7 – Относительная заселенность вращательных уровней энергии молекулы CO при температурах 298 и 1000 К

Пример. Во вращательном спектре HI определено расстояние между соседними линиями $\Delta\tilde{\nu}_{вр.} = 13,022 \text{ см}^{-1}$. Рассчитайте вращательную постоянную, момент инерции и равновесное межъядерное расстояние в молекуле.

Решение

В приближении модели жесткого ротатора в соответствии с уравнением (4.45) определяем вращательную постоянную:

$$B_e = \frac{\Delta\tilde{\nu}_{вр.}}{2} = \frac{13.022}{2} = 6.511 \text{ см}^{-1}.$$

Момент инерции молекулы вычисляем из значения вращательной постоянной по уравнению (4.46):

$$I_e = \frac{h}{8\pi^2 c B_e} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot 3.14^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6.511 \cdot 10^2} = 4.30 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Для определения равновесного межъядерного расстояния используем уравнение (4.47), учитывая, что массы ядер водорода $m_1 = \frac{1.008 \cdot 10^{-3}}{N_a}$ и йода $m_2 = \frac{127 \cdot 10^{-3}}{N_a}$ выражены

в кг:

$$r_e = \sqrt{\frac{I(m_1 + m_2)N_a}{m_1 m_2}} = \sqrt{\frac{4.30 \cdot 10^{-47} (1.008 + 127) \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{1.008 \cdot 127 \cdot 10^{-3}}} = 1.609 \cdot 10^{-10} \text{ м} \approx 1.609 \text{ \AA}$$

Пример. В дальней ИК-области спектра $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ обнаружены линии, волновые числа которых:

N линии	1	2	3	4	5	6	7
$\tilde{\nu}$, см^{-1}	85.384	106.730	128.076	149.422	170.768	192.114	213.466

Определите усредненные значения момента инерции и межъядерного расстояния молекулы. Отнесите наблюдаемые линии в спектре к вращательным переходам.

Решение

Согласно модели жесткого ротатора разность волновых чисел $\Delta\tilde{\nu}$ соседних линий вращательного спектра постоянна и равна $2B_e$. Определим вращательную постоянную по среднему значению расстояний между соседними линиями в спектре:

$$\Delta\tilde{\nu} = 21.347\text{см}^{-1},$$

$$B_e = \frac{\Delta\tilde{\nu}}{2} = 10.673\text{см}^{-1}$$

Находим момент инерции молекулы (уравнение (4.46)):

$$I_e = \frac{h}{8\pi^2 c B_e} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot 3.14^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 10.673 \cdot 10^2} = 2.26 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$$

Рассчитываем равновесное межъядерное расстояние (уравнение (4.47)), принимая во внимание, что массы ядер водорода $m_1 = \frac{1.008 \cdot 10^{-3}}{N_a}$ и хлора $m_2 = \frac{35.46 \cdot 10^{-3}}{N_a}$ (выражены в кг):

$$r_e = \sqrt{\frac{I(m_1 + m_2)N_a}{m_1 m_2}} = \sqrt{\frac{2.26 \cdot 10^{-47} (1.008 + 35.46) \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{1.008 \cdot 35.46 \cdot 10^{-3}}} = 1.275 \cdot 10^{-10} \text{ м} \approx 1.3 \text{ \AA}$$

По уравнению (4.43) оцениваем положение линий во вращательном спектре $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$:

$$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 2 \cdot 10.673 \cdot (0 + 1) = 21.346\text{см}^{-1}$$

...

$$\tilde{\nu}_{3 \rightarrow 4} = 2 \cdot 10.673 \cdot (3 + 1) = 85.384\text{см}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_{4 \rightarrow 5} = 2 \cdot 10.673 \cdot (4 + 1) = 106.73\text{см}^{-1} \text{ и т.д.}$$

Соотнесим рассчитанные значения волновых чисел линий с экспериментальными. Получается, что наблюдаемые во вращательном спектре $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ линии соответствуют переходам:

N линии	1	2	3	4	5	6	7
$\tilde{\nu}$, см^{-1}	85.384	106.730	128.076	149.422	170.768	192.114	213.466
$j \rightarrow j+1$	3 \rightarrow 4	4 \rightarrow 5	5 \rightarrow 6	6 \rightarrow 7	7 \rightarrow 8	8 \rightarrow 9	9 \rightarrow 10

Пример. Определите величину и направление изотопного сдвига линии поглощения, отвечающей переходу с $j = 3 \rightarrow j = 4$ энергетический уровень, во вращательном спектре молекулы $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ при замещении атома хлора на изотоп ^{37}Cl . Межъядерное расстояние в молекулах $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ и $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ считать одинаковым.

Решение

Для определения величины изотопного сдвига линии, отвечающей переходу $j = 3 \rightarrow j = 4$, рассчитываем приведенную массу μ' молекулы $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ с учетом изменения атомной массы ^{37}Cl :

$$\mu' = \frac{m_1 m_2 N_a}{(m_1 + m_2)} = \frac{1.008 \cdot 37 \cdot 10^{-3}}{(1.008 + 37) \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 1.63 \cdot 10^{-27} \text{ кг},$$

далее вычисляем момент инерции I_e' , вращательную постоянную B_e' и положение линии $\tilde{\nu}'_{3 \rightarrow 4}$ в спектре молекулы ${}^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ и величину изотопного сдвига по уравнениям (4.35), (4.39), (4.43) и (4.50), соответственно.

Иначе изотопный сдвиг можно оценить из отношения волновых чисел линий, отвечающих одному и тому же переходу в молекулах, (межъядерное расстояние считаем постоянным) и далее положение линии в спектре, используя уравнение (4.51).

Для молекул ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ и ${}^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ отношение волновых чисел заданного перехода равно:

$$\frac{\tilde{\nu}'_{j \rightarrow j+1}}{\tilde{\nu}_{j \rightarrow j+1}} = \frac{m_2(m_1 + m_2)'}{(m_1 + m_2)m_2'} = \frac{35.46(1.008 + 37)}{(1.008 + 35.46)37} = 0.973$$

Для определения волнового числа линии изотопозамещенной молекулы подставляем найденное в предыдущем примере значение волнового числа перехода $j \rightarrow j+1$ ($3 \rightarrow 4$):

$$\tilde{\nu}'_{3 \rightarrow 4} = \tilde{\nu}_{3 \rightarrow 4} \cdot 0.973 = 85.384 \cdot 0.973 = 83.049 \text{ см}^{-1}.$$

Делаем вывод: изотопный сдвиг в низкочастотную или длинноволновую область составляет

$$85.384 - 83.049 = 2.335 \text{ см}^{-1}.$$

Пример. Рассчитайте волновое число и длину волны наиболее интенсивной спектральной линии вращательного спектра молекулы ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$. Соотнесите линию с соответствующим вращательным переходом.

Решение

Наиболее интенсивная линия во вращательном спектре молекулы связана с максимальной относительной заселенностью вращательного уровня энергии.

Подстановка найденного в предыдущем примере значения вращательной постоянной для ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ ($B_e = 10.673 \text{ см}^{-1}$) в уравнение (4.54) позволяет вычислить номер этого уровня энергии:

$$j_{\max} = \left(\frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{2 \cdot 1067.3 \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} = 3.$$

Волновое число вращательного перехода с этого уровня рассчитываем по уравнению (4.43):

$$\tilde{\nu}_{3 \rightarrow 4} = 2 \cdot 10.673 \cdot (3 + 1) = 85.384 \text{ см}^{-1},$$

Длину волны перехода находим из преобразованного относительно λ уравнения (4.11):

$$\lambda_{3 \rightarrow 4} = \frac{1}{\tilde{\nu}_{3 \rightarrow 4}} = \frac{1}{85.384} = 0.0117 \text{ см} = 1.17 \cdot 10^{-4} \text{ м}.$$

4.2.4 Многовариантное задание № 11 «Вращательные спектры двухатомных молекул»

1. Напишите квантово-механическое уравнение для расчета энергии вращательного движения двухатомной молекулы как жесткого ротатора.
2. Выведите уравнение для расчета изменения энергии вращения двухатомной молекулы как жесткого ротатора при переходе ее на соседний, более высокий квантовый уровень $\Delta E_{\text{вр.}} = f(j)$.
3. Выведите уравнение зависимости волнового числа вращательных линий в спектре поглощения двухатомной молекулы от вращательного квантового числа.
4. Выведите уравнение для расчета разности волновых чисел соседних линий во вращательном спектре поглощения двухатомной молекулы.
5. Рассчитайте вращательную постоянную B_e (в см^{-1} и м^{-1}) двухатомной молекулы A по волновым числам двух соседних линий в длинноволновой инфракрасной области вращательного спектра поглощения молекулы (см. таблицу 4.3).
6. Определите энергию вращения молекулы A на первых пяти квантовых вращательных уровнях (Дж).
7. Вычертите схематически энергетические уровни вращательного движения двухатомной молекулы как жесткого ротатора.
8. Нанесите пунктиром на эту схему вращательные квантовые уровни молекулы, не являющейся жестким ротатором.
9. Выведите уравнение для вычисления равновесного межъядерного расстояния на основании разности волновых чисел соседних линий во вращательном спектре поглощения.
10. Определите момент инерции I_e ($\text{кг}\cdot\text{м}^2$) двухатомной молекулы A .
11. Рассчитайте приведенную массу μ (кг) молекулы A .
12. Вычислите равновесное межъядерное расстояние r_e (Å) молекулы A . Сопоставьте полученное значение со справочными данными.
13. Отнесите наблюдаемые линии во вращательном спектре молекулы A к вращательным переходам.
14. Рассчитайте волновое число спектральной линии, отвечающей вращательному переходу с уровня j для молекулы A (см. таблицу 4.3).
15. Вычислите приведенную массу μ' (кг) изотопозамещенной молекулы B .
16. Рассчитайте волновое число спектральной линии, связанной с вращательным переходом с уровня j для молекулы B (см. таблицу 4.3). Межъядерные расстояния в молекулах A и B считать равными.
17. Определите величину и направление изотопного сдвига во вращательных спектрах молекул A и B для спектральной линии, отвечающей переходу с вращательного уровня j .
18. Объясните причину немонотонного изменения интенсивности линий поглощения по мере увеличения энергии вращения молекулы.
19. Определите квантовое число вращательного уровня, отвечающего наибольшей относительной заселенности. Рассчитайте длины волн наиболее интенсивных спектральных линий вращательных спектров молекул A и B .

Таблица 4.3 – Варианты заданий

Вариант	Молекула А	Под вариант	$\tilde{\nu}_{j \rightarrow j+1} \cdot 10^{-2}, \text{M}^{-1}$		j	Молекула В
1	LiH	1	60.12	75.15	7	Li^2H
		2	180.36	195.39	9	^8LiH
		3	195.39	210.42	11	$^6\text{Li}^3\text{H}$
		4	105.21	120.24	8	Li^3H
		5	120.24	135.27	6	^6LiH
		6	90.18	105.21	4	$^6\text{Li}^2\text{H}$
2	BCl	1	4.104	5.472	5	B^{37}Cl
		2	8.208	9.576	8	^{10}BCl
		3	9.576	10.944	9	B^{37}Cl
		4	10.944	12.312	4	$^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}$
		5	12.312	13.68	10	^{10}BCl
		6	17.784	19.152	6	B^{37}Cl
3	BeH	1	103.15	123.78	10	Be^2H
		2	82.52	103.15	8	Be^3H
		3	226.93	247.56	6	^5BeH
		4	247.56	268.19	4	^{11}BeH
		5	185.67	206.3	7	^{13}BeH
		6	206.3	226.93	3	^{16}BeH
4	CO	1	11.534	15.379	5	^{13}CO
		2	23.068	26.913	6	C^{17}O
		3	26.913	30.757	8	^{17}CO
		4	30.757	34.602	2	C^{18}O
		5	34.602	38.447	11	^{14}CO
		6	53.825	57.670	9	^{15}CO
5	HBr	1	33.88	50.82	0	^3HBr
		2	152.48	169.42	5	^2HBr
		3	203.30	220.25	2	H^{77}Br
		4	186.36	203.30	1	H^{85}Br
		5	169.42	186.36	4	H^{84}Br
		6	220.25	237.19	11	H^{82}Br
6	HCl	1	169.44	190.62	10	^2HCl
		2	232.98	254.16	9	^3HCl
		3	127.08	148.26	8	H^{37}Cl
		4	105.90	127.08	7	^3HCl
		5	254.16	275.34	6	$^2\text{H}^{37}\text{Cl}$
		6	148.26	169.44	5	$^3\text{H}^{37}\text{Cl}$
7	LiF	1	5.38	8.07	4	^6LiF
		2	24.21	26.90	5	$^6\text{Li}^{18}\text{F}$
		3	16.14	18.83	7	Li^{18}F
		4	13.45	16.14	9	^6LiF
		5	21.52	24.21	12	$^6\text{Li}^{18}\text{F}$
		6	18.83	21.52	13	^6LiF

Продолжение таблицы 4.3

Вариант	Молекула А	Под вариант	$\tilde{\nu}_{j \rightarrow j+1} \cdot 10^{-2}, \text{M}^{-1}$		j	Молекула В
8	HI	1	39.066	52.088	10	^2HI
		2	91.154	104.176	12	^3HI
		3	143.242	156.264	14	$^2\text{H}^{129}\text{I}$
		4	104.176	117.198	7	$^3\text{H}^{131}\text{I}$
		5	130.220	143.242	9	H^{129}I
		6	117.198	130.220	10	H^{131}I
9	CsI	1	0.0944	0.1416	4	Cs^{125}I
		2	0.5192	0.5664	6	$^{135}\text{Cs}^{125}\text{I}$
		3	0.6608	0.7080	8	$^{134}\text{Cs}^{129}\text{I}$
		4	0.6136	0.6608	10	Cs^{129}I
		5	0.5664	0.6136	12	^{135}CsI
		6	0.7080	0.7552	3	^{134}CsI
10	OH	1	189.20	227.04	7	O^2H
		2	416.24	454.08	8	$^{17}\text{O}^2\text{H}$
		3	491.92	529.76	10	^{17}OH
		4	567.60	605.44	12	O^3H
		5	529.76	567.60	6	$^{18}\text{O}^2\text{H}$
		6	454.08	491.92	9	^{18}OH
11	NaH	1	29.40	39.20	9	Na^2H
		2	58.80	68.60	6	$^{24}\text{Na}^2\text{H}$
		3	127.40	137.20	12	^{22}NaH
		4	98.00	107.80	10	^{24}NaH
		5	88.20	98.00	8	$^{22}\text{Na}^3\text{H}$
		6	137.20	147.00	7	Na^3H
12	SiH	1	45.01	59.99	0	Si^2H
		2	165.00	180.00	1	Si^3H
		3	105.00	120.00	2	^{29}SiH
		4	195.00	210.00	3	$^{29}\text{Si}^2\text{H}$
		5	225.00	240.00	4	^{30}SiH
		6	210.00	225.00	5	$^{30}\text{Si}^3\text{H}$
13	HF	1	123.15	164.00	2	^2HF
		2	205.25	246.30	4	$^3\text{H}^{18}\text{F}$
		3	246.30	287.35	6	$^2\text{H}^{18}\text{F}$
		4	492.60	533.65	8	^3HF
		5	533.65	574.70	10	H^{18}F
		6	369.45	410.50	12	^2HF
14	NO	1	17.05	20.46	3	N^{18}O
		2	44.33	47.74	5	N^{17}O
		3	34.10	37.51	7	$^{15}\text{N}^{18}\text{O}$
		4	30.69	34.10	9	^{15}NO
		5	40.92	44.33	11	$^{15}\text{N}^{17}\text{O}$
		6	37.51	40.92	13	^{13}NO

