

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

**РОБОЧА ПРОГРАМА,**  
методичні вказівки та індивідуальні завдання  
до вивчення дисципліни «Аналітична та фізична хімія»  
для студентів  
спеціальності 161 – Хімічна технологія та інженерія у галузі знань  
16 – Хімічна та біоінженерія  
Частина II

Дніпро НМетАУ 2019

УДК 541.1:536 (07)

Робоча програма, методичні вказівки та індивідуальні завдання до вивчення дисципліни «Аналітична та фізична хімія», частина II для студентів спеціальності 161 – Хімічна технологія та інженерія у галузі знань 16 – Хімічна та біоінженерія / Укл: Н.М. Великонська, А.А. Надточій, І.С. Щеглова, – Дніпро: НМетАУ, 2019. – 79с.

Представлена робоча програма, викладені основні закони аналітичної та фізичної хімії. Дані рекомендації по розрахункам типових задач, завдання для індивідуальної та контрольної роботи студентів по розділам, передбаченим робочою програмою дисципліни «Аналітична та фізична хімія». Робоча програма призначена для самостійного вивчення студентами теоретичних основ аналітичної та фізичної хімії, надбання навичок рішення практичних задач та використання законів аналітичної та фізичної хімії у вивченні інших загально інженерних дисциплін.

Рекомендована для студентів спеціальності 161 – Хімічна технологія та інженерія у галузі знань 16 – Хімічна та біоінженерія заочної форми навчання.

Укладачі: Н.М. Великонська, ст. викл.

А.А.Надточій, канд. техн. наук, доц.

І.С. Щеглова, канд. хім. наук, доц.

Відповідальний за випуск Д.А.Ковальов, докт. техн. наук, професор

Підписано до друку .Формат 60x84 1/16. Папір друк. Друк плоский.

Облік.–вид. арк. Умов. друк. арк. Тираж пр. Замовлення №

**Національна металургійна академія України**

49600, м. Дніпропетровськ–5, пр. Гагаріна, 4

---

Редакційно–видавничий відділ НМетАУ

**Розподіл навчальних годин по дисципліні**  
**«Аналітична та фізична хімія»**

	Разом	Семестр	
		V	VI
Разом годин за навчальним планом	210		
у тому числі: аудиторні заняття	36		
з них:			
- лекції	24	12	12
- лабораторні заняття	12	6	6
- практичні заняття	-		
- семінари	-		
Самостійна робота	174	84	90
Кількість і семестр видачі контрольних робіт	2	1	1
Підсумковий контроль (екзамен, д/залік)	екзамен	екзамен	екзамен

**Зміст дисципліни**  
**Лекційний курс – 24 години**

№ з/п	Назва розділу/теми та її зміст	Кількість годин
1.	<p><b>Якісний і кількісний аналіз. Класифікація аналітичних методів.</b></p> <p>Аналітична хімія, її завдання та значення. Класифікація аналітичних методів. Відбирання і підготовка проби до аналізу.</p> <p>Теоретичні основи реакцій кислотно-основної взаємодії, реакцій осадження – розчинення, комплексоутворення.</p> <p>Хімічні методи кількісного аналізу. Основні операції, умови утворення аморфних, кристалевих осадів, вплив різних чинників на утворення осадів в гравіметричному методу аналізу. Розрахунки у гравіметричному, титриметричному і газооб’ємному аналізах.</p>	4

2.	<p><b>Фізико-хімічні методи аналізу</b></p> <p>Класифікація фізико-хімічних методів аналізу. Аналітичний відгук і засоби його вимірювання. Потенціометрія. Електродний потенціал. Пряма потенціометрія. Потенціометричне титрування. Індикаторні електроди. Електроди порівняння. Іоноселективні електроди. Загальна характеристика методу. Вольтамперометрія. Пряма полярографія та амперометричне титрування. Криві струм - об'єм амперометричного титрування. Електроліз і кулонометрія. Закони електролізу. Потенціал розкладання і перенапруги. Кулонометричне титрування.</p>	4
3.	<p><b>Емісійний спектральний метод. Абсорбційна спектроскопія. Хроматографія.</b></p> <p>Емісійний спектральний аналіз. Класифікація методів емісійного спектрального аналізу. Природа емісійних спектрів, їх зв'язок з якісним і кількісним складом речовин. Конструкція спектральних приладів, основні вузли спектральних приладів. Абсорбційна спектрометрія. Класифікація методів абсорбційного спектрального аналізу. Основний закон світлопоглинання (Бугера-Ламберта-Бера). Молекулярні спектри поглинання, їх зв'язок з якісних і кількісним складом речовин. Фотометричні реакції і вимоги до них. Хроматографія. Суть хроматографічного методу аналізу. Класифікація методів хроматографії. Теоретичні основи хроматографії, загальна характеристика методу.</p>	4
4.	<p><b>Хімічна термодинаміка</b></p> <p>Вступ до фізичної хімії, предмет та значення для коксохімічної, вогнетривкої та нафтопереробної промисловості. Хімічна термодинаміка. Основні поняття термодинаміки. Перший закон термодинаміки. Застосування закону до різних термодинамічних процесів. Теплоємність, її класифікація, фактори, що впливають на</p>	4

	<p>теплоємкість. Методи розрахунків теплоємкості речовин та їх сумішей. Теплота нагрівання, методи розрахунків. Тепловий ефект реакції. Закон Гесса та його наслідки. Закон Кірхгофа. Розрахунки теплових ефектів реакцій при різних температурах.</p> <p>Другий закон термодинаміки. Формулювання другого закону термодинаміки. Ентропія, фізичний зміст, властивості та її значення.</p> <p>Термодинамічні потенціали, їх значення для виробництва. Рівняння Гіббса-Гельмгольца. Хімічна спорідненість речовин. Рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа. Стандартне хімічне споріднення та його розрахунки. Хімічна рівновага. Константа рівноваги, способи її виразу. Принцип Ле – Шател'є. Залежність константи рівноваги, від температури. Константа рівноваги як критерій самочинної течії реакції.</p>	
5	<p><b>Розчини, загальна характеристика, закони ідеальних розчинів. Фазові рівноваги.</b></p> <p>Розчини, загальна характеристика. Термодинаміка розчинності. Ідеальні розчини, закон Рауля та наслідки. Закони Генрі, закон Сівертса. Вплив температури на розчинність газу в рідині та розплаві металу. Закон розподілу Нернста-Шилова, його застосування в екстракції. Видалення шкідливих домішок з розплаву металів. Реальні розчини. Активність. Коефіцієнт активності. Леткість (фугітивність) газів.</p> <p>Гомогенні та гетерогенні системи. Правило фаз Гіббса. Термодинаміка фазових перетворень. Рівняння Клаузіуса-Клапейрона. Діаграми стану однокомпонентних систем. Поліморфізм. Монотропні та енантіотропні перетворення. Діаграми стану двокомпонентних систем. Термічний аналіз. Криві охолодження. Правило важеля. Найважливіші типи діаграм плавкості двокомпонентних систем. Діаграми стану трикомпонентних систем з простою</p>	4

6	<p>евтектикою, утворенням хімічних сполук та твердих розчинів.</p> <p><b>Хімічна кінетика та електрохімія</b></p> <p>Термодинамічні та кінетичні умови виникнення та перебігу хімічних реакцій. Швидкість реакцій. Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин. Кінетична класифікація хімічних реакцій. Молекулярність та порядок реакції. Реакції першого, другого, третього порядку. Залежність швидкості реакції від температури. Правило Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса. Енергія активації. Теорія активних зіткнень. Механізм хімічних реакцій. Гетерогенні реакції. Їх кінетика. Значення дифузії для гетерогенних реакцій. Оборотної, паралельні і послідовні. Топохімічні реакції. Кінетика кристалізації чистих рідин. Каталіз. Загальні закономірності каталізу. Властивості каталізаторів. Гомогенний каталіз. Гальванічні елементи. Процеси на електродах. Електрорушійна сила гальванічного елемента. Термодинаміка гальванічного елемента</p>	4
---	--	---

#### Лабораторные занятия – 8 часов

№ з/п	Назва лабораторної роботи	Кількість годин
1.	Визначення вмісту заліза титриметричним методом	2
2.	Визначення вмісту хрому (VI) потенціометричним титруванням	2
3.	Фотометричне визначення заліза (III) із сульфосаліциловою кислотою	2
4.	Визначення константи рівноваги хімічних реакцій	2
5.	Термічний аналіз двокомпонентної металевої системи	2
6.	Вплив температури на швидкість реакції	2

### *1. Химическая термодинамика*

Одним из основополагающих разделов физической химии является химическая термодинамика. С помощью законов термодинамики можно по известным или опытным данным энергетических эффектов, сопровождающих химические взаимодействия, рассчитать основные термодинамические потенциалы этих процессов. А из полученных величин потенциалов сделать инженерные выводы о типе реакции, о возможном направлении её протекания, о выходе продуктов реакции и т. д. Для успешного решения этих задач необходимо освоить основные понятия физической химии и её законы.

## **1.1. Первый закон термодинамики**

### **1.1.1. Законы идеальных газов**

Считается, что идеальный газ должен обязательно удовлетворять следующим требованиям: взаимодействие между отдельными атомами идеального газа полностью отсутствует и размеры атомов такого газа равны нулю.

#### ***Закон Бойля – Мариотта***

При постоянной температуре произведение объёма газа на его давление – величина постоянная

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots = P_n V_n. \quad (1.1)$$

#### ***Закон Гей – Люссака***

При постоянном давлении объёмы данного количества газа прямо пропорциональны абсолютным температурам

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \frac{V_n}{T_n}. \quad (1.2)$$

#### ***Закон Шарля***

При постоянном объёме давления данного количества газа прямо пропорциональны абсолютным температурам

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \dots = \frac{P_n}{T_n}. \quad (1.3)$$

Объединенное уравнение закона идеального газа имеет вид

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \dots = \frac{P_n V_n}{T_n}. \quad (1.4)$$

#### ***Уравнение Менделеева – Клапейрона***

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT, \quad (1.5)$$

где  $m$  - масса данного газа, г;  $M$  - молекулярная масса газа, г/моль;  $n$  - число молей газа, моль;  $R$  - газовая постоянная (в системе СИ  $R=8,314$  Дж/моль·К).