Продолжение таблицы 4.3

Вариант	Молекула А	Под вариант	$\tilde{\nu}_{j \rightarrow j+1} \cdot 10^{-2}, \text{M}^{-1}$		j	Молекула В
15	SO	1	8.64	10.08	2	S^{18}O
		2	18.72	20.16	3	^{34}SO
		3	14.40	15.84	4	S^{17}O
		4	17.28	18.72	5	^{36}SO
		5	15.84	17.28	6	$^{33}\text{S}^{17}\text{O}$
		6	12.96	14.40	7	^{33}SO
16	ClO	1	6.25	7.50	0	^{37}ClO
		2	13.75	15.00	3	Cl^{17}O
		3	18.75	20.00	6	$^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}$
		4	12.50	13.75	9	Cl^{18}O
		5	15.00	16.25	12	$^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}$
		6	10.00	11.25	15	^{37}ClO
17	CN	1	3.80	7.60	4	$^{13}\text{C}^{14}\text{N}$
		2	15.20	19.00	6	$^{13}\text{C}^{15}\text{N}$
		3	38.00	41.80	8	^{14}CN
		4	22.80	26.60	10	C^{13}N
		5	53.20	57.00	12	C^{15}N
		6	30.40	34.20	14	$^{13}\text{C}^{13}\text{N}$
18	SH	1	95.95	115.14	5	S^2H
		2	211.09	230.28	7	$^{33}\text{S}^2\text{H}$
		3	268.66	287.85	9	$^{33}\text{S}^3\text{H}$
		4	191.90	211.09	11	$^{34}\text{S}^2\text{H}$
		5	172.71	191.90	13	$^{34}\text{S}^3\text{H}$
		6	153.52	172.71	15	S^3H
19	FO	1	8.84	11.05	0	F^{18}O
		2	22.10	24.31	1	F^{17}O
		3	15.47	17.68	2	F^{18}O
		4	19.89	22.10	3	^{18}FO
		5	17.68	19.89	4	$^{18}\text{F}^{18}\text{O}$
		6	13.26	15.47	5	$^{18}\text{F}^{17}\text{O}$
20	HB	1	144.24	168.28	11	^2HB
		2	216.36	240.4	10	^3HB
		3	240.4	264.44	9	$^2\text{H}^{10}\text{B}$
		4	264.44	288.48	8	$^3\text{H}^{10}\text{B}$
		5	96.16	120.2	7	H^{10}B
		6	120.2	144.24	6	^3HB
21	PH	1	51.74	69.04	8	P^2H
		2	138.08	155.34	7	P^3H
		3	224.38	241.64	6	P^2H
		4	103.56	120.82	5	$^{30}\text{P}^3\text{H}$
		5	120.82	138.08	4	$^{30}\text{P}^2\text{H}$
		6	172.6	189.86	3	P^2H

Продолжение таблицы 4.3

Вариант	Молекула А	Под вариант	$\tilde{\nu}_{j \rightarrow j+1} \cdot 10^{-2}, \text{M}^{-1}$		j	Молекула В
22	BeO	1	13.20	16.50	2	Be ¹⁸ O
		2	52.8	56.10	4	Be ¹⁷ O
		3	39.6	42.90	8	Be ¹⁸ O
		4	26.4	29.70	6	⁷ BeO
		5	46.2	49.50	10	⁷ Be ¹⁸ O
		6	19.8	23.10	12	⁷ Be ¹⁷ O
23	NH	1	133.32	166.65	1	N ² H
		2	433.29	466.62	0	N ³ H
		3	333.3	366.63	2	¹⁵ NH
		4	399.96	433.29	3	¹³ NH
		5	299.97	333.30	5	¹⁵ N ² H
		6	366.63	399.96	7	¹⁵ N ³ H
24	² H ⁸¹ Br	1	16.9795	25.4640	10	² H ⁷⁹ Br
		2	59.416	67.90	11	³ H ⁷⁹ Br
		3	110.344	118.83	12	² H ⁸⁰ Br
		4	76.392	84.88	13	³ H ⁸⁰ Br
		5	127.32	135.81	14	H ⁷⁹ Br
		6	93.368	101.86	15	H ⁸⁰ Br
25	NaO	1	5.95	6.80	0	Na ¹⁸ O
		2	7.65	8.50	1	²⁴ Na ¹⁸ O
		3	12.75	13.60	2	²² NaO
		4	9.35	10.20	3	²⁴ NaO
		5	4.25	5.10	4	²² Na ¹⁸ O
		6	11.05	11.90	5	Na ¹⁷ O
26	LiO	1	9.64	12.05	2	Li ¹⁸ O
		2	16.87	19.28	3	⁸ LiO
		3	31.33	33.74	4	⁶ LiO
		4	21.69	24.10	5	Li ¹⁸ O
		5	36.15	38.56	6	⁶ LiO
		6	26.51	28.92	7	⁶ Li ¹⁸ O
27	H ³⁷ Cl	1	42.56	63.83	13	H ³⁵ Cl
		2	106.35	127.62	11	² H ³⁵ Cl
		3	276.51	297.78	9	³ H ³⁵ Cl
		4	148.89	170.16	7	² H ³⁷ Cl
		5	233.97	255.24	5	³ H ³⁷ Cl
		6	191.43	212.70	3	² H ³⁵ Cl
28	CH	1	144.55	173.46	8	C ² H
		2	404.74	433.65	6	¹³ C ² H
		3	289.1	318.01	4	C ³ H
		4	462.56	491.47	2	¹³ C ³ H
		5	346.92	375.83	0	¹³ C ² H
		6	173.46	202.37	10	C ² H

Продолжение таблицы 4.3

Вариант	Молекула А	Под вариант	$\tilde{\nu}_{j \rightarrow j+1} \cdot 10^{-2}, \text{м}^{-1}$		j	Молекула В
29	SiO	1	7.25	8.70	10	Si^{18}O
		2	10.15	11.60	8	Si^{17}O
		3	18.85	20.30	6	$^{29}\text{Si}^{18}\text{O}$
		4	13.05	14.50	4	$^{30}\text{Si}^{17}\text{O}$
		5	21.75	23.20	2	^{29}SiO
		6	15.95	17.40	0	^{30}SiO

4.2.5 Колебательные спектры двухатомных молекул

При сообщении молекуле достаточно высокой энергии ядра в молекуле начинают колебаться относительно положения равновесия. Если многоатомную молекулу, которую можно представить в виде материальных точек, в которых сосредоточены массы атомов, соединенных пружинками, раскачать, то она будет совершать сложное движение, так называемое *движение Лиссажу*. Такое движение можно разложить на сравнительно небольшое число нормальных колебаний, при которых все ядра колеблются в одной фазе и с одной частотой, и которое можно описать набором нормальных координат.

Число нормальных колебаний (или **колебательных степеней свободы**) молекулы, состоящей из N атомов, может быть рассчитано как $3N - 5$ для линейных молекул и $3N - 6$ для нелинейных молекул. При этом расчете из общего числа степеней свободы N -атомной молекулы, равного $3N$, вычитаются три степени свободы поступательного движения молекулы как целого и две (для линейной) или три (для нелинейной) степени свободы вращательного движения.

Например, для двухатомной молекулы число колебательных степеней свободы равно $3 \cdot 2 - 5 = 1$. Это **валентное колебание**, связанное с изменением длины связи.

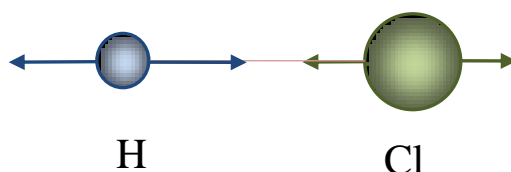


Рисунок 4.7 – Валентное колебание на примере молекулы HCl

В трехатомной линейной молекуле типа XY_2 (например, CO_2) число нормальных колебаний равно $3 \cdot 3 - 5 = 4$. Для такой молекулы кроме двух валентных (симметричного ν_s и асимметричного ν_{as}) есть еще два **деформационных колебания** δ , связанных с изменением валентного угла в молекуле в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

Простейшей моделью двухатомной колеблющейся молекулы является **гармонический осциллятор** - система из двух шариков, связанных пружинкой и колеблющихся с постоянной частотой (рисунок 4.8). Колебания в такой молекуле можно рассматривать как происходящие с той же частотой колебания массы, равной приведенной массе молекулы, относительно неподвижной стенки, к которой она присоединена той же пружинкой.

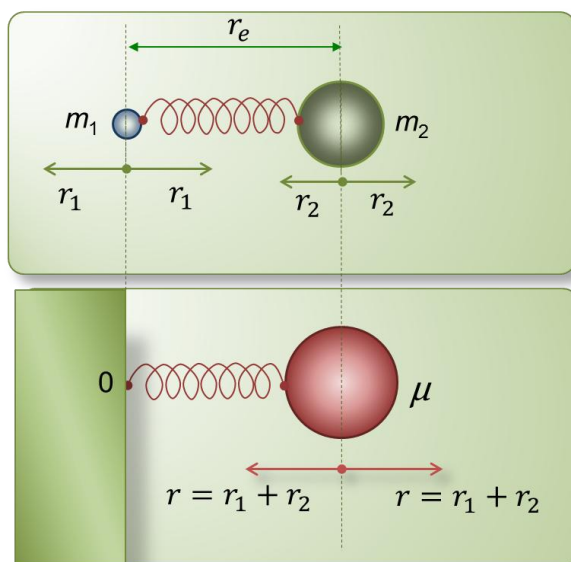


Рисунок 4.8 – Модель гармонического осциллятора

Частота колебаний гармонического осциллятора зависит от силы упругости

$$f = -kr, \quad (4.54)$$

где k – коэффициент упругости (силовая постоянная).

Потенциальная энергия такой системы:

$$V = \int_0^r (-f) dr = \int_0^r k r dr = \frac{kr^2}{2} \quad (4.55)$$

Данная зависимость отвечает уравнению параболы. Подставив потенциальную энергию в уравнение Шредингера и решив его, можно получить уравнение для энергии гармонического осциллятора

$$E_{\text{кол.}} = hc\tilde{\omega}_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (4.56)$$

где ν - колебательное квантовое число, $\tilde{\omega}_e$ - волновое число «собственных» колебаний, связанное с упругой или силовой постоянной k_e уравнением

$$\tilde{\omega}_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}, \quad (4.57)$$

где μ - приведенная масса.

Колебательное квантовое число может принимать значения $\nu = 0, 1, 2 \dots$

Правило отбора для модели гармонического осциллятора $\Delta\nu = 1$.

Энергия нулевого колебательного уровня в модели гармонического осциллятора:

$$E_{\text{кол}, \nu=0} = \frac{1}{2} hc \tilde{\omega}_e, \quad (4.58)$$

Из уравнения (4.58) следует, что энергия нулевого колебательного уровня отлична от нуля, что свидетельствует о том, что даже при абсолютном нуле остаются, хотя и незначительные, колебания, и имеется вероятность найти частицы в положении, отличном от равновесия.

Зависимость потенциальной энергии гармонического осциллятора имеет вид параболы (рисунок 4.9 а).

Расстояние между соседними уровнями колебательной энергии является постоянной величиной, равной

$$\Delta E_{\text{кол}, \nu \rightarrow \nu+1} = E_{\text{кол}, \nu+1} - E_{\text{кол}, \nu} = hc \tilde{\omega}_e. \quad (4.59)$$

Колебательный спектр гармонического осциллятора представляет собой одну линию с волновым числом, равным волновому числу собственных колебаний (рисунок 4.9 б):

$$\tilde{\nu}_{\text{кол}, \nu \rightarrow \nu+1} = \frac{\Delta E_{\text{кол.}}}{hc} = \tilde{\omega}_e. \quad (4.59)$$

Реальная молекула отличается от гармонического осциллятора, поскольку входящие в нее атомы при сообщении молекуле достаточно большой энергии могут быть удалены друг от друга сколь угодно далеко вплоть до разрыва связи. Напротив, сближению атомов мешают силы отталкивания. В связи с этим потенциальная кривая реальной молекулы отличается от параболы (рисунки 4.10 и 4.11 а).

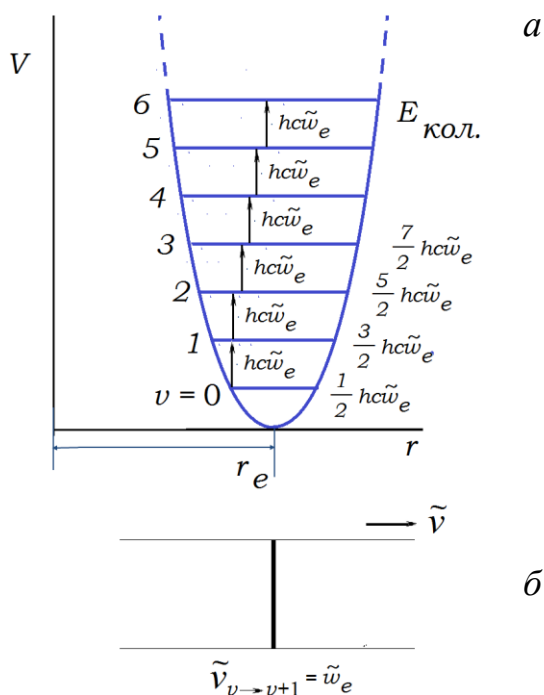


Рисунок 4.9 – Кривая потенциальной энергии гармонического осциллятора (а) и схематичный вид колебательного спектра (б)

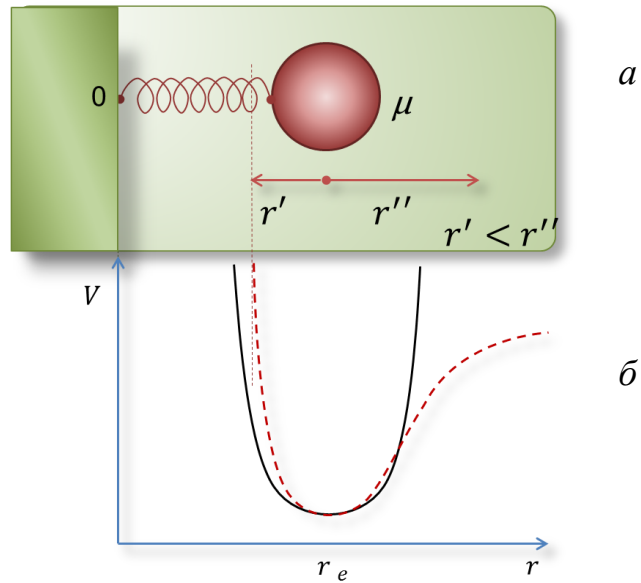


Рисунок 4.10 – Модель ангармонического осциллятора (а) и зависимость потенциальной энергии молекулы (б) (сплошная линия – гармонический осциллятор, штриховая – ангармонический осциллятор)

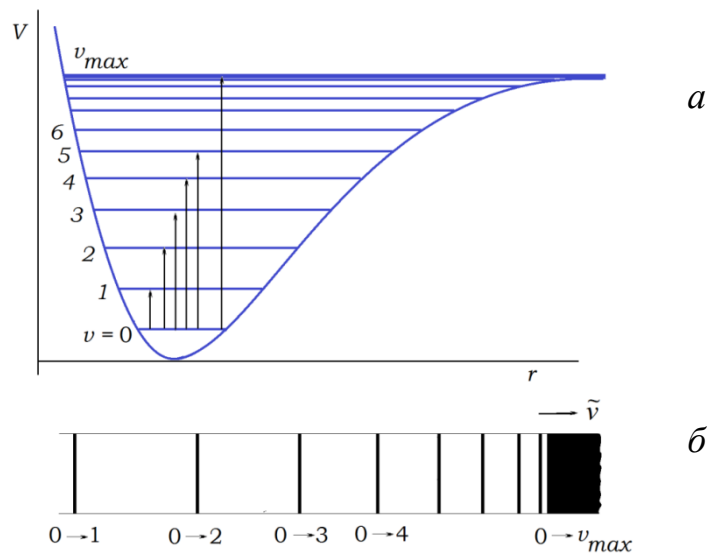


Рисунок 4.11 – Кривая потенциальной энергии ангармонического осциллятора (а) и схематичный вид колебательного спектра (б)

В результате подстановки в уравнение Шредингера уравнения потенциальной энергии Морзе

$$V = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \quad (4.60)$$

где D_e – глубина потенциальной ямы, а коэффициент a связан с волновым числом собственных колебаний уравнением

$$a = \frac{1}{2} \tilde{\omega}_e \sqrt{\frac{2\mu}{D_e}}, \quad (4.61)$$

получаем уравнение для колебательной энергии ангармонического осциллятора:

$$E_{\text{кол},\nu} = hc\tilde{\omega}_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - hc\tilde{\omega}_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (4.62)$$

где x_e – коэффициент ангармоничности; $\tilde{\omega}_e x_e$ – ангармоничность.

Колебательное квантовое число может принимать значения:

$$\nu = 0, 1, 2 \dots \nu_{\text{max}}$$

Правило отбора для колебательных переходов:

$$\Delta\nu = 1, 2, 3 \dots \nu_{\text{max}}$$

Приняты обозначения. Поглощение кванта света, приводящее к переходу молекулы с нулевого на первый колебательный уровень, приводит к появлению линии в спектре, называемой основным тоном, но второй – первым обертоном, на третий – вторым обертоном и т.д. (рисунок 4.11 б). Расстояния между линиями в колебательном спектре молекулы при увеличении волнового числа закономерно уменьшаются. Поскольку большинство молекул при невысоких температурах находятся на нулевом колебательном уровне, то в спектре проявляются переходы с этого уровня. Лишь при существенном увеличении температуры в спектре могут быть обнаружены так называемые «горячие» частоты, отвечающие переходам молекулы с более высоких уровней энергии.

Энергию нулевого колебательного уровня в модели ангармонического осциллятора можно рассчитать по уравнению:

$$E_{\text{кол},0=\nu} = \frac{1}{2} hc\tilde{\omega}_e - \frac{1}{4} hc\tilde{\omega}_e x_e, \quad (4.63)$$

Изменение колебательной энергии при переходе с нулевого колебательного уровня на любой уровень ν можно определить по уравнению (4.64):

$$\Delta E_{\text{кол},0 \rightarrow \nu} = hc\nu[\tilde{\omega}_e - \tilde{\omega}_e x_e (\nu + 1)], \quad (4.64)$$

а волновое число отвечающей этому переходу линии в спектре по уравнению (4.65):

$$\tilde{\nu}_{\text{кол},0 \rightarrow \nu} = \nu[\tilde{\omega}_e - \tilde{\omega}_e x_e (\nu + 1)], \quad (4.65)$$

Анализ схематичного изображения кривой потенциальной энергии и колебательного спектра ангармонического осциллятора на примере двухатомной молекулы (рисунок 4.11) свидетельствует о том, что с ростом колебательного квантового числа ν расстояния между уровнями энергии уменьшаются, а линии в спектре, соответствующие поглощению кванта при переходе на уровень $0 \rightarrow \nu$, сближаются. Последний переход $0 \rightarrow \nu_{\text{max}}$, отвечающий диссоциации молекулы на атомы, соответствует границе дискретного и сплошного спектра. Соотношение между энергией диссоциации D_0 и глубиной потенциальной ямы D_e иллюстрируют рисунок 4.12 и уравнение (4.66)

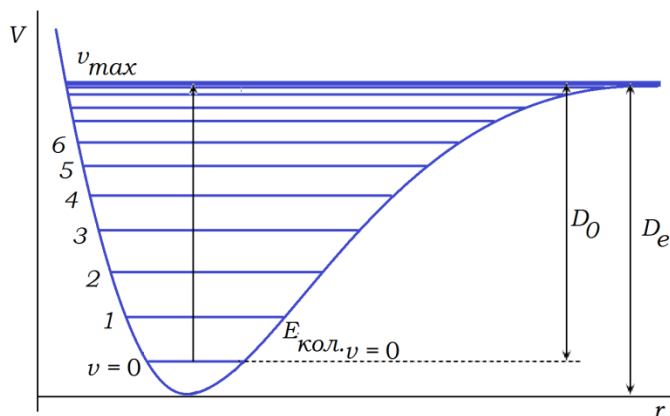


Рисунок 4.12 – Определение энергии диссоциации D_0 из кривой потенциальной энергии ангармонического осциллятора

$$D_0 = E_{v_{max}} - E_{\text{кол.}\nu=0} = D_e - E_{\text{кол.}\nu=0} \quad (4.66)$$

Для нахождения значения максимального колебательного квантового числа можно использовать граничные условия:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \nu}\right)_{\nu=\nu_{max}} = 0, \quad (4.67)$$

или

$$\Delta E = E_{v_{max}} - E_{v_{max}-1} = 0 \quad (4.68)$$

Подстановка в первое граничное условие выражения для колебательной энергии ангармонического осциллятора (уравнение (4.62)) приводит к формуле расчета максимального колебательного квантового числа:

$$\nu_{max} = \frac{1 - x_e}{2x_e} = \frac{1}{2x_e} - \frac{1}{2} \quad (4.69)$$

Подстановка полученного выражения в уравнение (4.62) дает возможность рассчитать энергию максимального колебательного уровня:

$$E_{\nu_{max}} = \frac{hc\tilde{\omega}_e}{4x_e} \quad (4.70)$$

и далее энергию диссоциации:

$$D_0 = E_{\nu_{max}} - E_{\text{кол.}\nu=0} = \frac{hc\tilde{\omega}_e}{4x_e} (1 - x_e)^2. \quad (4.71)$$

По второму граничному условию получается иное уравнение для энергии диссоциации, дающее, однако, близкие расчетные результаты:

$$D_0 = E_{\nu_{max}} - E_{\text{кол.}\nu=0} = \frac{hc\tilde{\omega}_e}{4x_e} (1 - 2x_e). \quad (4.72)$$

Домножение энергии диссоциации на число Авогадро в уравнениях (4.71) и (4.72) позволяет выразить энергию в кДж/моль.

В колебательных спектрах также можно заметить изотопный сдвиг. Оценить его величину можно из отношения волновых чисел собственных колебаний неизотопной и изотопозамещенной молекул, записанных по уравнению (4.57):

$$\frac{\tilde{\omega}_e}{\tilde{\omega}'_e} = \sqrt{\frac{k\mu'}{k'\mu}}, \quad (4.73)$$

Если силовые постоянные близки $k \approx k'$, то уравнение еще более упрощается:

$$\frac{\tilde{\omega}_e}{\tilde{\omega}'_e} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}, \quad (4.74)$$

Пример: Составьте уравнения для расчета волнового числа линий в спектре, отвечающих переходу с нулевого уровня энергии на первый (основной тон), на второй (первый обертон), на третий (второй обертон).

Решение.

Подставим в уравнение (4.65) для основного тона $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$

$$\tilde{\nu}_{\text{кол.},0 \rightarrow 1} = [\tilde{\omega}_e - 2\tilde{\omega}_e x_e], \quad (4.75)$$

для первого обертона $\nu = 0 \rightarrow \nu = 2$

$$\tilde{\nu}_{\text{кол.},0 \rightarrow 2} = 2[\tilde{\omega}_e - 3\tilde{\omega}_e x_e], \quad (4.76)$$

для второго обертона $\nu = 0 \rightarrow \nu = 3$

$$\tilde{\nu}_{\text{кол.},0 \rightarrow 3} = 3[\tilde{\omega}_e - 4\tilde{\omega}_e x_e]. \quad (4.77)$$

Пример: В инфракрасном спектре поглощения двухатомной молекулы определены положения двух первых самых сильных линий 3962 и 7743 см^{-1} . Найдите волновое число собственных колебаний, коэффициент ангармоничности и ангармоничность молекулы.

Решение.

Первая линия отвечает основному тону (уравнение (4.75)), вторая – первому обертому (уравнение (4.76)). Составим и решим систему уравнений:

$$\begin{cases} 3962 = [\tilde{\omega}_e - 2\tilde{\omega}_e x_e] \\ 7743 = 2[\tilde{\omega}_e - 3\tilde{\omega}_e x_e] \end{cases}$$

Домножим первое уравнение на 3:

$$\begin{cases} 3 \cdot 3962 = 3\tilde{\omega}_e - 6\tilde{\omega}_e x_e \\ 7743 = 2\tilde{\omega}_e - 6\tilde{\omega}_e x_e \end{cases}$$

Вычтем из первого уравнения второе:

$$\begin{aligned} 3 \cdot 3962 - 7743 &= \tilde{\omega}_e \\ \tilde{\omega}_e &= 4143 \text{ см}^{-1} \end{aligned}$$

Подставим полученное значение, например, в первое уравнение (уравнение для основного тона) и вычислим ангармоничность и далее коэффициент ангармоничности:

$$3962 = [4143 - 2\tilde{\omega}_e x_e]$$

$$\tilde{\omega}_e x_e = \frac{4143 - 3962}{2} = 90,5 \text{ см}^{-1}$$

$$x_e = \frac{90,5}{\tilde{\omega}_e} = \frac{90,5}{4143} = 0,0218$$

Пример: В колебательном спектре молекулы CO в свободном состоянии и в случаях, когда CO адсорбирована на поверхности металлов определены волновые числа основной полосы поглощения. Волновое число собственных колебаний CO в свободном неадсорбированном состоянии 2169 см^{-1} . Считая коэффициент ангармоничности во всех случаях одним и тем же, рассчитайте волновые числа собственных колебаний CO, энергию и силовую постоянную связи C=O во всех случаях. Сделайте вывод о характере адсорбции.

Молекула	Основная полоса поглощения, см^{-1}
CO	2141
CO, адсорбированная на Cu	2128
CO, адсорбированная на Pt	2070
CO, адсорбированная на Pd	2053
CO, адсорбированная на Ni	2033

Решение.

Основной полосе CO или основному тону отвечает уравнение (4.75). Используем данные для молекулы CO в свободном состоянии ($\tilde{\omega}_e = 2169 \text{ см}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{кол.0} \rightarrow 1} = 2141 \text{ см}^{-1}$) для нахождения коэффициента ангармоничности:

$$\tilde{\nu}_{\text{кол.0} \rightarrow 1} = [\tilde{\omega}_e - 2\tilde{\omega}_e x_e],$$

$$2141 = 2169 - 2 \cdot 2169 x_e$$

$$x_e = \frac{2169 - 2141}{2 \cdot 2169} = 0,00645$$

Преобразуем уравнение (4.75) относительно $\tilde{\omega}_e$ и рассчитаем волновые числа собственных колебаний для молекул CO, адсорбированных на металлах:

Cu:

$$\tilde{\omega}_e = \frac{\tilde{\nu}_{\text{кол.0} \rightarrow 1}}{1 - 2x_e} = \frac{2128}{1 - 2 \cdot 0,00645} = 2156 \text{ см}^{-1}$$

Pt:

$$\tilde{\omega}_e = \frac{2070}{1 - 2 \cdot 0,00645} = 2097 \text{ см}^{-1}$$

Pd:

$$\tilde{\omega}_e = \frac{2053}{1 - 2 \cdot 0,00645} = 2080 \text{ см}^{-1}$$

Ni:

$$\tilde{\omega}_e = \frac{2033}{1 - 2 \cdot 0,00645} = 2060 \text{ см}^{-1}$$

Энергия связи в молекуле противоположна по физическому смыслу энергии диссоциации. Используем для ее оценки, например, уравнение (4.71):

CO:

$$D_0 = \frac{hc\tilde{\omega}_e}{4x_e}(1-x_e)^2 = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \tilde{\omega}_e}{4 \cdot 0,00645} (1 - 0,00645)^2 = 759,9 \cdot 10^{-26} \tilde{\omega}_e = \\ = 759,9 \cdot 10^{-26} \cdot 2169 \cdot 10^2 = 1648154 \cdot 10^{-24} \text{ Дж}$$

или

$$D_0 = N_a \frac{hc\tilde{\omega}_e}{4x_e} (1-x_e)^2 = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \tilde{\omega}_e}{4 \cdot 0,00645} (1 - 0,00645)^2 = \\ = 4574,6 \cdot 10^{-3} \tilde{\omega}_e = 4574,6 \cdot 10^{-3} \cdot 2169 \cdot 10^2 = 992230 \text{ Дж/моль}$$

Энергии диссоциации для молекул CO, адсорбированных на металлах, оцениваем аналогично:

Cu:

$$D_0 = 759,9 \cdot 10^{-26} \tilde{\omega}_e = 759,9 \cdot 10^{-26} \cdot 2156 \cdot 10^2 = 1638344 \cdot 10^{-24} \text{ Дж}$$

или

$$D_0 = 4574,6 \cdot 10^{-3} \tilde{\omega}_e = 4574,6 \cdot 10^{-3} \cdot 2156 \cdot 10^2 = 986283 \text{ Дж/моль.}$$

Pt:

$$D_0 = 759,9 \cdot 10^{-26} \cdot 2097 \cdot 10^2 = 1593510 \cdot 10^{-24} \text{ Дж}$$

или

$$D_0 = 4574,6 \cdot 10^{-3} \cdot 2097 \cdot 10^2 = 959293 \text{ Дж/моль.}$$

Pd:

$$D_0 = 759,9 \cdot 10^{-26} \cdot 2080 \cdot 10^2 = 1580592 \cdot 10^{-24} \text{ Дж}$$

или

$$D_0 = 4574,6 \cdot 10^{-3} \cdot 2080 \cdot 10^2 = 951516 \text{ Дж/моль.}$$

Наконец, Ni:

$$D_0 = 759,9 \cdot 10^{-26} \cdot 2060 \cdot 10^2 = 1565394 \cdot 10^{-24} \text{ Дж}$$

или

$$D_0 = 4574,6 \cdot 10^{-3} \cdot 2060 \cdot 10^2 = 942367 \text{ Дж/моль.}$$

Для нахождения силовой постоянной перепишем уравнение (4.57):

$$k_e = \tilde{\omega}_e^2 4\pi^2 c^2 \mu \quad (4.78)$$

Вначале оценим приведенную массу молекулы CO:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \text{ где массы ядер углерода } m_1 = \frac{12}{N_a} \text{ и кислорода } m_2 = \frac{16}{N_a} \text{ (в граммах).}$$

$$\mu = \frac{12 \cdot 16 \cdot 10^{-3}}{(12+16) \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 1,139 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Затем рассчитаем силовые постоянные:

для свободной СО:

$$k_e = \tilde{\omega}_e^2 \cdot 4\pi^2 c^2 \cdot \mu = \tilde{\omega}_e^2 \cdot 4 \cdot 3,14^2 \cdot (3 \cdot 10^8)^2 \cdot 1,139 \cdot 10^{-26} = 404,3 \cdot 10^{-10} \cdot \tilde{\omega}_e^2 = \\ = 404,3 \cdot 10^{-10} \cdot (2169 \cdot 10^2)^2 = 1901 \text{ кг/с}^2$$

и для адсорбированной на металлах молекулы СО:

Cu:

$$k_e = 404,3 \cdot 10^{-10} \cdot \tilde{\omega}_e^2 = 404,3 \cdot 10^{-10} \cdot (2156 \cdot 10^2)^2 = 1879 \text{ кг/с}^2$$

Pt:

$$k_e = 404,3 \cdot 10^{-10} \cdot \tilde{\omega}_e^2 = 404,3 \cdot 10^{-10} \cdot (2097 \cdot 10^2)^2 = 1778 \text{ кг/с}^2$$

Pd:

$$k_e = 404,3 \cdot 10^{-10} \cdot \tilde{\omega}_e^2 = 404,3 \cdot 10^{-10} \cdot (2080 \cdot 10^2)^2 = 1749 \text{ кг/с}^2$$

Ni:

$$k_e = 404,3 \cdot 10^{-10} \cdot \tilde{\omega}_e^2 = 404,3 \cdot 10^{-10} \cdot (2060 \cdot 10^2)^2 = 1716 \text{ кг/с}^2$$

Анализ выполненных вычислений свидетельствует об уменьшении энергии связи и силовой постоянной и, следовательно, об ослаблении связи С=О при адсорбции на металлах.

Пример: Оцените величину и направление изотопного сдвига основной полосы поглощения в колебательном спектре молекулы ^{13}CO , адсорбированной на поверхности меди.