### ***Закон Авогадро***

В равных объёмах различных газов при одинаковой температуре и давлении содержится одинаковое число молекул

$$\left( \frac{V_1}{V_2} \right)_{P,T} = \left( \frac{n_1}{n_2} \right)_{P,T}. \quad (1.6)$$

Очень важны следствия из этого закона.

1. При нормальных условиях ( $T = 273\text{К}$ ,  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{Па}$ ) 1 моль любого газа занимает объём 22,415 л ;
2. 1 моль любого вещества (не обязательно газа) содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул (число Авогадро –  $N_A$ ).

### ***Закон Дальтона***

Если в ограниченном пространстве объёма  $V$  смешать несколько идеальных газов, то каждый газ будет оказывать свое собственное давление, называемое парциальным давлением, такое по величине, как если бы этот газ один занимал весь объём  $V$ . Общее наблюдаемое давление будет равно сумме парциальных давлений каждого газа смеси.

$$P_{\text{общ.}} = P_A + P_B + \dots + P_i, \quad (1.7)$$

где  $P_A, P_B, \dots, P_i$  - парциальные давления каждого газа смеси.

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i}{\sum n_i} P_{\text{общ.}}. \quad (1.8)$$

## **1.1.2. Формулировки первого закона термодинамики и его применение к термодинамическим процессам**

Многочисленными опытами было установлено, что различные виды энергии переходят друг в друга в эквивалентных количествах. В результате обобщения этих исследований был открыт и сформулирован закон сохранения энергии, являющийся одним из важнейших всеобщих законов природы.

1. В замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна.



2. Вечный двигатель первого рода невозможен.

3. Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего. Разные формы энергии превращаются друг в друга в эквивалентных соотношениях.

4. В любом процессе изменение внутренней энергии ( $\Delta U = U_2 - U_1$ ) системы равняется количеству сообщенной системе теплоты ( $Q$ ) минус количество работы ( $W$ ), которую выполнила система.

$$\Delta U = Q - W. \quad (1.9)$$

***Основные формулы для расчетов термодинамических функций обратимых процессов в зависимости от условий ведения процесса***

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

$$\Delta U = Q_v, \text{ так как } W_v = 0; \quad (1.10)$$

$$Q_v = n\bar{C}_v(T_2 - T_1) = \frac{n\bar{C}_v T_1}{P_1}(P_2 - P_1). \quad (1.11)$$

2. Изобарный процесс ( $P = \text{const}$ )

$$\Delta U = Q_p - W_p; \quad (1.12)$$

$$Q_p = n\bar{C}_p(T_2 - T_1) = \frac{n\bar{C}_p T_1}{V_1}(V_2 - V_1); \quad (1.13)$$

$$W_{\text{об.}} = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) = \Delta nRT; \quad (1.14)$$

$$\Delta H = Q_p; \Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (1.15)$$

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

$$\Delta U_T = 0; \quad (1.16)$$

$$Q_T = W_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.17)$$

4. Адиабатный процесс ( $Q = 0$ )

$$\Delta U_{\text{ад.}} = -W_{\text{ад.}}; \quad (1.18)$$

$$\begin{aligned} W_{\text{ад.}} &= \frac{1}{\gamma - 1}(P_1 V_1 - P_2 V_2) = n\bar{C}_v(T_1 - T_2) = \frac{nRT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \\ &= \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right] = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left( 1 - \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) \end{aligned}.$$

(1.19)

Для идеальных газов  $\bar{C} = C$ , коэффициент Пуассона  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ .

### 1.1.3. Теплоёмкость. Теплота нагревания

Теплоёмкость – это количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К.

В зависимости от единицы массы вещества различают

- молярную теплоёмкость  $C$ , Дж/моль·К;
- удельную теплоёмкость  $C_{уд}$ , Дж/г·К.

Удельная теплоёмкость связана с молярной теплоёмкостью соотношением

$$C_{уд} = \frac{C}{M}. \quad (1.20)$$

В зависимости от условий ведения процесса различают

- изохорную теплоёмкость  $C_v$  ( $V = \text{const}$ );
- изобарную теплоёмкость  $C_p$  ( $P = \text{const}$ ).

$$\text{Для газов} \quad C_p = C_v + R. \quad (1.21)$$

$$\text{Для жидких и твердых веществ} \quad C_p \approx C_v. \quad (1.22)$$

На практике, кроме истинной теплоёмкости  $C = \frac{\delta Q}{dT}$ , часто используют среднюю теплоёмкость  $\bar{C}_{T_1 \div T_2}$  – это количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества от  $T_1$  до  $T_2$ .

$$\bar{C}_{T_1 \div T_2} = \frac{Q_{T_1 \div T_2}}{T_2 - T_1}. \quad (1.23)$$

Теплота нагревания – это количество теплоты, необходимое для нагревания данной массы вещества от  $T_1$  до  $T_2$  при  $P = 1,013 \cdot 10^5$  Па.

#### ***Методы расчета теплоёмкости и теплоты нагревания***

1. Для идеальных газов истинная изохорная теплоёмкость

$$\text{- одноатомных} \quad C_v = \frac{3}{2}R; \quad (1.24)$$

$$\text{- двухатомных} \quad C_v = \frac{5}{2}R; \quad (1.25)$$

$$\text{- трехатомных} \quad C_v = 3R. \quad (1.26)$$

2. Истинная молярная изобарная теплоёмкость

$$C_p = a + bT + cT^2 + c^1T^{-2}, \quad (1.27)$$

где  $a, b, c, c^1$  - величины, постоянные для каждого вещества, определённые опытным путём и справедливые в определённом интервале температур, не зависят от температуры, а зависят от природы и агрегатного состояния веществ.

### 3. Средняя молярная изобарная теплоёмкость

$$\bar{C}_{P, T_1 \div T_2} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT}{T_2 - T_1} = a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1) + \frac{c}{3}(T_2^2 + T_2 \cdot T_1 + T_1^2) + \frac{c^1}{T_2 \cdot T_1}, \quad (1.28)$$

$$\bar{C}_{P, T_1 \div T_2} = \frac{(H_{T_2}^o - H_o^o) - (H_{T_1}^o - H_o^o)}{T_2 - T_1}, \quad (1.29)$$

где  $(H_T^o - H_o^o)$  - теплосодержание веществ.

### 4. Молярная теплоёмкость смеси веществ

$$C = \frac{C_1 \cdot \%n_1 + C_2 \cdot \%n_2 + \dots + C_i \cdot \%n_i}{100}, \quad (1.30)$$

где  $\%n_1, \%n_2, \dots, \%n_i$  - число молей каждого вещества;  $C_1, C_2, \dots, C_i$  - молярная теплоёмкость, Дж/моль·К.

### 5. Удельная теплоёмкость смеси веществ

$$C_{уд} = \frac{C_{уд1} \cdot w_1 + C_{уд2} \cdot w_2 + \dots + C_{удi} \cdot w_i}{100}, \quad (1.31)$$

где  $w_1, w_2, \dots, w_i$  - массовая доля в процентах каждого вещества;  $C_{уд1}, C_{уд2}, \dots, C_{удi}$  - удельная теплоёмкость веществ, Дж/г·К.

### 6. Теплота нагревания 1 моля вещества

$$Q_{P, T_1 \div T_2} = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{c^1(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1}. \quad (1.32)$$

$$Q_{P, T_1 \div T_2} = (H_{T_2}^o - H_o^o) - (H_{T_1}^o - H_o^o). \quad (1.33)$$

### 7. Теплота нагревания смеси веществ

$$Q_{P, T_1 \div T_2, \text{смеси}} = n_1 \cdot Q_1 + n_2 \cdot Q_2 + \dots + n_i \cdot Q_i, \quad (1.34)$$

где  $n_1, n_2, \dots, n_i$  - количество моль вещества.

### 8. Теплота нагревания вещества с учетом фазового превращения

$$Q_{P, T_1 \div T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT + Q_{ф.п.} \quad (1.35)$$

### 1.1.4. Решение типовых задач

Задача 1. Смесь водорода с азотом при 27°C находится в сосуде ёмкостью 10 л под давлением  $2,5 \cdot 10^5$  Па. Определите парциальное давление азота в данной смеси и количество молей азота в смеси, если количество водорода равно 0,8 моль.

Решение. По уравнению Менделеева – Клапейрона (1.5) определяем парциальное давление водорода

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} RT}{V} = \frac{0,8 \cdot 8,31 \cdot 300}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,994 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Парциальное давление азота из известного общего и парциального давления водорода по уравнению Дальтона будет равно

$$P_{N_2} = P_{\text{общ.}} - P_{H_2} = 2,5 \cdot 10^5 - 1,994 \cdot 10^5 = 0,506 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Тогда количество молей азота

$$n_{N_2} = \frac{P_{N_2} V}{RT} = \frac{0,506 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 300} = 0,203 \text{ моль.}$$

Задача 2. 10 кг водорода, взятого при  $P_1 = 1,013 \cdot 10^5$  Па и  $T = 300$  К, сжимают изотермически до объёма 1 м<sup>3</sup>. Определите теплоту, работу процесса и конечное давление в системе.

Решение. Начальный объём водорода определим по уравнению Менделеева – Клапейрона (1.5)

$$V_1 = \frac{mRT_1}{P_1 M} = \frac{10 \cdot 8,31 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,013 \cdot 10^5} = 123,87 \text{ м}^3.$$

Конечное давление находим по уравнению Бойля – Мариотта (1.1)

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 123,87}{1} = 1,25 \cdot 10^7 \text{ Па.}$$

Теплоту и работу изотермического процесса рассчитаем по уравнению (1.17)

$$Q_T = W_T = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{10 \cdot 8,31 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{1}{123,87} = -60020 \text{ кДж.}$$

Задача 3. Рассчитайте количество тепла, необходимого для плавления 5кг железа, которое имеет начальную температуру 300 К. Температура плавления железа 1812 К, теплота плавления 15,5 кДж/моль.