Решение.

Из предыдущего примера возьмем необходимые данные для неизотопозамещенной молекулы СО, адсорбированной на меди:

волновое число собственных колебаний:

$$\tilde{\omega}_e = 2156 \text{ см}^{-1},$$

приведенная масса молекулы СО:

$$\mu = \frac{12 \cdot 16 \cdot 10^{-3}}{(12+16) \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,139 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Рассчитаем приведенную массу изотопозамещенной молекулы ^{13}CO :

$$\mu' = \frac{13 \cdot 16 \cdot 10^{-3}}{(13+16) \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,191 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Предполагая, что силовые постоянные близки $k \approx k'$, оценим по уравнению (4.74) отношение волновых чисел собственных колебаний и значение $\tilde{\omega}_e'$ для изотопозамещенной молекулы:

$$\frac{\tilde{\omega}'_e}{\tilde{\omega}_e} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}} = \sqrt{\frac{1,191 \cdot 10^{-26}}{1,139 \cdot 10^{-26}}} = 1,022$$

$$\tilde{\omega}'_e = \frac{\tilde{\omega}_e}{1,022} = \frac{2156}{1,022} = 2109 \text{ см}^{-1}.$$

Положение полосы основного тона определим по уравнению (4.75), позаимствовав из предыдущего примера значение коэффициента ангармоничности и положение полосы основного тона для неизотопозамещенной молекулы CO, адсорбированной на меди:

$$x_e = 0,00645$$

$$\tilde{\nu}_{\text{кол.0} \rightarrow 1} = 2128 \text{ см}^{-1}.$$

$$\tilde{\nu}'_{\text{кол.0} \rightarrow 1} = \tilde{\omega}'_e - 2\tilde{\omega}'_e x_e = 2109 - 2 \cdot 2109 \cdot 0,00645 = 2082 \text{ см}^{-1}.$$

Делаем вывод: изотопный сдвиг в длинноволновую (или низкочастотную) область составляет $2128 - 2082 = 46 \text{ см}^{-1}$.

4.2.6 Многовариантное задание №12 «Колебательные спектры двухатомных молекул»

1. Напишите квантово-механическое уравнение для расчета энергии колебательного движения двухатомной молекулы как гармонического осциллятора.

2. Напишите квантово-механическое уравнение для расчета энергии колебательного движения двухатомной молекулы как ангармонического осциллятора.

3. Вычислите по определенным из ИК-спектра поглощения двухатомной молекулы А основному тону ($\tilde{\nu}_0$), первому обертону ($\tilde{\nu}_1$), второму обертону ($\tilde{\nu}_2$) или третьему обертону ($\tilde{\nu}_3$) (таблица 4.4) волновое число собственных колебаний $\tilde{\omega}_e$, коэффициент ангармоничности x_e и ангармоничность $\tilde{\omega}_e x_e$.

4. Вычислите волновые числа пропущенных линий в ИК-спектре поглощения двухатомной молекулы А ($\tilde{\nu}_0, \tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2$ или $\tilde{\nu}_3$).

5. Определите энергию колебательного движения молекулы А на нулевом колебательном квантовом уровне E_0 (Дж), используя волновое число собственных колебаний $\tilde{\omega}_e$ и ангармоничность $\tilde{\omega}_e x_e$ (см. п.3)

6. Выведите уравнение для расчета максимального колебательного квантового числа.

7. Определите максимальное колебательное квантовое число ν_{max} для молекулы А.

8. Определите энергию колебательного движения E_{max} (Дж) на максимальном колебательном квантовом уровне.

9. Определите энергию диссоциации D_0 молекулы А (кДж/моль).

10. Вычертите график зависимости $E_{\text{кол}} = f(\nu)$, выбрав 3-4 значения квантового числа ν и рассчитав значения $E_{\text{кол}}$ в интервале от 0 до ν_{max} .

11. Укажите на графике энергию колебательного движения на максимальном колебательном квантовом уровне E_{max} (Дж) и энергию диссоциации D_0 .

12. Вычислите силовую постоянную химической связи k_e двухатомной молекулы А.

13. Вычислите волновое число собственных колебаний изотопозамещенной молекулы В.

14. Определите величину и направление изотопного сдвига для основного тона.

Таблица 4.4 – Варианты заданий

Вариант	Молекула <i>A</i>	Под- вариант	$\tilde{\nu}_0 \cdot 10^{-2},$ м ⁻¹	$\tilde{\nu}_1 \cdot 10^{-2},$ м ⁻¹	$\tilde{\nu}_2 \cdot 10^{-2},$ м ⁻¹	$\tilde{\nu}_3 \cdot 10^{-2},$ м ⁻¹	Молекула <i>B</i>
1	HI	1	2230	4380	-	-	² HI
		2	2230	-	6450	-	³ HI
		3	2230	-	-	8440	² H ¹²⁹ I
		4	-	4380	6450	-	³ H ¹³¹ I
		5	-	4380	-	8440	H ¹²⁹ I
		6	-	-	6450	8440	H ¹³¹ I
2	HF	1	3962	-	11345	-	² HF
		2	3962	-	-	14765	³ H ¹⁸ F
		3	3962	7744	-	-	² H ¹⁸ F
		4	-	7744	11345	-	³ HF
		5	-	7744	-	14765	H ¹⁸ F
		6	-	-	11345	14765	² HF
3	HCl	1	2885	-	8339	-	² HCl
		2	2885	5664	-	-	³ HCl
		3	2885	-	-	10907	H ³⁷ Cl
		4	-	5664	8338	-	³ HCl
		5	-	5664	-	10907	² H ³⁷ Cl
		6	-	-	8338	10907	³ H ³⁷ Cl
4	SO	1	1136	2260	-	-	S ¹⁸ O
		2	1136	-	3372	-	³⁴ SO
		3	1136	-	-	4472	S ¹⁷ O
		4	-	2260	-	4472	³⁶ SO
		5	-	2260	3372	-	³³ S ¹⁷ O
		6	-	-	3372	4472	³³ SO
5	BCl	1	-	-	2456	3254	B ³⁷ Cl
		2	-	1648	2456	-	¹⁰ BCl
		3	829	1648	-	-	B ³⁷ Cl
		4	829	-	2456	-	¹⁰ B ³⁷ Cl
		5	829	-	-	3254	¹⁰ BCl
		6	-	1648	-	3254	B ³⁷ Cl
6	NO	1	1876	3724	-	-	N ¹⁸ O
		2	1876	-	5544	-	N ¹⁷ O
		3	1876	-	-	7336	¹⁵ N ¹⁸ O
		4	-	-	5544	7336	¹⁵ NO
		5	-	3724	-	7336	¹⁵ N ¹⁷ O
		6	-	3724	5544	-	¹³ NO
7	CaF	1	-	-	1730	2296	Ca ¹⁸ F
		2	582	1159	-	-	⁴³ Ca ¹⁸ F
		3	-	1159	1730	-	⁴⁴ Ca ¹⁸ F
		4	582	-	1730	-	⁴² CaF
		5	582	-	-	2296	⁴³ CaF
		6	-	1159	-	2296	⁴⁴ CaF

Продолжение таблицы 4.4

Вариант	Молекула <i>A</i>	Под- вариант	$\tilde{\nu}_0 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	$\tilde{\nu}_1 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	$\tilde{\nu}_2 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	$\tilde{\nu}_3 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	Молекула <i>B</i>
8	HBr	1	2559	5027	-		³ HBr
		2			7404	9690	² HBr
		3		5027		9690	H ⁷⁷ Br
		4		5027	7404		H ⁸⁵ Br
		5	2559			9690	H ⁸⁴ Br
		6	2559		7404		H ⁸² Br
9	ClI	1	382	-	1134		³⁷ ClI
		2			1134	1504	³⁷ Cl ¹²⁹ I
		3		760	1134		Cl ¹²⁹ I
		4	382	760			³⁷ Cl ¹²⁵ I
		5		760		1504	Cl ¹²⁵ I
		6	382			1504	³⁷ ClI
10	FCl	1	767	1508	-		¹⁸ FCl
		2		1508	2223		F ³⁷ Cl
		3			2223	2912	¹⁸ F ³⁷ Cl
		4	767		2223		F ³⁷ Cl
		5		1508		2912	¹⁸ FCl
		6	767			2912	F ³⁷ Cl
11	CO	1	2142	4258	-		¹³ CO
		2		4258		8412	C ¹⁷ O
		3		4258	6348		¹⁷ CO
		4	2142		6348		C ¹⁸ O
		5	2142			8412	¹⁴ CO
		6			6348	8412	¹⁵ CO
12	H ² H	1			10312	13369	³ HH
		2	3627			13369	³ H ² H
		3	3627	7064			H ³ H
		4		7064	10312		² HH
		5		7064		13369	² H ² H
		6	3627		10312		³ H ³ H
13	SH	1		5064	7416		S ² H
		2	2592			9648	³³ S ² H
		3	2592		7416		³³ S ³ H
		4	2592	5064			³⁴ S ² H
		5		5064		9648	³⁴ S ³ H
		6			7416	9648	S ³ H
14	NBr	1		1355	2019		¹³ NBr
		2	682			2673	¹⁵ NBr
		3	682		2019		N ⁷⁹ Br
		4	682	1355			¹⁵ N ⁷⁹ Br
		5		1355		2673	¹³ N ⁷⁹ Br
		6			2019	2673	N ⁸⁰ Br

Продолжение таблицы 4.4

Вариант	Молекула <i>A</i>	Под- вариант	$\tilde{\nu}_0 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	$\tilde{\nu}_1 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	$\tilde{\nu}_2 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	$\tilde{\nu}_3 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	Молекула <i>B</i>
15	NS	1		2394		4725	S ¹³ N
		2	1205	2394			³⁴ SN
		3	1205			4725	S ¹⁵ N
		4	1205		3567		³⁶ SN
		5			3567	4725	³³ S ¹⁵ N
		6		2394	3567		³³ SN
16	SiF	1	848	1686			Si ¹⁸ F
		2	848			3334	³⁰ SiF
		3			2515	3334	²⁹ Si ¹⁸ F
		4	848		2515		³⁰ Si ¹⁸ F
		5		1686		3334	²⁹ SiF
		6		1686	2515		Si ¹⁸ F
17	OH	1	3568	6966	-		O ² H
		2			10194	13252	¹⁷ O ² H
		3		6966	10194		¹⁷ OH
		4	3568			13252	O ³ H
		5	3568		10194		¹⁸ O ² H
		6		6966		13252	¹⁸ OH
18	SiN	1	1138		3376		Si ¹³ N
		2	1138			4476	³⁰ SiN
		3		2264		4476	²⁹ Si ¹³ N
		4	1138	2264			³⁰ Si ¹⁵ N
		5			3376	4476	²⁹ SiN
		6		2264	3376		Si ¹³ N
19	CP	1		2438		4821	C ³⁰ P
		2	1226	2438			¹³ CP
		3	1226		3637		¹³ C ³⁰ P
		4	1226			4821	C ³⁰ P
		5			3637	4821	¹³ CP
		6		2438	3637		¹³ C ³⁰ P
20	BeS	1	986	1959			Be ³⁶ S
		2		1959	2920		Be ³⁴ S
		3	986			3869	Be ³³ S
		4	986		2920		⁷ BeS
		5		1959		3869	⁷ Be ³³ S
		6			2920	3869	⁷ Be ³⁶ S
21	BeO	1		2904	4320		Be ¹⁸ O
		2		2904		5713	Be ¹⁷ O
		3	1464		4320		Be ¹⁸ O
		4	1464	2904			⁷ BeO
		5	1464			5713	⁷ Be ¹⁸ O
		6			4320	5713	⁷ Be ¹⁷ O

Продолжение таблицы 4.4

Вариант	Молекула <i>A</i>	Под- вариант	$\tilde{\nu}_0 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	$\tilde{\nu}_1 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	$\tilde{\nu}_2 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	$\tilde{\nu}_3 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	Молекула <i>B</i>
22	BeI	1	609	1214			⁷ BeI
		2	609			2415	⁷ Be ¹²⁵ I
		3			1816	2415	⁷ Be ¹²⁹ I
		4	609		1816		⁷ Be ¹³¹ I
		5		1214		2415	Be ¹²⁵ I
		6		1214	1816		Be ¹²⁹ I
23	CN	1	2002	3979	-		¹³ C N
		2		3979	5931		¹³ C ¹⁵ N
		3		3979		7858	¹⁴ CN
		4			5931	7858	C ¹³ N
		5	2002		5931		C ¹⁵ N
		6	2002			7858	¹³ C ¹³ N
24	Be ² H	1			4342	5707	⁷ BeH
		2	1489			5707	⁷ Be ³ H
		3		2936		5707	BeH
		4		2936	4342		Be ³ H
		5	1489		4342		⁷ Be ² H
		6	1489	2936			⁷ BeH
25	IBr	1	267	532	-		¹³¹ IBr
		2		532		1056	¹²⁹ I ⁸⁰ Br
		3	267			1056	¹²⁹ I ⁷⁹ Br
		4	267		795		¹²⁵ IBr
		5			795	1056	I ⁷⁹ Br
		6		532	795		I ⁸⁰ Br
26	BI	1		1134		2248	¹⁰ BI
		2			1693	2248	¹⁰ B ¹²⁵ I
		3	569			2248	¹⁰ B ¹³¹ I
		4	569		1693		B ¹²⁵ I
		5	569	1134			B ¹²⁹ I
		6		1134	1693		B ¹³¹ I
27	SiO	1			3653	4847	Si ¹⁸ O
		2		2447		4847	Si ¹⁷ O
		3	1230		3653		²⁹ Si ¹⁸ O
		4	1230	2447			³⁰ Si ¹⁷ O
		5	1230			4847	²⁹ SiO
		6			3653	4847	³⁰ SiO
28	SiCl	1		1054	1574		Si ³⁷ Cl
		2	529	1054			³⁰ SiCl
		3			1574	2090	²⁹ Si ³⁷ Cl
		4	529		1574		³⁰ Si ³⁷ Cl
		5	529			2090	²⁹ SiCl
		6		1054		2090	Si ³⁷ Cl

Продолжение таблицы 4.4

Вариант	Молекула <i>A</i>	Под- вариант	$\tilde{\nu}_0 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	$\tilde{\nu}_1 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	$\tilde{\nu}_2 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	$\tilde{\nu}_3 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	Молекула <i>B</i>
29	PO	1			3621	4802	P ¹⁸ O
		2	1220			4802	P ¹⁷ O
		3	1220	2427			³⁰ P ¹⁸ O
		4	1220		3621		³⁰ P ¹⁷ O
		5		2427		4802	³⁰ PO
		6		2427	3621		³⁰ PO

4.3 Контрольные вопросы

1. Какую информацию можно получить из молекулярных спектров?
2. Что является причиной появления вращательных спектров?
3. Каковы закономерности расположения уровней вращательной энергии в моделях жесткого и нежесткого ротаторов?
4. Сформулируйте правило отбора для вращательных спектров.
5. Каковы закономерности расположения линий друг относительно друга во вращательном спектре в моделях жесткого и нежесткого ротаторов?
6. Какие молекулярные характеристики можно определить при изучении вращательного спектра молекулы?
7. Как оценить величину и направление изотопного сдвига во вращательном спектре?
8. Что является причиной появления колебательных спектров?
9. Что такое собственное колебание?
10. В чем различие между основным тоном, обертонами и горячими частотами?
11. Каковы закономерности расположения уровней колебательной энергии в моделях гармонического и ангармонического осцилляторов?
12. Сформулируйте правило отбора для колебательных спектров.
13. В чем заключается характерная особенность колебательного спектра в модели гармонического осциллятора?
14. Каковы закономерности расположения линий в колебательном спектре в модели ангармонического осциллятора?
15. Какие молекулярные характеристики и как можно определить при изучении колебательного спектра?
Как оценить величину и направление изотопного сдвига в колебательном спектре?

5 ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Статистическая термодинамика позволяет рассчитать термодинамические функции газообразных веществ (внутреннюю энергию, энтальпию, теплоемкость, энтропию, энергии Гиббса и Гельмгольца) на основании известных молекулярных констант, т.е. характеристик отдельной молекулы. Для этой цели в статистической термодинамике вводится функция

$$Q = \sum_{i=1}^n g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (5.1)$$

Эта функция называется *суммой по состояниям* или *функцией распределения*, так как она показывает, как распределяются молекулы идеального газа по соответствующим значениям энергии. В принципе состоянию с одним значением энергии E_i может отвечать несколько микросостояний. Число таких микросостояний g_i называется *статистическим весом*, а сами состояния – *вырожденными*.

Внутреннюю энергию 1 моля идеального газа, находящегося в системе при постоянном объеме ($V=\text{const}$), можно выразить через сумму по состояниям

$$U = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (5.2)$$

Так как все термодинамические функции связаны между собой, то, используя уравнение (5.2), можно получить уравнения для других термодинамических функций. Так, например, изохорная теплоемкость газа

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d \left[RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \right]}{dT} = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V \quad (5.3)$$

Абсолютная энтропия

$$S = R \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (5.4)$$

Энергия Гельмгольца

$$A = U - TS = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V - RT \ln Q - RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = -RT \ln Q \quad (5.5)$$

Полная энергия газовой молекулы складывается из энергии поступательного движения центра тяжести молекулы $E_{\text{пост}}$, вращательной энергии атомов вокруг центра тяжести $E_{\text{вр}}$, колебательной энергии $E_{\text{кол}}$ и электронной энергии $E_{\text{эл}}$, т.е.

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}}$$

Поэтому нетрудно показать, что

$$Q = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{вр}} \cdot Q_{\text{кол}} \cdot Q_{\text{эл}}$$

или

$$\ln Q = \ln Q_{\text{пост}} + \ln Q_{\text{вр}} + \ln Q_{\text{кол}} + \ln Q_{\text{эл}} \quad (5.6)$$

Соответственно, термодинамические функции можно представить как сумму составляющих, относящихся к различным видам движения.

Используя данные по строению отдельной молекулы, можно вычислить составляющие суммы по состояниям для отдельных видов движения.

Для поступательного движения эта величина зависит от массы частицы M , температуры T и давления P (или объема V):

$$\ln Q_{\text{пост}} = \text{const} + 1.5 \ln M + 2.5 \ln T - \ln P \quad (5.7)$$

или

$$\ln Q_{\text{пост}} = \text{const} + 1.5 \ln M + 1.5 \ln T + \ln V$$

Пример: Рассчитаем значение поступательной составляющей суммы по состояниям для молекулярного водорода при $P=1$ атм и $T=298\text{K}$.

Решение:

Если молярную массу M выражать в г/моль, а давление P в Па, то в уравнении (5.7) $\text{const}=8.8612$ и тогда

$$\ln Q_{\text{пост}} = 8.8612 + 1.5 \ln 2 + 2.5 \ln 298 - \ln 1.013 \cdot 10^5 = 12.6292$$

Для вращательного движения двухатомной или линейной многоатомной молекулы составляющая суммы по состояниям зависит от величины момента инерции молекулы I , температуры и коэффициента симметрии σ .

$$\ln Q_{\text{вр}} = \ln I + \ln T - \ln \sigma + 104.5265 \quad (5.8)$$

Для вращательного движения многоатомной нелинейной молекулы типа ассиметричного волчка, имеющего различающиеся моменты инерции относительно всех трех осей симметрии, составляющая суммы по состояниям равна

$$\ln Q_{\text{вр}} = 0.5 \ln(I_A I_B I_C) + 1.5 \ln T - \ln \sigma + 157.362 \quad (5.9)$$

Пример: Рассчитаем значение вращательной составляющей суммы по состояниям для молекулы водорода при $T=298\text{K}$.

Решение:

Для двухатомной молекулы момент инерции рассчитывается по формуле

$$I = \mu \cdot r^2,$$

где μ - приведенная масса.

Для молекулы водорода

$$\mu = \frac{1 \cdot 1}{1+1} \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} = 8.3 \cdot 10^{-28} \text{ кг}$$

Равновесное межъядерное расстояние для молекулы водорода $r_e = 0.741 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ (см.[2], табл. 107, с.177), следовательно, момент инерции равен

$$I = 8.3 \cdot 10^{-28} \cdot (0.741 \cdot 10^{-10})^2 = 4.557 \cdot 10^{-48} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$$

Коэффициент симметрии для линейных молекул $\sigma = 2$. И тогда

$$\ln Q_{ep} = \ln 4.557 \cdot 10^{-48} + \ln 298 - \ln 2 + 104.5265 = 0.523$$

Колебательную составляющую суммы по состояниям можно вычислить по уравнению:

$$\ln Q_{кол} = -\ln(1 - e^{-\theta/T}), \quad (5.10)$$

где θ - характеристическая температура, зависящая от собственной частоты колебания связи в молекуле ω_e

$$\theta = \frac{h\omega_e}{k}$$

При расчете колебательных составляющих термодинамических функций часто пользуются таблицами Эйнштейна, в которых приводятся значения этих функций в зависимости от величины приведенной характеристической температуры $\frac{\theta}{T}$ ([2], табл. 46, с.93).

Значения $\ln Q_{кол}$ рассчитываются для одного конкретного колебания. Линейная многоатомная молекула, содержащая n атомов, обладает $3n-5$ колебательными степенями свободы движения, а нелинейная имеет $3n-6$ степеней свободы. Поэтому в многоатомных молекулах колебательные составляющие термодинамических функций, рассчитанные для каждого вида колебательного движения, суммируются.

При температурах меньше 2000К электронная составляющая суммы по состояниям определяется вырождением невозбужденного основного состояния g_o :

$$\ln Q_{эл} = \ln g_o \quad (5.11)$$

Величина g_o зависит от числа неспаренных электронов, находящихся на молекулярных орбиталях. Если все электроны спарены (синглетное состояние), то $g_o=1$ и электронная составляющая не вносит вклад в термодинамические функции.

Статистическая термодинамика позволяет рассчитать теплоемкость идеального газа при различных температурах. Изобарную молярную теплоемкость можно представить в виде суммы составляющих

$$C_p = (C_p)_{ном} + (C_p)_{ep} + (C_p)_{кол} + (C_p)_{эл} \quad (5.12)$$

Используя уравнения (6.2) и (6.3), нетрудно показать, что для идеального газа

$$U_{ном} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{ном}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} RT \quad (5.13)$$

Это выражение совпадает с величиной, полученной в рамках классической механики, согласно которой на одну степень свободы движения приходится энергия равная $\frac{1}{2} RT$.

Изохорная теплоемкость $(C_V)_{ном} = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R$, а изобарная

$$(C_p)_{ном} = C_V + R = \frac{5}{2} R.$$

Для двухатомных и линейных многоатомных молекул

$$U_{ep} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{ep}}{\partial T} \right)_V = RT \quad (5.14)$$

и вращательная составляющая теплоемкости $(C_p)_{ep} = (C_V)_{ep} = R$.

Для многоатомных несимметричных нелинейных молекул

$$U_{\text{вр}} = \frac{3}{2}RT \text{ и } (C_V)_{\text{вр}} = (C_p)_{\text{вр}} = \frac{3}{2}R.$$

Значения теплоемкости газа, также как и в случае поступательного движения, соответствует представлениям классической механики, согласно которым на одну степень свободы движения приходится значение теплоемкости равное $\frac{1}{2}R$. Вращающиеся линейные молекулы имеют две степени свободы (координаты), а нелинейные молекулы – три степени свободы.

Таким образом, для двухатомной или линейной многоатомной молекулы

$$C_p = \frac{7}{2}R + C_{\text{кол}} \quad (5.15)$$

Для нелинейной многоатомной молекулы

$$C_p = 4R + C_{\text{кол}} \quad (5.16)$$

Электронная составляющая теплоемкости $(C_p)_{\text{эл}} = (C_V)_{\text{эл}} = 0$.

Следовательно, расчет теплоемкости сводится к нахождению колебательной составляющей для каждого вида колебания.

Пример: Рассчитать изобарную молярную теплоемкость водорода при $T=298\text{K}$ и 1000K .

Решение:

Для молекулы водорода волновое число собственных колебаний $\varpi_e = 4.396 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ ([2], табл.107, с. 177) и

$$\theta = \frac{hc\varpi_e}{k} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 4.396 \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 10^8}{1.38 \cdot 10^{-23}} = 6332\text{K}$$

Для нахождения колебательной составляющей теплоемкости воспользуемся таблицами Эйнштейна (КС, табл. 46, с.93).

$$\text{При } \frac{\theta}{T} = \frac{6332}{298} = 21.2 \quad C_{\text{кол}} = 0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$$

$$C_p = 3.5R = 3.5 \cdot 8.31 = 29.08 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$$

$$\text{При } \frac{\theta}{T} = \frac{6332}{1000} = 6.36 \quad C_{\text{кол}} = 0.59 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K} \text{ и}$$

$$C_p = 3.5R + C_{\text{кол}} = 29.67 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}.$$

Пример: Рассчитаем изобарную молярную теплоемкость метана при 500K .

Решение:

Молекула метана – нелинейная многоатомная молекула. В табл. 110, с.187 [2] приведены волновые числа собственных колебаний многоатомных молекул и соответствующие им характеристические температуры. Молекула метана имеет 9 колебательных степеней свободы, причем некоторые колебания вырождены, т.е. характеризуются одним и тем же волновым числом. Следовательно, для метана

$$C_p = 4R + \sum_1^9 C_{\text{кол}}$$

В таблице 5.1 приводятся результаты расчета колебательной составляющей изобарной теплоемкости метана при $T=500\text{K}$.

Таблица 5.1 – Расчет колебательных составляющих изобарной теплоемкости для молекулы метана

θ	Степень вырождения	θ/T	$C_{кол}$
4196.8	1	8.39	0.13
4354.1	3	8.71	0.11
2206.8	2	4.41	2.02
1879.6	3	3.76	2.86

Таким образом суммарное значение колебательной составляющей составляет $C_{кол} = 0.13 + 3 \cdot 0.11 + 2 \cdot 2.02 + 3 \cdot 2.86 = 12.97$ Дж/моль·К и изобарная молярная теплоемкость при 500К $C_p = 4 \cdot 8.31 + 12.97 = 46.21$ Дж/моль·К.

Классическая термодинамика позволяет определить теплоемкость газа при различных температурах, используя интерполяционные уравнения:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad \text{или} \quad C_p = a + bT^2 + \frac{c}{T^2},$$

при этом коэффициенты a, b, c, c' находятся из опытных данных и приводятся в справочниках (например, [2], табл. 44, с.72).

Для метана расчет изобарной теплоемкости по интерполяционному уравнению $C_p = 14.32 + 74.66 \cdot 10^{-3}T - 17.43 \cdot 10^{-6}T^2$ при 500К дает величину $C_p = 47.3$ Дж/моль·К.

5.1 Многовариантное задание № 13 «Расчет теплоемкости идеального газа»

Используя спектральные данные, вычислить теплоемкость идеального газа A при температуре T (таблица 5.2). Полученный результат сравнить с величиной, рассчитанной с использованием интерполяционных уравнений.

5.2 Контрольные вопросы

1. Что показывает сумма по состояниям? Что такое статистический вес?
2. С какой термодинамической функцией связана сумма по состояниям?
3. Как представить сумму по состояниям в виде составляющих по различным видам движения молекулы?
4. От каких параметров зависит поступательная составляющая суммы по состояниям?
5. От каких молекулярных констант зависит вращательная составляющая суммы по состояниям?
6. С какой молекулярной константой связана характеристическая температура? Для вычисления какой составляющей суммы по состояниям необходимо рассчитывать эту величину?
7. Как рассчитать колебательную составляющую суммы по состояниям для многоатомной молекулы?
8. От чего зависит электронная составляющая суммы по состояниям?
9. Какие термодинамические функции можно рассчитать, используя сумму по состояниям?
10. Какие составляющие термодинамических функций можно определить, используя таблицы Эйнштейна?
11. Как вычислить изобарную молярную теплоемкость газа методом статистической термодинамики?

Таблица 5.2 – Варианты заданий

Вариант	Вещество A	Температура T , К					
		Подвариант					
		1	2	3	4	5	6
1	CS ₂	1300	500	700	900	1200	1800
2	PCl ₃	800	500	600	700	900	1000
3	C ₂ H ₂	400	500	600	800	900	1000
4	NO ₂	1300	500	700	900	1100	1500
5	CO ₂	700	900	1100	1300	1500	1700
6	H ₂ O	700	900	1100	1300	1500	1700
7	NH ₃	1700	1500	1300	1100	900	700
8	SO ₂	500	700	800	1000	1200	1500
9	CCl ₄	600	800	1000	500	700	400
10	H ₂ S	800	1000	1200	600	1400	1600
11	N ₂ O	1200	1400	1000	800	2000	600
12	C ₂ H ₄	1500	500	700	900	1100	1300
13	CHCl ₃	500	700	600	400	300	750
14	CH ₃ Cl	1300	1500	1000	900	700	500
15	NH ₃	500	800	1000	1200	1400	1600
16	NO ₂	800	600	1000	1200	1400	400
17	H ₂ O	600	800	1000	1200	1600	1800
18	SO ₂	600	900	400	300	1100	2000
19	NO	1500	1700	1000	900	2000	2500
20	N ₂ O	500	700	900	1100	1300	1500
21	C ₂ H ₄	400	600	800	1000	1200	1400
22	CS ₂	1400	600	800	1000	400	1500
23	H ₂ S	700	500	900	1100	1300	1500
24	HCl	1000	1500	1100	700	900	2000
25	CO ₂	500	600	800	1000	1200	1800
26	CO	1000	1300	2000	1500	2500	900

6 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Важнейшей количественной характеристикой химического процесса является *скорость* химической реакции. Под *средней удельной* скоростью химической реакции, определенной по i -тому компоненту, понимают изменение количества этого компонента за единицу времени в единице реакционного пространства. Для гомогенной реакции за реакционное пространство принимается объем. Тогда для бесконечно малого промежутка мгновенную удельную скорость реакции (v_i) можно выразить:

$$v_i = \pm \frac{dn_i}{Vdt}, \quad (6.1)$$

где n_i – количество i -го вещества, в молях;

V – объем реакционной смеси;

t – время.

Так как скорость всегда положительна, то для веществ, расходуемых в ходе реакции, $dn_i < 0$ и $v_i = -\frac{dn_i}{Vdt}$.

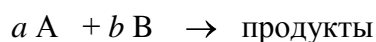
Если гомогенная реакция протекает в замкнутой системе при $V = const$, то в этом случае V можно внести под знак дифференциала и, учитывая, что $n_i/V = c_i$, уравнение (6.1) можно представить в виде:

$$v_i = \pm \frac{dc_i}{dt}, \quad (6.2)$$

где c_i - концентрация вещества (обычно в моль/л).

Для определения скорости реакции по i – тому компоненту необходимо знать, как изменяется концентрация этого компонента во времени в ходе реакции. График зависимости концентрации вещества от времени называют кинетической кривой. Скорость реакции в любой момент времени определяется как тангенс угла наклона касательной, проведенной к кинетической кривой в данный момент времени.

Скорость химической реакции зависит от целого ряда факторов. При заданных внешних условиях (температура, давление, среда, в которой происходит реакция) скорость является функцией концентрации реагирующих веществ. Для протекания химической реакции реагирующие частицы должны столкнуться или, по крайней мере, сблизиться друг с другом. Число столкновений частиц пропорционально их концентрации. Тогда для скорости химической реакции



можно записать уравнение:

$$v = k c_A^{n_A} c_B^{n_B} \quad (6.3)$$

Уравнение (6.3) называется **кинетическим уравнением**. Это основное уравнение формальной гомогенной кинетики. Параметр k – коэффициент пропорциональности – **константа скорости** химической реакции. Константа k характеризует скорость химической реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице: $k = v$ при $c_A = c_B = 1$.