Решение. Теплота нагревания 1 моля вещества с учетом фазового превращения рассчитывается по уравнению (1.35)

$$Q_{p,T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT + Q_{\text{ф.п.}}$$

После математических преобразований и с учетом данного количества железа в молях уравнение приобретает вид

$$Q_{p,T_1 \rightarrow T_2} = \frac{m}{M} \left[ a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{c^1(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1} + Q_{\text{ф.п.}} \right],$$

где  $a, b, c, c^1$  - температурные коэффициенты, которые берем из таблицы термодинамических характеристик веществ; для железа  $a = 17,50$  Дж/моль·К;  $b = 24,78 \cdot 10^{-3}$  Дж/моль·К<sup>2</sup>;  $c = c^1 = 0$ .

$$Q_{p,T_1 \rightarrow T_2} = \frac{5 \cdot 10^3}{56} \left[ 17,50(1812 - 300) + \frac{24,78 \cdot 10^{-3}}{2}(1812^2 - 300^2) + 15500 \right] = 2,85 \cdot 10^7 \text{ Дж.}$$

### 1.1.5. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы

1. Атомные теплоёмкости железа, никеля, марганца и углерода при 298К соответственно равны 25,0; 26,1; 26,3 и 8,54 Дж/моль·К. Определите удельную теплоёмкость стали, содержащей 0,6% углерода, 25% никеля и 5% марганца, приняв, что теплоёмкость стали является аддитивной функцией состава.
2. Рассчитайте среднюю удельную изохорную теплоёмкость водорода в интервале температур от 300 до 1200К. Коэффициенты уравнения  $C_p = f(T)$  возьмите из таблицы 1.3.
3. Найдите значение средней мольной теплоёмкости водорода при постоянном давлении в интервале температур от 300 до 500 К. Коэффициенты уравнения  $C_p = f(T)$  возьмите из таблицы 1.3.
4. Среднее значение мольной теплоёмкости метана при постоянном объеме выражается уравнением

$$\bar{C}_v = 6,01 + 37,33 \cdot 10^{-3} T - 5,71 \cdot 10^{-6} \cdot T^2.$$

Найдите значение истинной мольной изобарной теплоёмкости метана при 600 К.

5. Рассчитайте количество тепла, необходимого для нагревания  $40\text{ м}^3$  газа от 300 до 600 К. Состав газа: азота – 65%; кислорода – 30%; углекислого газа – 5%. Коэффициенты уравнения  $C_p = f(T)$  для газов возьмите из таблицы 1.3.
6. Определите среднюю мольную теплоёмкость углекислого газа при постоянном объёме в интервале температур от 300 до 1000К. Коэффициенты уравнения  $C_p = f(T)$  возьмите из таблицы 1.3.
7. Определите работу, необходимую для изотермического сжатия 2 кг водорода при температуре 298К от давления  $1,013 \cdot 10^5$  Па до  $1,013 \cdot 10^6$  Па.
8. Определите работу адиабатического расширения 5моль водорода от 20 до 200 литров. Начальная температура газа 300К. Мольная изобарная теплоёмкость водорода равна 28,83 Дж/моль·К.
9. Рассчитайте изменение внутренней энергии системы при испарении 14,4кг воды, имеющей температуру 300 К. Теплота испарения воды равна 40842 Дж/моль. Объёмом жидкости по сравнению с объёмом пара пренебречь.
10. 100 литров углекислого газа находятся при температуре 298 К и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па. После нагревания газ, расширяясь при постоянном давлении, занял объём равный  $2\text{ м}^3$ . Определите теплоту и работу процесса, если средняя мольная изохорная теплоёмкость газа равна 29,0 Дж/моль·К.

## 1.2. Термохимия. Тепловой эффект реакций

Тепловой эффект реакции – это изменение энтальпии ( $\Delta H$ ) или внутренней энергии ( $\Delta U$ ) химической системы, рассчитанное на стехиометрические количества реагирующих веществ.

Различают изобарный -  $\Delta H$  (при  $P, T = \text{const}$ ) и изохорный -  $\Delta U$  (при  $V, T = \text{const}$ ) тепловые эффекты.

Если  $\Delta H < 0$  - реакция экзотермическая, т.е. система теряет энергию. Если  $\Delta H > 0$  - реакция эндотермическая, т.е. система поглощает энергию из внешней среды.

**Стандартный тепловой эффект реакции** – это тепловой эффект реакции при условии  $T = 298\text{ К}$  и  $P = 1,013 \cdot 10^5$  Па, величина справочная. Размерность - кДж/моль.

Термохимия базируется на двух законах: Гесса и Кирхгофа.

**Закон Гесса**

Тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы.

Закон Гесса справедлив при условии, что давление или объём системы при процессе остаются постоянными. При этом система не производит ни какой работы, кроме работы расширения.

Исходя из закона Гесса стандартный тепловой эффект реакции можно рассчитать по уравнению

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta H_{298}^{\circ} f, \text{ прод.} - \sum n_i \Delta H_{298}^{\circ} f, \text{ исх.}, \quad (1.36)$$

где  $\Delta H_{298}^{\circ} f, \text{ прод.}$ ,  $\Delta H_{298}^{\circ} f, \text{ исх.}$  - соответственно стандартные тепловые эффекты образования продуктов и исходных веществ реакции, кДж/моль;  
 $n_i$  - стехиометрические коэффициенты участников взаимодействия в уравнении реакции.

### ***Закон Кирхгофа***

Истинный температурный коэффициент изобарного теплового эффекта равен изменению мольной изобарной теплоёмкости веществ в ходе реакции.

Для изобарного процесса математическое выражение закона Кирхгофа имеет вид

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_{p,i}, \quad (1.37)$$

для изохорного процесса

$$\left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_v = \Delta C_{v,i}. \quad (1.38)$$

Закон Кирхгофа позволяет рассчитать тепловой эффект реакции при высоких температурах. Уравнение для расчета теплового эффекта реакции по температурному ряду имеет вид

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \frac{\Delta c^1(T - 298)}{T \cdot 298}, \quad (1.39)$$

где  $\Delta a = \sum n_i \cdot a_i \text{ прод.} - \sum n_i \cdot a_i \text{ исх.};$

$\Delta b = \sum n_i \cdot b_i \text{ прод.} - \sum n_i \cdot b_i \text{ исх.};$

$\Delta c = \sum n_i \cdot c_i \text{ прод.} - \sum n_i \cdot c_i \text{ исх.};$

$\Delta c^1 = \sum n_i \cdot c_i^1 \text{ прод.} - \sum n_i \cdot c_i^1 \text{ исх.};$

$\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  и  $\Delta c^1$  - изменение коэффициентов температурного участников реакции.

Расчет теплового эффекта по значениям теплосодержаний можно сделать по уравнению

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta(H_T^\circ - H_o^\circ) - \Delta(H_{298}^\circ - H_o^\circ), \quad (1.40)$$

где  $\Delta(H_{298}^\circ - H_o^\circ)$  и  $\Delta(H_T^\circ - H_o^\circ)$  - соответственно изменение теплосодержаний веществ при 298 и температуре T, кДж/моль.

$$\Delta(H_{298}^\circ - H_o^\circ) = \sum n_i (H_{298}^\circ - H_o^\circ)_{\text{прод.}} - \sum n_i (H_{298}^\circ - H_o^\circ)_{\text{исх.}} ;$$

$$\Delta(H_T^\circ - H_o^\circ) = \sum n_i (H_T^\circ - H_o^\circ)_{\text{прод.}} - \sum n_i (H_T^\circ - H_o^\circ)_{\text{исх.}} .$$

### 1.3. Второй закон термодинамики. Энтропия

Второй закон термодинамики позволяет решить вопрос о возможности протекания процесса, его направленности в данных условиях, выбрать оптимальные условия, при которых процесс будет протекать в нужном направлении с максимальным выходом продуктов.

Существует несколько формулировок второго закона термодинамики, равноценных по своей сути.

1. Тепло не может самопроизвольно переходить от холодного тела к горячему.
2. Процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу, невозможен.
3. Любая форма энергии может полностью преобразовываться в теплоту, но теплота преобразуется в другие виды энергии лишь частично.
4. Невозможно создать вечный двигатель II рода, то есть машину, которая превращала бы все подведенное тепло в работу.

О направлении самопроизвольных процессов в адиабатных и изолированных системах можно судить по изменению энтропии.

Энтропия – функция состояния системы, полный дифференциал которой ( $dS$ ) при элементарном равновесном процессе равен отношению бесконечно малого количества тепла ( $\delta Q$ ) к абсолютной температуре (T) системы.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.41)$$

Энтропия равновесной системы максимальна. С ростом температуры энтропия системы возрастает, при фазовых превращениях изменяется скачкообразно.



$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}, \quad (1.42)$$

где  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  - тепловой эффект фазового превращения, кДж/моль;  $T_{\text{ф.п.}}$  - температура фазового превращения, К.

При абсолютном нуле энтропия любого кристаллического тела равна нулю. (Постулат Планка).

Если  $\Delta S > 0$ , энтропия возрастает, в изолированных и адиабатных системах процесс проходит самопроизвольно. Если  $\Delta S < 0$ , энтропия убывает, в таких системах процесс не проходит самопроизвольно.

При стандартных условиях изменение энтропии рассчитывается по уравнению

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum n_i S_{298}^{\circ} \text{прод.} - \sum n_i S_{298}^{\circ} \text{исх.}, \quad (1.43)$$

где  $S_{298}^{\circ} \text{исх.}$  и  $S_{298}^{\circ} \text{прод.}$  - соответственно энтропия исходных веществ и продуктов реакции, Дж/моль·К;  $n_i$  - стехиометрические коэффициенты участников взаимодействия в уравнении реакции.