Константа скорости химической реакции зависит от физико-химических свойств веществ, участвующих в реакции, от среды, в которой она происходит, от наличия катализатора или ингибитора, от температуры, и не зависит от концентрации реагирующих веществ. Поэтому, если хотят сравнивать скорости химических реакций, то всегда сравнивают константы скорости этих реакций.

Параметры n_A и n_B называют **порядком реакции** по веществу А и В, соответственно. Общий (полный) порядок реакции $n = n_A + n_B$.

Порядки реакции – это эмпирические показатели степени в кинетическом уравнении, которые находятся из экспериментальных данных. Порядки сложных реакций, состоящих из нескольких стадий, могут быть любыми: целыми, дробными, нулевыми, отрицательными. Порядки n_i , как правило, не совпадают со стехиометрическими коэффициентами (a и b). Причина этого заключается в том, что химические реакции обычно идут в несколько стадий. Простые реакции протекают в одну элементарную стадию. Сложные химические реакции состоят из нескольких элементарных стадий.

Молекулярность отдельной стадии химической реакции называют наименьшее число частиц, которые должны столкнуться, чтобы произошла данная химическая реакция. Это целое число – 1, 2, 3, которое совпадает с суммой стехиометрических коэффициентов для данной стадии химической реакции. Молекулярность не может быть больше 3, так как вероятность одновременного столкновения четырех частиц в данной точке пространства крайне мала. Для химической реакции, протекающей в одну стадию, порядки реакции по веществам совпадают со стехиометрическими коэффициентами, а общий порядок совпадает с молекулярностью реакции.

Если в сложной реакции скорость какой-либо стадии значительно меньше, чем скорость других стадий, то такая стадия называется лимитирующей, и скорость этой стадии определяет скорость всего процесса. В этом случае молекулярность лимитирующей стадии совпадает с общим порядком реакции.

Наиболее часто химические реакции протекают по первому или второму порядку. Первый, второй и третий порядки реакций наблюдаются в двух случаях:

1. Реакция простая, протекающая в одну стадию.
2. Сложная реакция имеет лимитирующую стадию.

Число простых реакций очень мало. Значительно больше реакций, имеющих лимитирующую стадию. Именно скорость этой стадии определяет общую скорость химической реакции. Тогда порядок химической реакции будет равен порядку лимитирующей стадии.

Используя основное уравнение кинетики (6.3), можно получить выражение для расчета константы скорости химической реакции различных порядков. Алгоритм решения этой задачи следующий:

- а) Записывают кинетическое уравнение.
- б) Разделяют переменные c и t .
- в) Интегрируют полученное уравнение в пределах от начала реакции ($t = 0$) и начальной концентрации c_0 до момента времени τ и концентрации c .

Для реакции первого порядка основное кинетическое уравнение имеет вид

$$v = kc_A^1 \quad \text{или} \quad -\frac{dc_A}{c_A} = kc_A^1$$

После интегрирования получают уравнение

$$\ln c = \ln c_0 - kt \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (6.4)$$

Единицы измерения k – c^{-1} или мин^{-1} .

Из уравнения (6.4) следует, что зависимость $\ln c$ от t линейна.

Период полупревращения ($t_{1/2}$) – это время, за которое концентрация исходного реагирующего вещества уменьшается вдвое. Для реакции первого порядка

$$t_{1/2} = \frac{\ln c - \ln(c_0 / 2)}{k} = \frac{\ln 2}{k}$$

Следовательно, *период полупревращения реакций первого порядка не зависит от начальной концентрации реагирующего вещества.*

Таким образом, если анализ экспериментальных данных показывает, что для исследуемой реакции зависимость $\ln c$ от времени линейна, и период полупревращения не зависит от начальной концентрации, то данная реакция первого порядка.

Реакции второго порядка в общем виде можно записать как



В частном случае при $c_A = c_D = c$ кинетическое уравнение для реакции второго порядка будет иметь вид:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc^2.$$

В результате интегрирования получают уравнение для вычисления константы скорости реакции второго порядка

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt \quad \text{или} \quad k = \frac{c_0 - c}{c_0 ct} \quad (6.5)$$

Единицы измерения k – $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ или $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Для реакций второго порядка линейная зависимость будет в координатах $1/c$ от t .

Из уравнения (6.5) следует, что для реакции второго порядка

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{c_0 - c_0/2}{c_0 c_0/2} = \frac{1}{kc_0},$$

то есть период полупревращения обратно пропорционален исходной концентрации.

Следовательно, если для исследуемой реакции зависимость $1/c$ от времени линейна, и период полупревращения обратно пропорционален исходной концентрации, то это реакция второго порядка.

Пример: Определим порядок и константу скорости реакции

$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$, если концентрация исходного вещества изменялась во времени следующим образом:

t, c	0	3	5	10	15	20	25	30
$c, \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$	0.0225	0.0158	0.0132	0.0093	0.0072	0.0059	0.0050	0.0043

Решение:

Константа скорости реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ, поэтому эта величина не должна изменяться со временем. Используя экспериментальные данные и уравнения (6.4) и (6.5), рассчитаем константы скорости реакции в разные моменты времени. Результаты расчета приведены в таблице. Константа k^I вычислена по уравнению (6.4), т.е. в предположении, что реакция 1-го порядка. Константа k^{II} – по уравнению (6.5), т.е. предполагалось, что реакция 2-го порядка.

t, c	0	3	5	10	15	20	25	30
$c, \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$	0.0225	0.0158	0.0132	0.0093	0.0072	0.0059	0.0050	0.0043
$\ln c$	-3.79	-4.15	-4.33	-4.68	-4.93	-5.13	-5.30	-5.45
$1/c$	44.44	63.29	75.76	107.53	138.89	169.43	200	232.56
k^I, c^{-1}		0.118	0.107	0.088	0.076	0.067	0.060	0.055
$k^{II}, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$		6.28	6.26	6.31	6.30	6.25	6.22	6.27

Как видно из результатов расчета, константа является постоянной величиной при вычислении по уравнению (6.5), т.е. реакция 2-го порядка. $k_{cp} = 6.27 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Графическая зависимость, построенная в координатах $1/c = f(t)$, будет линейной.

Зная величину константы скорости реакции, по уравнениям (6.4) и (6.5) легко вычислить концентрацию реагирующего вещества в любой момент времени. Это даст возможность рассчитать время, в течение которого следует проводить реакцию.

Пример: Используя вычисленное значение константы скорости химической реакции ($k_{cp} = 6.27 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) для реакции $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$, определим:

1. Время, за которое прореагирует 20% исходного вещества.

Так как реакция 2-го порядка, то для расчета используем уравнение (6.5). Если прореагировало 20% от исходной концентрации, то концентрация вещества в искомый момент времени составит $0.8c_0$. Тогда

$$t = \frac{1}{k} \frac{c_0 - c}{c_0 c} = \frac{c_0 - 0.8c_0}{k c_0 \cdot 0.8c_0} = \frac{0.2}{0.8k c_0} = \frac{0.2}{0.8 \cdot 6.27 \cdot 0.0225} = 1.77c$$

2. Период полупревращения реакции.

Для реакции 2-го порядка

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0} = \frac{1}{6.27 \cdot 0.0225} = 7.09c$$

3. Сколько прореагировало исходного вещества к моменту времени 1 мин.

Из уравнения (6.5)

$$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0} = 6.27 \cdot 60 + \frac{1}{0.0225} = 278.64 \text{ и } c = 3.59 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Таким образом, концентрация исходного вещества к моменту времени 1 мин составила $3.59 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Следовательно, прореагировало $c_0 - c = 2.25 \cdot 10^{-2} - 3.59 \cdot 10^{-3} = 1.89 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, т.е. 84 % от исходной концентрации.

Скорость гомогенной химической реакции, как правило, резко возрастает с ростом температуры. Иногда зависимость скорости реакции от температуры характеризуют величиной температурного коэффициента γ (температурный коэффициент Вант-Гоффа), который показывает, во сколько раз возрастает скорость химической реакции (константа скорости) при увеличении температуры на 10 градусов:

$$\gamma = \frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T}, \quad (6.6)$$

где v и k_T – скорость и константа скорости реакции при температуре T ;

v_{T+10} и k_{T+10} – скорость и константа скорости реакции при температуре $T+10$.

Обычно $\gamma = 2 \div 4$.

Если температура возрастает больше, чем на десять градусов, то

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (6.7)$$

Пример: Константа скорости реакции димеризации бутадиена в газовой фазе при $T_1=503\text{K}$ равна $5.31 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а при $T_2=540\text{K}$ составляет $2.43 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Определим температурный коэффициент Вант-Гоффа и рассчитаем во сколько раз увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на 15 градусов.

Решение:

Константы скорости реакции определены при температурах, отличающихся на $\Delta T = T_2 - T_1 = 540 - 503 = 37$. Следовательно

$$\gamma^{\frac{37}{10}} = \frac{2.43 \cdot 10^{-3}}{5.31 \cdot 10^{-4}} = 4.576. \text{ Тогда } \gamma = \sqrt[3.7]{4.576} = 1.39.$$

При увеличении температуры на $\Delta T = 15$ скорость реакции возрастет в $\gamma^{1.5} = 1.39^{1.5} = 1.65$ раз.

Аррениус предположил, что уравнение для зависимости константы скорости реакции от температуры аналогично уравнению изобары химической реакции:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (6.8)$$

где E_a – энергия активации реакции

Энергия активации – та минимальная энергия, которой должны обладать реагирующие частицы, чтобы при их столкновении могла бы произойти химическая реакция.

Таким образом, Аррениусом впервые было введено представление о том, что не всякое столкновение частиц приводит к возникновению химической реакции, а только столкновение активных частиц, обладающих энергией активации E_a .

Обычно считают, что E_a не зависит от температуры. Однако очень точные измерения показывают, что это справедливо лишь в первом приближении. Если в данном температурном интервале $E_a = \text{const}$, то, интегрируя уравнение (6.8), получим:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{или} \quad k = A \exp(-E_a/RT), \quad (6.9)$$

где A – предэкспоненциальный множитель (предэкспонента).

Численное значение этого коэффициента может быть рассчитано из теории элементарного акта химической реакции. Как правило, A слабо зависит от температуры. Тогда в первом приближении можно считать, что зависимость $\ln k$ от $1/T$ линейная, и величину энергии активации можно определить как тангенс угла наклона экспериментальной зависимости $\ln k = f(1/T)$:

$$\frac{E_a}{R} = \frac{\Delta \ln k}{\Delta \frac{1}{T}} \quad (6.10)$$

Энергию активации можно также определить, зная константы скорости при двух температурах:

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln(k_2/k_1)}{T_2 - T_1} \quad (6.11)$$

Пример: Для реакции $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4$ при $T_1 = 773\text{K}$ константа скорости $k_1 = 1,14 \cdot 10^{-2}$ (л·моль⁻¹·с⁻¹), а при $T_2 = 825\text{K}$ значение $k_2 = 7,11 \cdot 10^{-2}$ (л·моль⁻¹·с⁻¹). Определить энергию активации, предэкспоненциальный множитель A и константу скорости химической реакции при $T = 800\text{K}$.

Решение.

Из уравнения (7.11) следует, что

$$E_a = \frac{8,31 \cdot 773 \cdot 825 \ln(1,14 \cdot 10^{-2} / 7,11 \cdot 10^{-2})}{825 - 773} = 186,5 \cdot 10^3 \text{ Дж / моль}$$

Используя уравнение (6.9), получим

$$\ln A = \ln k_1 + E_a / RT_1 = \ln 1,14 \cdot 10^{-2} + 186500 / (8,31 \cdot 773) = 24,56$$

или $A = 4,6 \cdot 10^{10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Тогда при $T = 800\text{K}$

$$\ln k = \ln A - E_a / RT = 24,56 - 186500 / (8,31 \cdot 800) = -3,49$$

или $k = 3,04 \cdot 10^{-2}$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

6.1 Многовариантное задание № 14 «Расчет кинетических параметров гомогенных химических реакций»

Используя экспериментальные данные по изменению концентрации исходного вещества во времени для реакции **B**, заданной в таблице 6.1, выполните следующие действия:

1. Постройте графики зависимости концентрации c исходного вещества от времени t в координатах $\ln c = f(t)$ и $1/c = f(t)$. По виду графика определите порядок реакции.
2. Рассчитайте константу скорости реакции **B**.
3. Вычислите концентрацию исходного вещества и продуктов реакции **B** через t_1 с от начала реакции.
4. Рассчитайте время, за которое прореагирует 10% исходного вещества.
5. Определите период полупревращения реакции.

Таблица 6.1 – Варианты заданий

Время	Концентрация исходного вещества $c \cdot 10^3$, моль/л					
	Подварианты:					
	1	2	3	4	5	6
t, c	Вариант 1 Реакция: $2NO_2 = 2NO + O_2$; $t_1 = 200 c$					
	$T = 631 K$	$T = 625 K$	$T = 607 K$	$T = 618 K$	$T = 598 K$	$T = 650 K$
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
60	0,8307	0,8622	0,9224	0,8887	0,9429	0,7328
120	0,7106	0,7579	0,8558	0,7999	0,8922	0,5784
150	0,6630	0,7147	0,8257	0,7618	0,8685	0,5233
180	0,6210	0,6763	0,7980	0,7271	0,8464	0,4778
300	0,4952	0,5562	0,7032	0,6150	0,7675	0,3542
$t \cdot 10^{-3}, c$	Вариант 2 Реакция: $2F_2O = 2F_2 + O_2$; $t_1 = 3 \cdot 10^3 c$					
	$T = 543 K$	$T = 527 K$	$T = 580 K$	$T = 562 K$	$T = 545 K$	$T = 573 K$
0	1,0001	1,0001	1,0000	1,0001	1,0000	1,0000
1,2	0,9354	0,9778	0,5902	0,8084	0,9263	0,6822
2,4	0,8796	0,9558	0,4189	0,6782	0,8623	0,5176
6	0,7445	0,8965	0,2236	0,4574	0,7153	0,3006
12	0,5939	0,8121	0,1257	0,2964	0,5568	0,1767
24	0,4220	0,6838	0,0672	0,1740	0,3851	0,0970
t, c	Вариант 3 Реакция: $2N_2O = 2N_2 + O_2$; $t_1 = 200 c$					
	$T = 938 K$	$T = 880 K$	$T = 870 K$	$T = 897 K$	$T = 904 K$	$T = 920 K$
0	154,00	154,00	154,00	154,00	154,00	154,00
30	145,59	152,97	153,29	152,13	151,64	149,98
60	137,38	151,96	152,57	150,28	149,30	146,09
120	122,28	149,91	151,14	146,63	144,72	138,53
240	96,99	145,89	148,26	139,63	135,99	124,65
300	86,40	143,95	146,91	136,22	131,81	118,21
t, c	Вариант 4 Реакция: $C_2H_5Br = C_2H_4 + HBr$; $t_1 = 200 c$					
	$T = 693 K$	$T = 677 K$	$T = 702 K$	$T = 682 K$	$T = 708 K$	$T = 690 K$
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
30	0,9277	0,9713	0,8814	0,9612	0,8380	0,9385
60	0,8605	0,9434	0,7767	0,9240	0,7021	0,8808
120	0,7404	0,8897	0,6033	0,8538	0,4928	0,7759
240	0,5481	0,7917	0,3637	0,7289	0,2429	0,6021
300	0,4717	0,7465	0,2825	0,6735	0,1706	0,5303
t, c	Вариант 5 Реакция: $2NO_2 = 2NO + O_2$; $t_1 = 200 c$					
	$T = 656 K$	$T = 627 K$	$T = 649 K$	$T = 634 K$	$T = 666 K$	$T = 645 K$
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
30	0,8123	0,9183	0,8447	0,8987	0,7623	0,8610
60	0,6839	0,8489	0,7313	0,8160	0,6160	0,7558
120	0,5196	0,7372	0,5764	0,6889	0,4452	0,6074
150	0,4639	0,6919	0,5211	0,6391	0,3910	0,5529
240	0,3509	0,5837	0,4048	0,5257	0,2862	0,4362

Продолжение таблицы 6.1

Время	Концентрация исходного вещества $c \cdot 10^3$, моль/л					
	Подварианты:					
	1	2	3	4	5	6
$t \cdot 10^{-3}$, с	Вариант 6 Реакция: $2F_2O = 2F_2 + O_2$; $t_1 = 10^4$ с					
	$T = 523$ К	$T = 578$ К	$T = 534$ К	$T = 515$ К	$T = 548$ К	$T = 550$ К
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
1,2	0,9829	0,6185	0,9645	0,9907	0,9126	0,9017
2,4	0,9664	0,4474	0,9307	0,9814	0,8393	0,8212
6	0,9199	0,2447	0,8433	0,9543	0,6765	0,6475
12	0,8514	0,1394	0,7289	0,9132	0,5110	0,4787
24	0,7415	0,0749	0,5730	0,8399	0,3433	0,3147
t , с	Вариант 7 Реакция: $2O_3 = 3O_2$; $t_1 = 80$ с					
	$T = 353$ К	$T = 347$ К	$T = 359$ К	$T = 366$ К	$T = 360$ К	$T = 370$ К
0	6,0000	6,0000	6,0000	6,0000	6,0000	6,0000
30	3,9426	4,7768	2,8120	1,3763	2,6044	0,7152
50	2,9797	4,1030	1,6970	0,5153	1,4931	0,1729
70	2,2519	3,5248	1,0235	0,1932	0,8557	0,04226
100	1,4798	2,8059	0,4794	0,04404	0,3712	0,005201
120	1,1186	2,4101	0,2898	0,01643	0,2128	0,001300
$t \cdot 10^{-3}$, с	Вариант 8 Реакция: $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$; $t_1 = 200 \cdot 10^3$ с					
	$T = 748$ К	$T = 769$ К	$T = 820$ К	$T = 812$ К	$T = 756$ К	$T = 793$ К
0	4,2000	4,2000	4,2000	4,2000	4,2000	4,2000
60	2,0085	1,2103	0,2595	0,3335	1,6831	0,6020
120	1,3198	0,7070	0,1339	0,1737	1,0524	0,3243
150	1,1267	0,5853	0,1078	0,1401	0,8863	0,2635
240	0,7829	0,3860	0,06806	0,08865	0,6016	0,1687
300	0,6505	0,3145	0,05457	0,07117	0,4954	0,1359
$t \cdot 10^{-3}$, с	Вариант 9 Реакция: $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$; $t_1 = 170 \cdot 10^3$ с					
	$T = 773$ К	$T = 754$ К	$T = 819$ К	$T = 807$ К	$T = 764$ К	$T = 795$ К
0	4,0800	4,0800	4,0800	4,0800	4,0800	4,0800
60	1,0761	1,7393	0,2674	0,3888	1,3662	0,5635
120	0,6201	1,1052	0,1381	0,2041	0,8204	0,3025
150	0,5129	0,9348	0,1112	0,1649	0,6839	0,2458
240	0,3361	0,6390	0,07027	0,1047	0,4561	0,1571
300	0,2731	0,5279	0,05647	0,08414	0,3733	0,1267
$t \cdot 10^{-6}$, с	Вариант 10 Реакция: $HCNO = H_2 + CO$; $t_1 = 10^7$ с					
	$T = 880$ К	$T = 872$ К	$T = 833$ К	$T = 790$ К	$T = 855$ К	$T = 800$ К
0	6,7600	6,7600	6,7600	6,7600	6,7600	6,7600
1,2	3,9889	4,3632	5,8075	6,5147	5,0875	6,4151
2,4	2,8293	3,2209	5,0904	6,2865	4,0782	6,1033
6	1,5113	1,8042	3,7142	5,6883	2,5565	5,3269
18	0,5920	0,7315	1,9536	4,3188	1,1396	3,7407
24	0,4539	0,5639	1,5794	3,8547	0,8923	3,2558

Продолжение таблицы 6.1

Время	Концентрация исходного вещества $c \cdot 10^3$, моль/л					
	Подварианты:					
	1	2	3	4	5	6
t, c	Вариант 11 Реакция: $CH_3OCH_3 = CH_4 + H_2 + CO;$ $t_1 = 200 c$					
	$T = 825 K$	$T = 793 K$	$T = 782 K$	$T = 788 K$	$T = 815 K$	$T = 803 K$
0	7,800	7,800	7,800	7,800	7,800	7,800
60	6,027	7,342	7,525	7,436	6,615	7,086
120	4,656	6,910	7,259	7,088	5,610	6,436
150	4,093	6,704	7,130	6,921	5,167	6,134
240	2,779	6,122	6,755	6,441	4,035	5,311
300	2,147	5,762	6,517	6,140	3,422	4,824
t, c	Вариант 12 Реакция: $2O_3 = 3O_2;$ $t_1 = 100 c$					
	$T = 343 K$	$T = 365 K$	$T = 358 K$	$T = 349 K$	$T = 352 K$	$T = 340 K$
0	4,6000	4,6000	4,6000	4,6000	4,6000	4,6000
30	3,9608	1,2081	2,3162	3,4781	3,1720	4,1270
50	3,5849	0,4996	1,4662	2,8867	2,4456	3,8277
70	3,2440	0,2030	0,9280	2,3959	1,8995	3,5709
120	2,5280	0,02175	0,2957	1,5033	1,0029	2,9872
150	2,1766	0,005932	0,1492	1,1366	0,6865	2,6815
t, c	Вариант 13 Реакция: $CH_3COCH_3 = C_2H_4 + H_2 + CO;$ $t_1 = 450 c$					
	$T = 825 K$	$T = 833 K$	$T = 775 K$	$T = 762 K$	$T = 780 K$	$T = 794 K$
0	8,162	8,162	8,162	8,162	8,162	8,162
114	5,024	3,803	7,809	7,984	7,706	7,258
219	2,973	1,882	7,494	7,825	7,312	6,496
299	2,002	1,108	7,277	7,701	7,018	5,996
500	0,8162	0,283	6,710	7,408	6,335	4,878
564	0,6025	0,187	6,544	7,321	6,133	4,567
t, c	Вариант 14 Реакция: $2N_2O = 2N_2 + O_2;$ $t_1 = 500 c$					
	$T = 890 K$	$T = 837 K$	$T = 815 K$	$T = 903 K$	$T = 855 K$	$T = 869 K$
0	68,38	68,38	68,38	68,38	68,38	68,38
50	65,82	68,03	62,84	64,54	67,60	67,10
100	63,36	67,69	57,97	60,84	66,84	65,88
150	60,98	67,31	52,74	57,46	66,08	64,64
400	50,38	65,56	34,65	42,89	62,33	58,82
600	43,25	64,12	24,43	34,12	59,55	54,59
t, c	Вариант 15 Реакция: $N_2O_5 = N_2O_4 + 0,5O_2;$ $t_1 = 1000 c$					
	$T = 318 K$	$T = 313 K$	$T = 321 K$	$T = 329 K$	$T = 326 K$	$T = 317 K$
0	28,000	28,000	28,000	28,000	28,000	28,000
150	25,551	26,442	24,824	21,927	23,186	25,763
325	22,964	24,736	21,564	16,516	18,611	23,373
700	18,266	21,439	15,951	8,904	11,756	18,956
1400	11,912	16,428	9,072	2,857	4,768	12,840
1800	9,332	14,084	6,591	1,483	2,908	10,283

Продолжение таблицы 6.1

Время	Концентрация исходного вещества $c \cdot 10^3$, моль/л					
	Подварианты:					
	1	2	3	4	5	6
t, c	Вариант 16 Реакция: $C_2H_5Br = C_2H_4 + HBr$; $t_1 = 1000 c$					
	$T = 680 K$	$T = 657 K$	$T = 665 K$	$T = 672 K$	$T = 650 K$	$T = 689 K$
0	8,4900	8,4900	8,4900	8,4900	8,4900	8,4900
200	7,2132	8,1640	7,9554	7,6807	8,2819	6,4385
400	6,1289	7,8527	7,4526	6,9522	8,0820	4,8691
1600	2,3065	6,1996	5,0561	3,8038	6,9421	0,9483
2400	1,2010	5,3007	3,8913	2,5455	6,2908	0,3024
3600	0,4528	4,2004	2,6306	1,3982	5,4248	0,05970
t, c	Вариант 17 Реакция: $C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$; $t_1 = 500 c$					
	$T = 1120 K$	$T = 1080 K$	$T = 1115 K$	$T = 1136 K$	$T = 1096 K$	$T = 1153 K$
0	8,590	8,590	8,590	8,590	8,590	8,590
200	7,075	7,962	7,220	6,537	7,680	5,873
400	6,014	7,421	6,234	5,291	6,941	4,457
800	4,626	6,527	4,880	3,817	5,826	3,003
1000	4,148	6,158	4,413	3,343	5,390	2,592
1200	3,759	5,829	4,026	2,979	5,017	2,277
t, c	Вариант 18 Реакция: $CH_3OCH_3 = CH_4 + H_2 + CO$; $t_1 = 1500 c$					
	$T = 777 K$	$T = 764 K$	$T = 769 K$	$T = 784 K$	$T = 789 K$	$T = 795 K$
0	6,4400	6,4400	6,4400	6,4400	6,4400	6,4400
390	5,4509	5,9219	5,7742	5,0631	4,7154	4,2022
777	4,6256	5,4458	5,1785	3,9816	3,4729	2,7680
1195	3,8620	4,9812	4,5828	3,0572	2,4651	1,7934
2540	2,1390	3,7372	3,1485	1,3406	0,8388	0,4200
3155	1,6231	3,2664	2,6277	0,9059	0,5159	0,2151
$t \cdot 10^{-3}, c$	Вариант 19 Реакция: $N_2O_5 = N_2O_4 + 0,5O_2$; $t_1 = 1,70 \cdot 10^3 c$					
	$T = 318 K$	$T = 307 K$	$T = 331 K$	$T = 313 K$	$T = 327 K$	$T = 320 K$
0	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000
0,5	11,034	13,479	5,702	12,381	7,488	10,381
1	8,119	12,099	2,114	10,208	3,794	7,166
1,5	5,965	10,853	0,7991	8,412	1,931	4,956
2,4	3,440	9,020	0,1414	5,996	0,5363	2,538
2,9	2,520	8,054	0,0512	4,923	0,2744	1,763
$t \cdot 10^{-6}, c$	Вариант 20 Реакция: $HCHO = H_2 + CO$; $t_1 = 4,5 \cdot 10^6 c$					
	$T = 842 K$	$T = 790 K$	$T = 815 K$	$T = 832 K$	$T = 850 K$	$T = 862 K$
0	1,904	1,904	1,904	1,904	1,904	1,904
1	1,811	1,887	1,865	1,836	1,786	1,738
2	1,726	1,871	1,827	1,772	1,681	1,598
3	1,650	1,855	1,790	1,713	1,590	1,481
5	1,515	1,824	1,722	1,603	1,432	1,289
6	1,455	1,808	1,689	1,555	1,362	1,209

Продолжение таблицы 6.1

Время	Концентрация исходного вещества $c \cdot 10^3$, моль/л					
	Подварианты:					
	1	2	3	4	5	6
t, c	Вариант 21 Реакция: $CH_3COCH_3 = C_2H_4 + H_2 + CO$; $t_1 = 800 c$					
	$T = 298 K$	$T = 294 K$	$T = 305 K$	$T = 301 K$	$T = 312 K$	$T = 319 K$
0	16,788	16,788	16,788	16,788	16,788	16,788
180	15,558	16,089	13,708	14,943	10,016	4,737
390	14,241	15,318	10,853	13,050	5,465	1,074
600	13,026	14,556	8,482	11,384	2,988	0,2489
960	11,176	13,375	5,675	9,031	1,072	0,01961
1194	10,144	12,669	4,435	7,750	0,5418	0,003771
t, c	Вариант 22 Реакция: $C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$; $t_1 = 1000 c$					
	$T = 1075 K$	$T = 1140 K$	$T = 1125 K$	$T = 1088 K$	$T = 1066 K$	$T = 1095 K$
0	7,457	7,457	7,457	7,457	7,457	7,457
300	6,839	5,152	5,640	6,622	6,962	6,480
600	6,316	3,936	4,573	5,951	6,529	5,728
1200	5,477	2,691	3,303	4,956	5,800	4,653
1500	5,136	2,323	2,906	4,571	5,496	4,250
1800	4,835	2,046	2,590	4,243	5,226	3,915
$t \cdot 10^{-3}, c$	Вариант 23 Реакция: $(CH_3)_2N_2 = C_2H_6 + N_2$; $t_1 = 2500 c$					
	$T = 560 K$	$T = 565 K$	$T = 554 K$	$T = 572 K$	$T = 569 K$	$T = 553 K$
0	2,1911	2,1911	2,1911	2,1911	2,1911	2,1911
0,5	1,8508	1,7067	1,9757	1,4211	1,5545	1,9925
1	1,5641	1,3239	1,7807	0,9208	1,1022	1,8072
1,5	1,3186	1,0312	1,6049	0,5976	0,7813	1,6463
3	0,7932	0,4849	1,1741	0,1630	0,2795	1,2326
4	0,5668	0,2942	0,9555	0,0686	0,1408	1,0207
$t \cdot 10^{-6}, c$	Вариант 24 Реакция: $HCHO = H_2 + CO$; $t_1 = 5 \cdot 10^6 c$					
	$T = 783 K$	$T = 757 K$	$T = 764 K$	$T = 746 K$	$T = 789 K$	$T = 805 K$
0	5,119	5,119	5,119	5,119	5,119	5,119
2	4,937	5,050	5,029	5,074	4,894	4,736
4	4,768	4,981	4,941	5,030	4,689	4,410
8	4,461	4,853	4,773	4,944	4,325	3,863
10	4,323	4,790	4,694	4,902	4,164	3,642
12	4,192	4,730	4,619	4,861	4,013	3,445
$t \cdot 10^{-3}, c$	Вариант 25 Реакция: $N_2O_5 = N_2O_4 + 0,5O_2$; $t_1 = 500 c$					
	$T = 328 K$	$T = 330 K$	$T = 325 K$	$T = 333 K$	$T = 323 K$	$T = 335 K$
0	32,344	32,344	32,344	32,344	32,344	32,344
0,24	23,029	21,072	24,523	18,593	25,660	16,842
0,42	17,602	15,277	19,919	12,308	21,564	10,344
0,96	7,701	5,815	10,682	3,162	12,813	2,351
1,56	3,080	2,010	5,345	0,8867	7,168	0,4556
2,28	1,027	0,5445	2,332	0,1716	3,585	0,06068

Продолжение таблицы 6.1

Время	Концентрация исходного вещества $c \cdot 10^3$, моль/л					
	Подварианты:					
	1	2	3	4	5	6
t, c	Вариант 26	Реакция: $(CH_3)_2N_2 = C_2H_6 + N_2$;				$t_1 = 250 c$
	$T = 565 K$	$T = 603 K$	$T = 551 K$	$T = 576 K$	$T = 585 K$	$T = 595 K$
0	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
80	2,882	1,543	2,962	2,731	2,495	2,053
160	2,769	0,793	2,924	2,486	2,073	1,402
300	2,581	0,248	2,857	2,106	1,505	0,7217
400	2,454	0,108	2,812	1,879	1,194	0,4514
500	2,334	0,0471	2,767	1,667	0,9446	0,2800

6.2 Многовариантное задание № 15 «Влияние температуры на скорость химической реакции»

Используя значения констант скорости реакции k_1 и k_2 при двух значениях температуры T_1 и T_2 (таблица 6.2), определите энергию активации химической реакции B , предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса и константу скорости химической реакции B при температуре T_3 .

Вычислите температурный коэффициент Вант-Гоффа γ для скорости реакции B в интервале температур T_1 и T_2 и рассчитайте, во сколько раз изменится скорость реакции, если температуру T_1 увеличить на величину ΔT (таблица 6.2).