#### 1.4. Термодинамические потенциалы

Термодинамический потенциал – это функция состояния системы, убыль которой в результате процесса равна максимальной полезной работе этого процесса при условии постоянства определенной пары параметров.

Различают изохорно – изотермический потенциал (F) и изобарно – изотермический потенциал, называемый энергией Гиббса (G). По изменению этих потенциалов можно определить направление процесса в реальных системах и установить наличие химического сродства между реагирующими веществами.

Химическое сродство – это условное название способности веществ вступать в химическую реакцию друг с другом. Если  $\Delta G < 0$ , то процесс в реальной системе протекает самопроизвольно, между веществами есть химическое сродство. Если  $\Delta G > 0$ , то процесс в данных условиях самопроизвольно не протекает, химическое сродство между веществами отсутствует.

Химическое сродство при стандартных условиях рассчитывается по уравнению

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta G_{298}^{\circ} f, \text{прод.} - \sum n_i \Delta G_{298}^{\circ} f, \text{исх.}, \quad (1.44)$$

где  $\Delta G_{298}^{\circ} f, \text{исх.}$  и  $\Delta G_{298}^{\circ} f, \text{прод.}$  - соответственно стандартные изобарно – изотермические потенциалы образования исходных веществ и продуктов реакции, кДж/моль;  $n_i$  - стехиометрические коэффициенты участников взаимодействия в уравнении реакции.

Уравнение Гиббса – Гельмгольца показывает влияние температуры и энтропии на величину термодинамических потенциалов.

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \cdot \Delta S_T^{\circ}, \quad (1.45)$$

где  $\Delta H_T^{\circ}$  - тепловой эффект химической реакции при данной температуре, Дж;  $\Delta S_T^{\circ}$  - изменение энтропии химической реакции при данной температуре, Дж/К.

Химическое сродство при любой температуре рассчитывается по уравнению Темкина – Шварцмана

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{298}^{\circ} - T(\Delta a \cdot M_o + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c^1 \cdot M_{-2}), \quad (1.46)$$

где  $\Delta H_{298}^{\circ}$  - стандартный тепловой эффект данной химической реакции, Дж;  $\Delta S_{298}^{\circ}$  - стандартное изменение энтропии химической реакции, Дж/К;  $T$  - температура, при которой рассчитывается изобарно – изотермический потенциал, К;  $M_o, M_1, M_2, M_{-2}$  - температурные коэффициенты, которые не зависят от природы реагирующих веществ, а зависят только от температуры процесса (приводятся в таблицах).

### 1.5. Химическое равновесие. Константа равновесия

При постоянной температуре произведение концентраций продуктов реакции в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении химической реакции, отнесенное к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, есть величина постоянная и называется термодинамической константой равновесия.

$$aA + bB \rightleftharpoons dD + eE, \quad K_p = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (1.47)$$

Если  $K_p > 1$ , равновесие химической реакции смещено в сторону продуктов реакции, выход продуктов стремится к 100%. Если  $K_p < 1$ , равновесие смещено в сторону исходных веществ, выход продуктов стремится к нулю. Значение константы равновесия, близкое к единице,

указывает на значительную обратимость процесса при данной температуре. Выход продуктов составляет 40 – 60 %.

Сместить равновесие реакции в нужном направлении с целью увеличения выхода продуктов можно путем изменения внешних условий: температуры, давления, концентрации веществ. Принцип смещения равновесия сформулировал Ле-Шателье.

Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих состояние равновесия, то в системе усилится тот процесс, течение которого ослабляет воздействие, и положение равновесия сместится в том же направлении.

Влияние температуры на смещение равновесия зависит от знака теплового эффекта реакции. Если  $\Delta H > 0$ , то повышение температуры смещает равновесие вправо, в сторону образования продуктов. Если  $\Delta H < 0$ , то повышение температуры смещает равновесие влево, в сторону исходных веществ.

Повышение давления всегда смещает равновесие в сторону меньшего числа молей газообразных веществ, то есть в сторону меньшего объёма.

Увеличение концентрации исходных веществ смещает равновесие в сторону образования продуктов.

Влияние температуры на константу равновесия показывает уравнение изобары – изохоры

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (1.48)$$

где  $K_p$  - константа равновесия реакции, выраженная через парциальные давления;  $\Delta H$  - тепловой эффект реакции;  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура.

Константу равновесия при любой температуре можно рассчитать по уравнению

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{2,3 \cdot R \cdot T}, \quad (1.49)$$

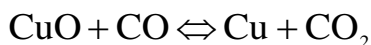
где  $\Delta G_T$  - изобарный потенциал реакции при температуре  $T$ .

Можно рассчитать константу равновесия также и по уравнению Темкина – Шварцмана

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{2,3 \cdot R \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{2,3R} + \frac{1}{2,3R} (\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c^1 M_{-2}). \quad (1.50)$$

### 1.6. Решение типовой задачи

Задача 1. Пользуясь данными таблиц 1.1, 1.2 и 1.3, для реакции



вычислите тепловой эффект, стандартное химическое сродство и константу равновесия реакции при стандартных условиях и температуре 800 К. По полученным результатам расчетов определите термодинамические особенности реакции, направление протекания процесса, глубину превращения (выход продуктов) в стандартных и заданных условиях. Укажите, как следует изменить температуру и давление, чтобы увеличить выход продуктов реакции.

Решение. Для заданной реакции из таблиц 1.1, 1.2 и 1.3 выпишем необходимые для расчета величины термодинамических свойств участников реакции

Вещество	$\Delta H_{298,f}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ Дж/моль·К	Коэффициенты $C_p = f(T)$ .			$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль
			a	b · 10 <sup>3</sup>	c <sup>1</sup> · 10 <sup>-5</sup>	
CuO	-162,00	42,63	43,83	16,77	-5,88	-134,26
CO	-110,53	197,55	28,41	4,10	-0,46	-137,15
Cu	0	33,14	22,64	6,28	0	0
CO <sub>2</sub>	-393,51	213,66	44,14	9,04	-8,54	-394,37

$$M_0 = 0,3597; M_1 = 0,1574 \cdot 10^3; M_{-2} = 0,2213 \cdot 10^{-5}.$$

Для расчета стандартного теплового эффекта реакции используем уравнение (1.36)

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta H_{298,f}^{\circ} \text{, прод} - \sum n_i \Delta H_{298,f}^{\circ} \text{, исх.},$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 0 + (-393,51) - (-110,53) - (-162,00) = -120,98 \text{ кДж.}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} < 0, \text{ реакция экзотермическая, идет с выделением тепла.}$$

Расчет теплового эффекта реакции при температуре 800 К проводим по уравнению (1.39)

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \frac{\Delta c^1(T - 298)}{T \cdot 298}.$$

Для проведения расчетов предварительно необходимо вычислить изменение коэффициентов в ходе химической реакции:

$$\Delta a = \sum n_i \cdot a_{i, \text{прод.}} - \sum n_i \cdot a_{i, \text{исх.}} = a_{\text{Cu}} + a_{\text{CO}_2} - a_{\text{CO}} - a_{\text{CuO}};$$

$$\Delta a = 22,64 + 44,14 - 28,41 - 43,83 = -5,46 \text{ Дж/К}.$$

$$\Delta v = \sum n_i \cdot v_{i, \text{прод.}} - \sum n_i \cdot v_{i, \text{исх.}} = v_{\text{Cu}} + v_{\text{CO}_2} - v_{\text{CO}} - v_{\text{CuO}};$$

$$\Delta v = (6,28 + 9,04 - 4,10 - 16,77) \cdot 10^{-3} = -5,55 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}^2$$

$$\Delta c' = \sum n_i \cdot c'_{i, \text{прод.}} - \sum n_i \cdot c'_{i, \text{исх.}} = c'_{\text{Cu}} + c'_{\text{CO}_2} - c'_{\text{CO}} - c'_{\text{CuO}}$$

$$\Delta c' = [0,0 + (-8,54) - (0,46) - (-5,88)] \cdot 10^5 = -2,2 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К}.$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^{\circ} &= -120,98 \cdot 10^3 - 5,46 \cdot (800 - 298) - \frac{5,55 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (800^2 - 298^2) - \\ &- \frac{2,2 \cdot 10^5 \cdot (800 - 298)}{800 \cdot 298} = -128840,1 \text{ Дж} = -128,84 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

$\Delta H_{800}^{\circ} < 0$ , реакция экзотермическая, идет с выделением тепла. При этом  $\Delta H_{800}^{\circ} < \Delta H_{298}^{\circ}$ , следовательно, с повышением температуры увеличивается количество выделяемой реакцией энергии.

Вычислим изменение энтропии в ходе химической реакции по уравнению (1.43)

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum n_i S_{298}^{\circ} \text{прод.} - \sum n_i S_{298}^{\circ} \text{исх.},$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 33,14 + 213,66 - 197,55 - 42,63 = 6,62 \text{ Дж/К}.$$

Так как  $\Delta S_{298}^{\circ} > 0$ , то энтропия системы возрастает, следовательно, в изолированных и адиабатических системах реакция идёт самопроизвольно.

Для определения направления самопроизвольного протекания реакции в открытых системах необходимо рассчитать химическое сродство по уравнению (1.44)

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta G_{298}^{\circ} f, \text{прод.} - \sum n_i \Delta G_{298}^{\circ} f, \text{исх.};$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 0 - 394,37 - (-137,15) - (-134,26) = -122,96 \text{ кДж}.$$

Рассчитаем  $\Delta G_{298}^{\circ}$  по уравнению Гиббса-Гельмгольца (1.45)

$$\Delta G_{298} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298 \cdot \Delta S_{298}^{\circ},$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -120,98 - 298 \cdot 6,62 \cdot 10^{-3} = -122,95 \text{ кДж}.$$

Оба расчета дают одинаковые результаты, что подтверждает правильность расчетов. Так как  $\Delta G_{298}^{\circ} < 0$ , можно сделать вывод, что

химическое сродство между исходными веществами есть, в открытой системе процесс идет самопроизвольно.

Химическое сродство при 800К вычислим по уравнению Темкина-Шварцмана (1.46)

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ - T(\Delta a \cdot M_o + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c^1 \cdot M_{-2}),$$

$$\Delta G_{1000}^\circ = -120,98 \cdot 10^3 - 800 \cdot 6,62 - 800(-5,46 \cdot 0,3597 -$$

$$- 5,55 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1574 \cdot 10^3 - 2,2 \cdot 10^5 \cdot 0,2213 \cdot 10^{-5}) = -123,62 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_{800}^\circ = -123620 \text{ Дж}.$$

$\Delta G_{800}^\circ < 0$ , следовательно, химическое сродство между исходными веществами есть, в открытой системе процесс идет самопроизвольно.

Расчет константы равновесия реакции при стандартных условиях проводим по уравнению (1.49)

$$\lg K_{p,298} = -\frac{\Delta G_{298}^\circ}{2,3 \cdot R \cdot 298} = -\frac{-122960}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = 21,58,$$

$$K_{p,298} = 10^{21,58} = 3,8 \cdot 10^{21}.$$

Рассчитанная величина  $K_{p,298} \gg 1$  и  $K_{p,298} > 10^5$  равновесие практически полностью смещено вправо (в сторону прямой реакции), реакция идет до конца, выход продуктов реакции составляет 100%.

Расчет константы равновесия при 800 К проводим по уравнению (1.50)

$$\lg K_{p,800} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{2,3 \cdot R \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{2,3 \cdot R} + \frac{1}{2,3 \cdot R} (\Delta a \cdot M_o + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c^1 \cdot M_{-2}).$$

$$\lg K_{p,800} = -\frac{-120980}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 800} + \frac{6,62}{2,3 \cdot 8,31} + \frac{1}{2,3 \cdot 8,31} \cdot$$

$$\cdot (-5,46 \cdot 0,3597 - 5,55 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1574 \cdot 10^3 - 2,2 \cdot 10^5 \cdot 0,2213 \cdot 10^{-5}) = 8,02$$

$$K_{p,298} = 10^{8,02} = 1,05 \cdot 10^8.$$

При 800 К  $K_{p,800} \gg 1$ , следовательно и в этих условиях равновесие смещено вправо, т.е. выход продуктов составляет 100%.

Реакция идет с выделением тепла, в соответствии с принципом Ле-Шателье, для смещения равновесия в сторону выхода продуктов реакции необходимо снижать температуру (в предложенных условиях целесообразно проводить реакцию при 298 К). Количество моль газообразных участников

реакции до и после взаимодействия одинаково ( $\Delta n = 0$ ), поэтому увеличение давления на смещения равновесия влияния не оказывает.

### 1.7. Многовариантная задача для контрольных работ

Пользуясь данными табл. 1.1, 1.2 и 1.3, вычислите тепловой эффект, химическое сродство и константу равновесия при стандартных условиях и при заданной температуре  $T$ .

По полученным значениям термодинамических характеристик определите термохимический тип реакции, возможность её протекания при адиабатных условиях и в открытых системах, а также укажите качественно глубину протекания реакции при стандартных условиях и при заданной температуре. Определите оптимальные условия ведения процесса, указав, как увеличить выход продуктов.

Таблица 1.1

Температурные функции ( $M_n$ ) для вычисления термодинамических величин по уравнению Темкина – Шварцмана

$T, K$	$M_0$	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
600	0,196	0,076	0,030	0,142
700	0,279	0,115	0,050	0,185
800	0,360	0,157	0,073	0,221
900	0,436	0,201	0,100	0,252
1000	0,509	0,246	0,131	0,278
1200	0,641	0,329	0,203	0,318

Таблица 1.2

Набор реакций и температур для выполнения термодинамических расчетов

Вариант	Реакция	Температура
1	$2Fe + O_2 = 2FeO$	1000
2	$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$	900
3	$4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3$	800
4	$Fe + H_2O_{(r)} = FeO + H_2$	900

5	$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$	800
6	$6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	600
7	$4\text{FeO} = \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	1000
8	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	1000
9	$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	800
10	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	700

## 2. Растворы

Практически все металлургические процессы проходят в растворах. Растворы – термодинамически стойкие системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов. Принято считать компонент, который количественно преобладает, растворителем, остальные компоненты – растворенными веществами. Очень важной характеристикой растворов является концентрация, показывающая количество единиц массы или объема растворенного вещества, находящегося в единице объема раствора или единице массы раствора (растворителя).

### 2.1. Идеальные растворы. Законы идеальных растворов

При растворении вещества одновременно проходят два процесса:

1. Дробление вещества до молекул или ионов. Этот процесс требует затраты энергии, поэтому сопровождается поглощением тепла, расходуемого на разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества или диссоциацию его молекул на ионы. Поэтому  $\Delta H_{\text{дробл.}} > 0$ , процесс эндотермический.

2. Взаимодействие растворенных молекул или ионов с молекулами растворителя – сольватация (гидратация, если растворитель - вода). Этот процесс сопровождается выделением тепла ( $\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$ ) и называется экзотермическим.

В целом теплота растворения  $\Delta H_{\text{раств.}}$  складывается

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{сольв.}} + \Delta H_{\text{дробл.}} \quad (2.1)$$

и может быть как отрицательной, так и положительной, в зависимости от преобладания составляющих процессов.



Растворимость ( $L$ ), определяемая как концентрация насыщенного раствора ( $C_{\text{н.р.}}$ ), равняется константе равновесия процесса образования насыщенного раствора при данной температуре

$$L = C_{\text{н.р.}} = K_{\text{равн}}. \quad (2.2)$$

Таблица 1.3

## Термодинамические константы веществ в стандартных условиях

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}, f,$ кДж/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}, f,$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ},$ Дж/моль·К	Теплоёмкость, Дж/моль·К. Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$				Температурный интервал, К
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c^1 \cdot 10^{-5}$	
Al <sub>(кр.)</sub>	0	0	28,33	20,67	12,38		-	273 – 1000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-1675,69	-1582,27	50,92	114,55	12,89		-34,31	298 – 1800
C <sub>(графит)</sub>	0	0	5,74	16,86	4,77		-8,54	298 – 2500
CO <sub>(г)</sub>	-110,53	-137,15	197,55	28,41	4,10		-0,46	298 – 2500
CO <sub>2</sub> (г)	-393,51	-394,37	213,66	44,14	9,04		-8,54	298 – 2500
Fe <sub>(кр.α)</sub>	0	0	27,15	17,24	24,77		-	298 – 1000
FeO <sub>(кр.)</sub>	-264,85	-244,30	60,75	50,80	8,61		-3,31	298 – 1650
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кр.)	-1117,13	-1014,17	146,19	86,27	208,92		-	298 – 1000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-822,16	-740,34	87,45	97,74	72,13		-12,89	298 – 1000
H <sub>2</sub> (г)	0	0	130,52	27,28	3,26		0,50	298 – 3000
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	-241,82	-228,61	188,72	30,00	10,71		0,33	298 – 2500
N <sub>2</sub> (г)	0	0	191,50	27,88	4,27		-	298 – 2500
O <sub>2</sub> (г)	0	0	205,04	31,46	3,39		-3,77	298 – 3000
CH <sub>4</sub> (г)	-74,85	-50,85	186,27	14,32	74,66	-17,43		298 – 1500
H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	-285,83	-237,23	69,95	39,02	76,64		11,96	273 – 380

Поскольку растворение – это равновесный процесс, то зависимость растворимости от температуры при постоянном давлении подчиняется уравнению изобары

$$\frac{d \ln L}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{раств.}}}{RT^2}. \quad (2.3)$$

Если образование раствора сопровождается выделением тепла ( $\Delta H_{\text{раств.}} < 0$ ), то растворимость вещества с повышением температуры будет уменьшаться. Если же растворение эндотермическое, т.е. идет с поглощением тепла, то при увеличении температуры растворимость возрастает.

Идеальными растворами считаются растворы, соответствующие двум требованиям:

1. Размеры молекул всех компонентов раствора нулевые.
2. Силы взаимодействия между всеми компонентами раствора отсутствуют.

Из реальных растворов таким требованиям соответствуют только разбавленные и совершенные растворы.

Разбавленными называют растворы, в которых концентрация растворенного вещества приближается к нулю.

Совершенными называются растворы, образованные веществами с очень близкими физико–химическими свойствами.

**Закон Рауля.** Основным законом идеальных растворов является закон Рауля.

$$P = P_o X_o, \quad (2.4)$$

где  $X_o$  - мольная доля растворителя в растворе;  $P_o$  - давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем, Па ;  $P$  - давление насыщенного пара растворителя над раствором, Па .

В случае бинарного раствора

$$\frac{P_o - P}{P_o} = X_i, \quad (2.5)$$

где  $X_i$  - мольная доля растворенного вещества в растворе.

Чрезвычайно важными являются следствия из закона Рауля.

1. Температура кипения раствора всегда выше температуры кипения чистого растворителя при одинаковом внешнем давлении.

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.}} - T_{\text{кип.о}} = E_{\text{кип.}} \cdot C_m, \quad (2.6)$$

где  $\Delta T_{\text{кип.}}$  - повышение температуры кипения раствора относительно чистого растворителя, К;  $T_{\text{кип.}}$  и  $T_{\text{кип.о}}$  - соответственно температура кипения раствора и чистого растворителя, К;  $C_m$  - моляльная концентрация растворенного вещества, моль/кг;  $E_{\text{кип.}}$  - эбулиоскопическая постоянная растворителя, кг · К/моль.

Эбулиоскопическая постоянная показывает, на сколько градусов повышается температура кипения раствора на каждый моль растворенного вещества. Она не зависит от природы и концентрации растворенного вещества, а зависит только от природы растворителя.

$$E_{\text{кип.}} = \frac{R \cdot T_{\text{кип.о}}^2}{Q_{\text{исп.о}} \cdot 1000}, \quad (2.7)$$

где  $T_{\text{кип.о}}$  - температура кипения растворителя, К;  $R$  - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;  $Q_{\text{исп.о}}$  - удельная теплота испарения растворителя, Дж/г, 1000 – коэффициент перехода от г в кг.