6.3 Контрольные вопросы

1. Что понимают под средней удельной скоростью химической реакции по какому-то компоненту?
2. В каком случае можно определять скорость через изменение концентрации компонента?
3. Как можно определить скорость реакции по какому-то компоненту в данный момент времени?
4. От каких факторов зависит скорость химической реакции?
5. Какие параметры входят в основное кинетическое уравнение? Физический смысл константы скорости химической реакции.
6. Что понимают под порядком химической реакции?
7. Что характеризует молекулярность химической реакции?
8. В чем причины несовпадения порядка реакции и молекулярности?
9. Что такое период полупревращения?
10. По каким признакам можно отличить реакции 1-го порядка и реакции 2-го порядка?
11. Как скорость большинства химических реакций зависит от температуры? Температурный коэффициент Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса.
12. Что понимают под энергией активации химической реакции? Как вычислить эту величину из экспериментальных данных?

Таблица 6.2 – Варианты заданий

Вариант	T_1 , К	k_1	T_2 , К	k_2	Температура T_3 , К, к подвариантам					
					1	2	3	4	5	6
1	656	7,700 л/(моль·с)	592	0,844 л/(моль·с)	667	580	590	585	676	665
2	523	$1,45 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с)	570	0,324 л/(моль·с)	590	520	514	586	580	597
3	813	$1,702 \cdot 10^{-5}$ с ⁻¹	783	$4,635 \cdot 10^{-6}$ с ⁻¹	777	780	773	817	820	823
4	710	$6,591 \cdot 10^{-3}$ с ⁻¹	683	$1,398 \cdot 10^{-3}$ с ⁻¹	673	670	715	720	665	725
5	631	3,400 л/(моль·с)	673	12,800 л/(моль·с)	623	676	620	617	680	684
6	543	$5,720 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с)	583	0,6908 л/(моль·с)	500	551	585	590	520	525
7	343	$5,0 \cdot 10^{-3}$ с ⁻¹	373	$9,3 \cdot 10^{-2}$ с ⁻¹	365	358	368	378	340	335
8	825	$7,114 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с)	773	$1,14 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с)	800	760	750	745	830	836
9	748	$4,33 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с)	825	$7,114 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с)	780	790	833	770	819	831
10	783	$3,6 \cdot 10^{-6}$ л/(моль·с)	842	$2,7 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с)	819	810	780	870	882	775
11	695	$5,414 \cdot 10^{-6}$ с ⁻¹	751	$1,27 \cdot 10^{-4}$ с ⁻¹	768	803	812	700	690	721
12	346	$6,839 \cdot 10^{-3}$ с ⁻¹	369	$6,457 \cdot 10^{-2}$ с ⁻¹	361	372	338	375	342	365
13	840	$9,20 \cdot 10^{-3}$ с ⁻¹	780	$5,05 \cdot 10^{-4}$ с ⁻¹	820	770	845	838	843	774
14	830	$9,20 \cdot 10^{-5}$ с ⁻¹	920	$1,98 \cdot 10^{-3}$ с ⁻¹	900	927	827	822	926	932
15	325	$1,15 \cdot 10^{-3}$ с ⁻¹	310	$2,86 \cdot 10^{-4}$ с ⁻¹	335	334	308	305	312	330
16	700	$2,60 \cdot 10^{-3}$ с ⁻¹	625	$2,27 \cdot 10^{-5}$ с ⁻¹	650	705	690	620	617	710
17	1060	$2,71 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с)	1160	$3,16 \cdot 10^{-1}$ л/(моль·с)	1100	1150	1055	1070	1165	1050
18	800	$1,39 \cdot 10^{-3}$ с ⁻¹	760	$1,73 \cdot 10^{-4}$ с ⁻¹	770	750	805	810	755	748
19	330	$1,79 \cdot 10^{-3}$ с ⁻¹	340	$4,12 \cdot 10^{-3}$ с ⁻¹	305	332	314	350	303	347
20	783	$3,60 \cdot 10^{-6}$ л/(моль·с)	880	$8,56 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с)	800	770	760	885	780	890
21	290	$1,30 \cdot 10^{-4}$ с ⁻¹	330	$2,66 \cdot 10^{-2}$ с ⁻¹	310	333	284	337	281	276
22	1050	$2,07 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с)	1100	$7,64 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с)	1150	1034	1040	1108	1120	1134
23	550	$1,49 \cdot 10^{-4}$ с ⁻¹	600	$6,75 \cdot 10^{-3}$ с ⁻¹	610	604	607	547	546	512
24	720	$2,91 \cdot 10^{-7}$ л/(моль·с)	820	$1,32 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с)	750	823	827	717	715	760
25	320	$7,35 \cdot 10^{-4}$ с ⁻¹	350	$9,06 \cdot 10^{-3}$ с ⁻¹	340	318	315	353	357	313
26	600	$6,75 \cdot 10^{-2}$ с ⁻¹	550	$1,49 \cdot 10^{-4}$ с ⁻¹	607	545	615	610	547	544
ΔT, К, к подвариантам:					25	15	20	17	23	5

ЛИТЕРАТУРА

основная

- 1 Афанасьев, Б.Н. Физическая химия: учеб. пособие для вузов / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. – СПб.: Лань, 2012. – 464 с.
- 2 Краткий справочник физико-химических величин / Н.М. Барон и [и др.]; под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – 11-е изд. испр. и доп. – М.: ООО «ГИД «Аз-book», 2009. – 240 с.
- 3 Стромберг, А.Г. Физическая химия: учебник для вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко – 5-е изд. испр. – М.: Высш. школа, 2009. – 527с.

дополнительная

- 4 Физическая химия. В 2-х кн. / Под ред. К.С.Краснова. 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 512 с., 319 с.
- 5 Артемов, А.В. Физическая химия : учебник для учреждений высшего профессионального образования /А. В. Артемов. – М.: Академия, 2013. – 288 с.
- 6 Бёккер, Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер; пер. с нем. Л. Н. Казанцевой, под ред. А. А. Пупышева, М. В. Поляковой. – М. : Техносфера, 2009. – 527 с.
- 7 Грибов, Л.А. Колебания молекул /Л. А. Грибов; РАН. Ин-т геохимии и аналит. химии им. В. И. Вернадского. – М. : Кн. дом "ЛИБРОКОМ", 2009. – 542 с.
- 8 Ельяшевич, М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. – М.: Кн. дом "ЛИБРОКОМ", 2011. Ч. 1: Общие вопросы спектроскопии. – 5-е изд. – 2011. – 236 с.
- 9 Ротинян, А.Л. Теоретическая электрохимия: учебник для образоват. учреждений высш. проф. образования / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина, А.М. Тимонов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Студент, 2013. – 496 с.
- 10 База данных ACerS-NIST PHASE EQUILIBRIA DIAGRAMS. Version 3.1.

ПРИЛОЖЕНИЕ (рекомендованное)

Правила оформления индивидуального задания

Индивидуальные задания выполняются на отдельных листах с указанием фамилии студента, номера группы, номера варианта и подварианта.

Решение каждого пункта задания следует доводить до конечного численного значения в тех единицах измерения, которые указаны в тексте задания. При использовании справочных данных обращайтесь внимание на единицы измерения соответствующих величин, приведенных в таблицах.

При выполнении необходимых расчетов можно использовать традиционные компьютерные программы. Если расчеты проводятся с помощью калькулятора, необходимо учитывать правила приближенных вычислений. Недопустимо как слишком грубое округление приближенных чисел, так и проведение вычислений с точностью большей, чем та, которую допускают исходные данные. При округлении чисел лишние или неверные знаки надо отбрасывать, причем, если отбрасываемая цифра больше 5, то последняя сохраняемая цифра увеличивается на единицу. Если отбрасываемая часть состоит только из одной цифры 5, то округление делается так, чтобы последняя цифра осталась четной: $4,265 \approx 4,26$ и $4,255 \approx 4,26$.

При проведении вычислений надо руководствоваться приведенными ниже правилами.

При сложении и вычитании приближенных чисел в результате следует сохранять столько десятичных знаков, сколько их в слагаемом с наименьшим числом *десятичных знаков*. (Десятичными знаками числа называются те цифры, которые располагаются справа от знака дроби: так, в числе 0,043 – три десятичных знака, а в числе 273,2 – один десятичный знак, и т.п.). Если некоторое слагаемое алгебраической суммы имеет больше десятичных знаков, чем другие, то его предварительно следует округлить, сохраняя только одну лишнюю цифру. Например: $3,30 - 0,07 + 0,0078 \approx 3,30 - 0,07 + 0,008 \approx 3,24$.

При умножении и делении в результате расчета следует сохранять столько значащих цифр, сколько их имеет исходное данное с наименьшим числом *значащих цифр*. (Значащими цифрами числа называются все его цифры, расположенные правее первой отличной от нуля цифры, включая эту цифру: так, в числе 0,043 – две значащие цифры, в числе 0,0430 – три значащие цифры, в числе 273,2 – четыре, а в числе 50 – две и т.д.). Если некоторые данные имеют больше значащих цифр, чем другие, то их предварительно следует округлить, сохраняя только одну лишнюю цифру. Например:

$$1,652 / 0,12 \cdot 10^{-3} \approx 1,65 / 0,12 \cdot 10^{-3} \approx 1,4 \cdot 10^4$$

При вычислении промежуточных результатов следует брать одной цифрой больше, чем рекомендуют предыдущие правила. В окончательном результате эта “запасная цифра” отбрасывается. Сохранять “запасные цифры” в промежуточных расчетах особенно важно тогда, когда рассчитывается малая разность двух больших величин. Этот случай часто встречается в физико-химических расчетах.

При выполнении расчетов, в которых точность 1% является достаточной, логарифм приближенных чисел должен содержать три десятичных знака. Например, $\lg a = 13,126$; $\lg b = 0,732$; $\lg k = -0,003$.

Графики выполняются с помощью компьютерных программ или на миллиметровой бумаге формата А4. При построении графиков необходимо руководствоваться правилами, указанными ниже.

Размер графика должен быть не меньше, чем половина листа.

Точность построения должна соответствовать точности измерений.

Продолжение приложения

Кривая или прямая должна занимать все поле чертежа и не быть слишком крутой или слишком полой (желательно, чтобы угол наклона прямой был примерно 45°) – это обеспечивается правильным выбором соотношения масштабов по осям.

Масштаб следует выбирать таким образом, чтобы координаты любой точки можно было легко найти. Для этого масштабной единице должно соответствовать число, кратное 2, 5 или 10.

Масштабные единицы следует отмечать на осях координат через равные интервалы круглыми цифрами.

Точки должны четко наноситься на график в соответствии с выбранным масштабом, без нанесения дополнительных линий их координат и точных значений.

Физические величины, представленные на графиках, обозначают латинскими или греческими буквами на соответствующих осях, после которых через запятую обязательно ставятся соответствующие единицы измерений.

Графики должны быть подписаны. Из подписи должно быть ясно, какая зависимость приведена, для какой системы. В подписи недопустимы сокращения слов, кроме общепринятых.

Предметный указатель

- I* правило Розебома, 67
II правило Розебома, 67
Азеотропная точка, 49
Активность компонента в растворе, 39
Атомный спектр, 134
Валентное колебание, 153
Вариантность системы, 31
Внутренняя энергия, 7
Волновое число «собственных» колебаний, 154
Вырожденные состояния, 169
Гальванические элементы, 105
Гальванические элементы без переноса, 113
Гальванические элементы с переносом, 113
Гармонический осциллятор, 153
Гетерогенная система, 31
Гомогенная система, 31
Движение Лиссажу, 153
Деформационное колебание, 153
Дифференциальная перегонка, 52
Закон Бугера-Ламберта-Бера, 136
Закон Гесса, 10
Закон Рауля, 38
Закрытая система, 6
Идеальные растворы, 38
Идеальный газ, 7
Изменение энтропии при нагревании, 14
Изобарная теплоемкость, 7
Изобарно-изотермический потенциал, 16
Изобарно-изотермический процесс, 9
Изобарный процесс, 6, 9, 10
Изолированная система, 6
Изотермический процесс, 6, 9, 10
Изотонический коэффициент, 41
Изотопный сдвиг, 143
Изохорная теплоемкость, 7
Изохорно-изотермический потенциал, 16
Изохорный процесс, 6, 9, 10
Интегральная перегонка, 52
Интенсивное свойство, 7
Испарение, 33
Истинная теплоемкость, 7
Кинетическое уравнение, 175
Компоненты системы, 31
Коннода, 64
Константа скорости химической реакции, 175
Константа сосуда, 121
Концентрационные гальванические элементы, 112
Коэффициент активности, 39
Коэффициент поглощения, 136
Коэффициент упругости, 154
Коэффициент экстинкции, 136
Кривые охлаждения, 64
Линия испарения, 48
Линия конденсации, 48
Линия ликвидуса, 64
Линия солидуса, 64
Молекулярность, 175
Молярная поляризуемость, 127
Молярная рефракция, 129
Молярная теплоемкость, 8
Начала термодинамики, 8
Нода, 64
Обратимый (или квазистатический) процесс, 6
Однократное испарение, 52
Окислительно-восстановительные электроды, 111
Открытая система, 6
Относительная «заселенность» вращательных уровней, 144
Отрицательные отклонения от закона Рауля, 39
Параметры состояния, 6
Перегонка в равновесии, 52
Период полупревращения, 176
Перитектика, 64
Перитектическая точка, 64
Плавление, 33
Подвижность иона, 120
Положительные отклонения от закона Рауля, 39
Поляризация, 127
Поляризуемость, 127
Порядок реакции, 175
Постепенное испарение, 52
Постоянная центробежного искажения, 143
Правила Розебома, 67
Правило отбора для вращательного спектра, 140
Правило фаз Гиббса, 32
Практические константы равновесия, 19
Принцип непрерывности, 47
Принцип соответствия, 47
Простая перегонка, 52
Работа, 7
Работа расширения идеального газа, 8
Разрыв сплошности твердого раствора, 67
Распад твердых растворов, 67
Расчет термодинамических констант равновесия, 18
Редокс-электроды, 111
Ректификация, 53
Силовая постоянная, 154
Скорость химической реакции, 174
Составляющие вещества, 31
Состояние системы, 6
Спектр, 134
Средняя теплоемкость, 7
Средняяудельная скорость химической реакции, 174
Стандартные условия, 6
Стандартный электродный потенциал, 106
Статистический вес, 144, 169
Степень вырождения, 144
Сумма по состояниям, 169
Твердые растворы, 67
Твердые растворы замещения, 67
Тепловой эффект химической реакции, 7
Теплоемкость системы, 7
Теплота, 7
Теплота процесса в различных условиях, 10
Термодинамическая система, 6

Термодинамические степени свободы, 31
Термодинамический процесс, 6
Термохимия, 6
Точка дистектики, 72
Удельная теплоемкость, 7
Удельная рефракция, 131
Удельная электрическая проводимость, 120
Уравнение Нернста, 106
Уравнение состояния, 7
Фаза, 31
Фигуративная точка, 64
Функции процесса, 7
Функции состояния, 7
Функция распределения, 169
Химическая термодинамика, 6
Химические гальванические элементы, 112
Число колебательных степеней свободы, 153
Число нормальных колебаний, 153
Эвтектическая смесь, 70

Эвтектическая точка, 64
Экзотермическая реакция, 7
Экстенсивное свойство, 7
Электрическая проводимость, 120
Электрод, 105
Электроды второго рода, 109
Электроды первого рода, 108
Электроды, обратимые относительно аниона, 109
Электроды, обратимые относительно катиона, 108
Электролиты, 120
Эндотермическая реакция, 7
Энергия активации, 178
Энергия атома, 134
Энергия Гельмгольца, 16
Энергия Гиббса, 16
Энергия молекулы, 134

Кафедра физической химии

Учебное пособие

Физическая химия

Юлия Петровна Акулова
Светлана Георгиевна Изотова
Ольга Венедиктовна Проскурина
Ирина Андреевна Черепкова

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60×90. 1/16
Печ. л. 12. Тираж экз. Зак. № от

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Типография издательства СПбГТИ(ТУ) тел. (812) 494-93-65