2. Температура замерзания раствора всегда ниже температуры замерзания растворителя при одинаковом внешнем давлении.

$$\Delta T_{\text{кр.}} = T_{\text{кр.}} - T_{\text{кр.о}} = E_{\text{кр.}} \cdot C_m, \quad (2.8)$$

где  $\Delta T_{\text{кр.}}$  - снижение температуры кристаллизации раствора относительно чистого растворителя, К;  $T_{\text{кр.}}$  и  $T_{\text{кр.о}}$  - соответственно температура кристаллизации раствора и чистого растворителя, К;  $C_m$  - моляльная концентрация растворенного вещества, моль/кг;  $E_{\text{кр.}}$  - криоскопическая постоянная растворителя, кг·К/моль.

Криоскопическая постоянная не зависит от природы и концентрации растворенного вещества, а определяется только свойствами растворителя и может быть рассчитана

$$E_{\text{кр.}} = \frac{R \cdot T_{\text{кр.о}}^2}{Q_{\text{кр.о}} \cdot 1000}, \quad (2.9)$$

где  $T_{кр.о}$  - температура кристаллизации растворителя, К;  $R$  - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;  $Q_{кр.о}$  - удельная теплота кристаллизации растворителя, Дж/г; 1000 – коэффициент перехода от г в кг.

Если растворенное вещество является электролитом, то в указанные законы необходимо ввести изотонический коэффициент ( $i$ ).

$$i = 1 + \alpha(v - 1), \quad (2.10)$$

где  $\alpha$  - степень диссоциации растворенного вещества в растворе;  $v$  - число ионов, образующихся при диссоциации молекулы растворенного вещества.

$$\frac{P_o - P}{P_o} = i \cdot X_i; \Delta T_{кип.} = i \cdot E_{кип.} \cdot C_m; \Delta T_{кр.} = i \cdot E_{кр.} \cdot C_m. \quad (2.11)$$

Второе следствие из закона Рауля находит применение для экспериментального определения молярной массы растворенного вещества неэлектролита.

$$M_i = \frac{E_{кр.} \cdot m_i \cdot 1000}{m_o \cdot \Delta T_{кр.}}, \quad (2.12)$$

где  $\Delta T_{кр.}$  - понижение температуры кристаллизации раствора по отношению к чистому растворителю, К;  $E_{кр.}$  - криоскопическая постоянная растворителя, К·кг/моль;  $m_i$  - масса растворенного вещества, г,  $m_o$  - масса растворителя, кг;  $M_i$  - молярная масса растворенного вещества, г/моль.

**Закон Генри.** Растворимость газов в жидких растворителях (не сталях) описывается законом Генри: при постоянной температуре растворимость газа в данном растворителе прямо пропорциональна парциальному давлению данного газа над растворителем.

$$L_{г/ж} = k \cdot P_i, \quad (2.13)$$

где  $L_{г/ж}$  - растворимость  $i$  –го газа в жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $P_i$  - парциальное давление  $i$  –го газа над жидкостью, Па;  $k$  - коэффициент Генри, кг/м<sup>3</sup>·Па.

Коэффициент Генри (константа Генри) зависит от природы газа и жидкости, а также от температуры. Так как при растворении газа в жидкости отсутствует процесс дробления вещества, то растворение является экзотермическим процессом взаимодействия газа с жидкостью. Поскольку

$\Delta H_{\text{раств.}} < 0$ , то растворимость газов в жидкостях при повышении температуры уменьшается (см. уравнение изобары).

**Закон Сивертса.** В случае растворимости двухатомных газов в жидких металлах (расплавах) имеет место процесс дробления (атомизации) молекул газов. Поэтому для таких растворов  $\Delta H_{\text{раств.}} > 0$  и растворимость двухатомных газов в расплавах металлов при увеличении температуры увеличивается. Влияние давления на растворимость газа в расплавах металла описывается законом Сивертса: при постоянной температуре растворимость двухатомных газов в расплавленных металлах прямо пропорциональна квадратному корню из парциального давления данного газа над растворителем.

$$L_{\text{r/Me}} = k \cdot \sqrt{P_i}, \quad (2.14)$$

где  $L_{\text{r/Me}}$  - растворимость  $i$ -го газа в расплаве металла,  $\text{кг/м}^3$ ;  $P_i$  - парциальное давление  $i$ -го газа над расплавом, Па;  $k$  - коэффициент Сивертса,  $\text{кг/м}^3 \cdot \text{Па}^{1/2}$ .

**Закон распределения Нернста – Шилова.** Если в системе, состоящей из двух несмешивающихся жидкостей, находится третье вещество, то оно распределяется между этими жидкостями, согласно закона распределения: отношение концентраций третьего компонента в двух несмешивающихся жидкостях есть величина постоянная, не зависящая от относительных количеств жидкостей и от количества третьего вещества. Она определяется природой растворителей, растворенного вещества и температурой.

$$k = \frac{C_I}{C_{II}}, \quad (2.15)$$

где  $k$  - константа распределения;  $C_I$  и  $C_{II}$  - концентрация компонента в первой и второй несмешивающихся жидкостях соответственно.

Этот закон находит широкое применение в процессах очистки экстракцией сталей, сплавов и в получении сверхчистых веществ.

$$m = m_o \left( \frac{kV_I}{kV_I + V_2} \right)^n, \quad (2.16)$$

где  $m_o, m$  - соответственно начальное и конечное после  $n$ -кратных экстракций содержание третьего вещества в первой жидкости;  $V_I$  - объём

жидкости, из которой производится извлечение третьего компонента;  $V_2$  - объём жидкости, которой проводят извлечение третьего компонента из первой жидкости;  $n$  - кратность обработки жидкости объёма  $V_1$  жидкостью объёмом  $V_2$ .

## 2.2. Реальные растворы

На практике доля идеальных растворов незначительна. Поэтому, чтобы было возможным применение законов идеальных растворов к реальным, выражение концентрации заменяют на активность (для жидких и твердых систем) или давление на фугитивность (для газовых систем).

Активность ( $a$ ) – функция концентрации растворенного компонента, учитывающая отклонения данной реальной системы от идеальной, подстановка которой в уравнения законов идеальных растворов вместо концентрации делает их применимыми для расчетов свойств реальных систем. Величина активности зависит от природы растворителя, других компонентов раствора, их концентраций, температуры и давления.

Коэффициент активности ( $\gamma$ ) – это отношение активности компонента к его истинной концентрации в растворе.

$$\gamma_x = \frac{a_x}{X}, \quad \gamma_m = \frac{a_m}{C_m}, \quad \gamma_M = \frac{a_M}{C_M}, \quad (2.17)$$

где  $X, C_m, C_M$  - соответственно мольная доля растворенного вещества, моляльность, молярность раствора;  $a_x, a_m, a_M$  - активность растворенного вещества, выраженная соответственно через мольную долю, моляльность и молярность;  $\gamma_x, \gamma_m, \gamma_M$  - соответствующие коэффициенты активности.

Фугитивность ( $f$ ) – функция парциального давления чистого газа или газового компонента в смеси газов, при подстановке которой в закон для идеального газа можно рассчитать параметры реальной газовой системы.

Фугитивность связана с парциальным давлением газа ( $P_i$ ) через коэффициент фугитивности ( $\gamma_f$ ).

$$\gamma_f = \frac{f_i}{P_i}. \quad (2.18)$$

Рассчитать фугитивность газа приблизительно можно по уравнению

$$f_i = \frac{(P_i)^2}{P_{\text{ид.}}}, \quad (2.19)$$

где  $P_i$  - парциальное давление реального газа, Па;  $P_{\text{ид.}} = \frac{RT}{V}$  - давление, которое имел бы идеальный газ при заданных условиях  $V, T$ .

### 2.3. Решение типовых задач

Задача 1. Температура кристаллизации сплава, содержащего 3 массовых процента некоторого элемента, составляет 484,7 К, а чистого висмута 544,2 К. Определите, что это за элемент, если теплота плавления висмута 11,01 кДж/моль;  $A_{\text{Bi}} = 208,98 \text{ г/моль}$ .

Решение. Вначале определяем криоскопическую постоянную висмута по уравнению

$$E_{\text{кр.}} = \frac{R \cdot T_{\text{Bi,o}}^2}{1000 \cdot Q_{\text{кр.o}}}$$

По условию дана мольная теплота плавления, которая связана с удельной теплотой плавления уравнением  $Q_{\text{пл.}} = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{A_{\text{Bi}}}$ . Подставив это уравнение в формулу для расчета криоскопической постоянной, получим

$$E_{\text{кр.}} = \frac{R \cdot T_{\text{Bi,o}}^2 \cdot A_{\text{Bi}}}{1000 \cdot \Delta H_{\text{пл.}}} = \frac{8,314 \cdot 544,2^2 \cdot 208,98}{11010 \cdot 1000} = 46,74 \frac{\text{кГ} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$$

Определяем понижение температуры кристаллизации сплава

$$\Delta T_{\text{кр.}} = T_{\text{Bi,o}} - T_{\text{спл.}} = 544,2 - 484,7 = 59,5 \text{ К.}$$

Масса висмута в сплаве составляет  $100 - 3 = 97 \text{ г}$ .

Атомная масса легирующего элемента

$$A = \frac{E_{\text{кр.}} \cdot m_i \cdot 1000}{m_{\text{Bi}} \cdot \Delta T_{\text{кр.}}} = \frac{46,74 \cdot 3 \cdot 1000}{59,5 \cdot 97} = 24,3 \text{ г} - \text{это магний.}$$

Задача 2. Упругость пара чистой ртути – 102481 Па. В 100 г ртути растворили 1,142 г элемента. Упругость пара ртути над полученным раствором – 100521 Па. Определите атомную массу элемента и сам элемент, растворенный в ртути.  $A_{\text{Hg}} = 201 \text{ г}$ .

Решение. По закону Рауля



$$P_{\text{p-ра}} = P_{\text{Hg}} \cdot X_{\text{Hg}}$$

мольная доля чистого растворителя в бинарном растворе составляет

$$X_{\text{Hg}} = \frac{P_{\text{p-ра}}}{P_{\text{Hg}}} = \frac{100521}{102481} = 0,9809,$$

а мольная доля растворенного вещества

$$X_i = 1 - 0,9809 = 0,0191.$$

Исходя из уравнения мольной доли ртути, имеем

$$X_{\text{Hg}} = \frac{\frac{m_{\text{Hg}}}{A_{\text{Hg}}}}{\frac{m_{\text{Hg}}}{A_{\text{Hg}}} + \frac{m_{\text{с}}}{A_{\text{с}}}} = \frac{100/201}{100/201 + 1,142/A_{\text{с}}} = \frac{0,4975}{0,4975 + 1,142/A_{\text{с}}} = 0,9809.$$

Решаем полученное уравнение относительно  $A_{\text{с}}$

$$0,4880 + \frac{1,1202}{A_{\text{с}}} = 0,4975, \quad A_{\text{с}} = \frac{1,1202}{0,0095} = 118 \text{ г.}$$

Этот элемент – олово.

Задача 3. Определите температуру начала кристаллизации раствора, полученного растворением 2 кг кухонной соли в 10 кг воды. Кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия 0,89, теплота плавления воды 5,9 кДж/моль.

Решение. Так как растворенное вещество электролит и диссоциирует по реакции с образованием двух ионов



то изотонический коэффициент рассчитываем по формуле (2.23)

$$i = 1 + \alpha(v - 1) = 1 + 0,89(2 - 1) = 1,89.$$

Изменение температуры кристаллизации данного водного раствора рассчитываем по следствию из закона Рауля с учетом диссоциации растворенного вещества (2.24)

$$\Delta T_{\text{кр}} = i \cdot E_{\text{кр}} \cdot C_{\text{м}}.$$

Для вычисления  $\Delta T_{\text{кр}}$  определяем  $C_{\text{м}}$ , учитывая  $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ г/моль}$ .

$$C_{\text{м}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2 \cdot 10^3}{58,5 \cdot 10} = 3,419 \text{ моль/кг.}$$

Чтобы рассчитать криоскопическую постоянную

$$E_{\text{кр.}} = \frac{R \cdot T_{\text{кр.о}}^2}{Q_{\text{кр.о}} \cdot 1000},$$

необходимо вычислить удельную теплоту плавления, используя данную

$$\text{молярную теплоту } Q_{\text{кр.о}} = \frac{\Delta H}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{5900}{18} = 333,14 \text{ Дж/г.}$$

$$E_{\text{кр.}} = \frac{8,314 \cdot (273)^2}{333,14 \cdot 1000} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль.}$$

Тогда

$$\Delta T_{\text{кр.}} = 1,89 \cdot 3,419 \cdot 1,86 = 12,02 \text{ К,}$$

$$T_{\text{кр.р-ра}} = T_{\text{кр.Н}_2\text{О}} - \Delta T_{\text{кр.}} = 273 - 12,02 = 260,98 \text{ К.}$$

Задача 4. В 1 л водного раствора содержится 0,15 г йода. Какова степень извлечения йода из данного раствора с помощью 40 мл четыреххлористого углерода: а) при однократном извлечении всем количеством органического растворителя; б) при четырехкратном извлечении порциями по 10 мл? Коэффициент распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом равен 0,0117.

Решение. Преобразуем формулу для экстракции

$$m = m_o \left( \frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^n$$

в количество экстрагируемого вещества из исходного раствора

$$m_s = m_o \left[ 1 - \left( \frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^n \right].$$

Тогда при добавлении 40 мл четыреххлористого углерода количество экстрагируемого йода равно

$$m_s = 0,15 \left[ 1 - \left( \frac{0,0117 \cdot 1000}{0,0117 \cdot 1000 + 40} \right)^1 \right] = 0,116 \text{ г.}$$

Количество экстрагируемого йода в процентах

$$w, \% = \frac{0,116}{0,15} \cdot 100 = 77,4\% .$$

При четырехкратном извлечении йода порциями по 10 мл  $\text{CCl}_4$  количество экстрагируемого йода равно

$$m_3 = 0,15 \left[ 1 - \left( \frac{0,0117 \cdot 1000}{0,0117 \cdot 1000 + 10} \right)^4 \right] = 0,1496 \text{ г.}$$

Количество экстрагируемого йода в процентах

$$w, \% = \frac{0,1496}{0,15} \cdot 100 = 99,7\% .$$

Как видим, четырехкратная обработка раствора  $J_2$  дробными порциями по 10 мл значительно эффективнее, чем однократная обработка 40 мл  $CCl_4$ .

Задача 5. При 295 К растворимость сероводорода в анилине при  $519,87 \cdot 10^2$  Па составляет 10,6 г/л. Определите растворимость  $H_2S$  в анилине при этой температуре и давлении  $1546,28 \cdot 10^2$  Па.

Решение. По уравнению Генри (2.26)

$$L_{г/ж} = k \cdot P_i.$$

Определим коэффициент Генри при данной температуре

$$k = \frac{L_{г/ж}}{P} = \frac{10,6}{519,87 \cdot 10^2} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ г/л} \cdot \text{Па}.$$

При  $P = 1546,28 \cdot 10^2$  Па растворимость  $H_2S$  в анилине будет равна

$$L_{г/ж} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 1546,28 \cdot 10^2 = 31,53 \text{ г/л}.$$

### ***Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы***

1. Коэффициент распределения серы между жидким металлом и шлаком при 1600К равен 0,01. Какой разовый объём шлака необходим, чтобы при двукратном последовательном его наведении извлечь из  $15 \text{ м}^3$  расплавленного металла 99% находящейся в нем серы?
2. Рассчитайте температуру кипения водного раствора, содержащего 0,02 моля растворенного вещества (неэлектролита) в 100 г воды.  $E_{\text{кип.}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг} / \text{моль}.$
3. Найдите температуру кипения водного раствора, содержащего 5,845г хлорида натрия в 100 г воды.  $E_{\text{кип.}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг} / \text{моль}.$
4. Определите температуру замерзания водного раствора, содержащего 5,845г хлорида натрия в 100 г воды.  $E_{\text{кр.}} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг} / \text{моль}.$
5. Вычислите эбулиоскопическую константу воды, если теплота испарения воды составляет 40,685 кДж/моль.

6. Определите криоскопическую константу воды, если теплота плавления льда составляет 6 кДж/моль.
7. Раствор, содержащий 27,26 г хлорида цинка в 2 кг воды, замерзает при 272,76 К. Вычислите изотонический коэффициент Вант – Гоффа для хлорида цинка.  $E_{кр.} = 1,86K \cdot \text{кг/моль}$ .
8. Рассчитайте степень диссоциации хлорида цинка в растворе, содержащем 2 кг воды и 27,26 г хлорида цинка. Известно, что такой раствор замерзает при 272,76 К.  $E_{кр.} = 1,86K \cdot \text{кг/моль}$ .
9. Коэффициент распределения йода между четыреххлористым углеродом и водой при 300 К равен 0,0011. 500 л водного раствора, содержащего 0,5 кг йода, взбалтывают последовательно с пятью отдельными порциями четыреххлористого углерода по  $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$  каждая. Какое количество йода осталось в водном растворе?
10. В 100 г водного раствора содержится 1,56 г сульфата натрия. Выразите концентрацию раствора через массовые проценты, моляльность, молярность, нормальность и мольную долю. Плотность раствора принять равной  $1 \text{ г/см}^3$ .

## **1. Фазовые равновесия в конденсированных равновесных системах**

### **3.1. Правило фаз Гиббса. Фазовые переходы**

Правило фаз Гиббса – общий закон, описывающий равновесие в гетерогенных системах с любым числом компонентов, выражается уравнением

$$C = K + П - \Phi, \quad (3.1)$$

где К – число компонентов; П – число внешних параметров; Φ – число фаз; С – число степеней свободы.

Число степеней свободы показывает число независимых переменных (Р, Т, С), которое можно изменять в определенных пределах так, чтобы не нарушалось фазовое равновесие, то есть число фаз и их природа оставались неизменными.

В металлургических конденсированных (твердых или жидких) системах влиянием давления на равновесие можно пренебречь и считать  $P = \text{const}$ . Тогда

$$C = K + 1 - \Phi. \quad (3.2)$$

При фазовых переходах закономерности превращения одной фазы чистого вещества в другую описывается уравнением Клапейрона – Клаузиуса.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}} \cdot \Delta V}, \quad (3.3)$$

где  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  – теплота фазового перехода;  $T_{\text{ф.п.}}$  – температура фазового перехода;  $\Delta V$  – изменение объема вещества при фазовом переходе.

### 3.2. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

В двухкомпонентных системах внешними параметрами состояния являются температура и давление, а внутренним – состав системы. Так как для конденсированных систем давление практически не влияет на температуру фазовых превращений, то его можно считать постоянной величиной. Это позволяет перейти к двумерной диаграмме состояния в координатах температура – состав. Максимальное число степеней свободы в конденсированных двухкомпонентных системах равно  $C = 2 + 1 - 1 = 2$ , а минимальное -  $C = 2 + 1 - 3 = 0$ .

#### *Первый тип диаграмм*

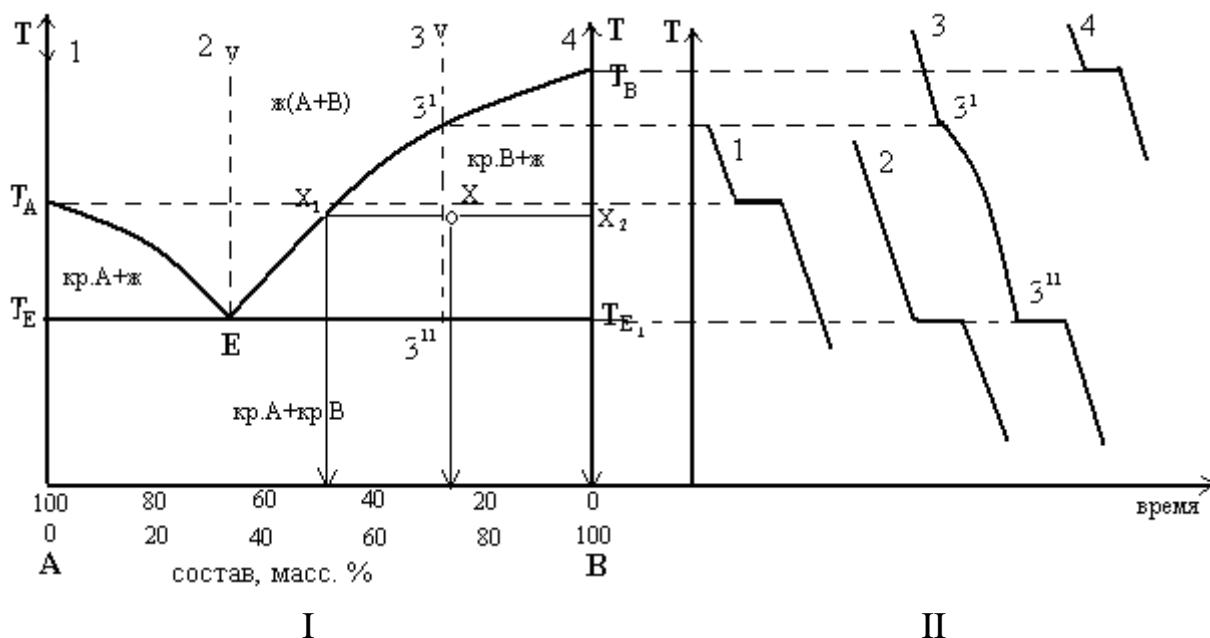


Рис. 3.1. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с полной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полной их нерастворимостью в твердом состоянии (I); кривые охлаждения расплавов различного состава (II)

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы А – В строится в координатах температура – состав системы на основании экспериментальных данных о температуре начала кристаллизации систем разного состава.

На диаграмме линия  $T_AET_B$  – линия ликвидус. Выше линии ликвидус система гомогенная, жидкая, ниже – гетерогенная, состоящая из жидкости и кр.А или кр.В. В любой точке линии  $T_AE$  жидкость насыщена по отношению к компоненту А, на линии  $T_BE$  – компонентом В. Поэтому при охлаждении жидкого расплава на линии ликвидус термодинамически возможен процесс кристаллизации компонента А или В. Появляются первые кристаллы А или В, но масса их стремится к нулю. На линии ликвидус в равновесии 2 фазы: жидкая и кристаллы.

$$C = 2 + 1 - 2 = 1.$$

Линия  $T_ET_{E1}$  – линия солидус. Ниже солидус вся система твердая, состоящая из двух фаз: кр.А и кр.В. При охлаждении на линии солидус заканчивается кристаллизация жидкости. В равновесии 3 фазы: жидкая, кр.А и кр.В.

$$C = 2 + 1 - 3 = 0.$$

Система безвариантна, нельзя изменить ни одного параметра, не нарушив фазового равновесия. Линия солидус называется еще эвтектической – это линия, на которой происходит совместная кристаллизация двух веществ из жидкости постоянного состава (т.Е), называемой эвтектической, при постоянной температуре. Образующаяся смесь кристаллов называется эвтектикой. Это механическая смесь очень мелких, проросших друг в друга кристаллов. Кристаллы эвтектики отличаются от первичных кристаллов размерами и формой.

Точки  $T_A$  и  $T_B$  – соответственно температуры плавления чистых компонентов А и В. В равновесии 2 фазы: кр.А (В) и чистая жидкость А(В).

$$C = 1 + 1 - 2 = 0.$$

По фигуративной точке на диаграмме состояния можно определить ряд важных характеристик. Например, для системы, состояние которой задано фигуративной точкой Х (рис. 3.1):

1. Исходный состав системы – опускаем перпендикуляр из точки Х на ось состава (в данном случае 25% А и 75% В).

2. Температуру системы – проводим перпендикуляр к оси температур (в данном случае  $X_2$ ).
3. Количество и вид равновесных фаз - точка  $X$  находится в области  $T_B E T_{E_1}$ , система состоит из двух фаз – жидкого расплава и кристаллов В.
4. Состав каждой фазы. Для этого через точку  $X$  проводим ноду. Из точки пересечения ноды с линией ликвидус ( $X_1$ ) опускаем перпендикуляр на ось состава и получаем состав жидкой фазы (50% А и 50% В), а из точки пересечения ноды с осью температур ( $X_2$ ) опускаем перпендикуляр и получаем состав твердой фазы (0% А и 100% В).
5. Соотношение масс фаз, находящихся в равновесии, определяется по правилу рычага. Отношение масс равновесных фаз обратно пропорционально отношению отрезков, отсекаемых фигуративной точкой на ноде.

По правилу рычага часть ноды от  $X$  до ликвидуса пропорциональна массе твердой фазы, а часть ноды от  $X$  в сторону оси температур  $X_2$  пропорциональна массе жидкой фазы

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{т}}} = \frac{XX_2}{XX_1}. \quad (3.4)$$

Вся нода пропорциональна массе всей системы ( $m$ )

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m} = \frac{XX_2}{X_1X_2} \text{ или } \frac{m_{\text{т}}}{m} = \frac{XX_1}{X_1X_2}, \quad (3.5)$$

где  $m_{\text{т}}$  - масса твердой фазы;  $m_{\text{ж}}$  - масса жидкой фазы;  $m$  - масса системы.

6. Теплоту плавления каждого из компонентов можно рассчитать по интегральной форме уравнения Шредера

$$\Delta H_{\text{пл.А}} = \frac{R(T_{\text{пл.А}})^2 \cdot X_B^{\text{ж}}(1-K)}{\Delta T_{\text{пл.}}}, \quad (3.6)$$

$$\Delta H_{\text{пл.В}} = \frac{R(T_{\text{пл.В}})^2 \cdot X_A^{\text{ж}}(1-K)}{\Delta T_{\text{пл.}}},$$

где  $\Delta H_{\text{пл.А}}$  и  $\Delta H_{\text{пл.В}}$  - соответственно теплота плавления компонентов А или В, Дж/моль;  $T_{\text{пл.А}}$  и  $T_{\text{пл.В}}$  - соответственно температура плавления компонентов А или В, К;  $\Delta T_{\text{пл.}} = T_{\text{пл.А}} - T_{\text{пл.В.с.}}$  или  $\Delta T_{\text{пл.}} = T_{\text{пл.В}} - T_{\text{пл.В.с.}}$  - соответственно разница температур плавления компонента А или В и вспомогательного сплава, К;  $X_A^{\text{ж}}$  и  $X_B^{\text{ж}}$  - соответственно мольная доля

компонента А или В в жидкой фазе при температуре плавления вспомогательного сплава.  $K = \frac{X_B^{TB.}}{X_B^{ж.}}$  или  $K = \frac{X_A^{TB.}}{X_A^{ж.}}$ , где  $X_B^{TB.}$  ( $X_A^{TB.}$ ) – мольная доля растворенного вещества в твердом растворе;  $X_B^{ж.}$  ( $X_A^{ж.}$ ) – мольная доля растворенного вещества в жидком растворе. Для неизоморфно кристаллизующихся систем  $X_B^{TB.}$  и  $X_A^{TB.}=0$ , тогда  $K=0$ .

7. Построить кривые охлаждения сплавов и чистых компонентов, а также охарактеризовать фазовые равновесия, существующие на каждом из участков этих кривых.

### ***Кристаллизация расплавов***

#### 1. Кристаллизация расплава чистого компонента (т.1)

При охлаждении расплава 1 температура монотонно понижается до  $T_A$ . При  $T_A$  начинается и заканчивается кристаллизация компонента А. Состав расплава не изменяется. Температура остается постоянной, пока не закончится кристаллизация. Это объясняется тем, что при кристаллизации чистого компонента выделяется тепло, которое полностью компенсирует теплоотвод в окружающую среду. На кривой охлаждения появляется горизонтальный участок, соответствующий температуре плавления А. Дальнейшее охлаждение кристаллов А описывается плавной кривой.

#### 2. Кристаллизация расплава эвтектического состава (т. 2)

При охлаждении расплава эвтектического состава температура монотонно понижается до  $T_E$ . При  $T_E$  из жидкости постоянного состава одновременно кристаллизуются компоненты А и В. Температура остается постоянной, пока не закончится кристаллизация. Кривая охлаждения такая же, как и для чистого вещества.

#### 3. Кристаллизация расплава, содержащего оба компонента (т. 3)

При охлаждении расплава до  $T_{31}$  температура понижается монотонно. При  $T_{31}$  достигается насыщение расплава компонентом В и выделяются первые кристаллы В, масса которых стремится к нулю. Процесс охлаждения замедляется (излом на кривой охлаждения), так как выделяется тепло кристаллизации, которое не полностью компенсирует потери тепла при естественном охлаждении системы. Состав расплава при этом изменяется по



кривой 3<sup>1</sup>Е. При  $T_E$  состав расплава отвечает эвтектическому и начинается одновременная кристаллизация А и В.

Температура постоянна, пока не закончится кристаллизация. На кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. При дальнейшем охлаждении системы понижается температура смеси первичных кристаллов В и кристаллов эвтектики, содержащей оба компонента.

### ***Второй тип диаграмм***

Компоненты А и В взаимодействуют друг с другом  $x\text{A} + y\text{B} = \text{A}_x\text{B}_y$ , образуя устойчивое химическое соединение (Рис. 3.2.). При конгруэнтном плавлении состав жидкой фазы отвечает составу твердой фазы  $\text{A}_x\text{B}_y$ . Соединение плавится при  $T_m$ . Процесс его кристаллизации протекает

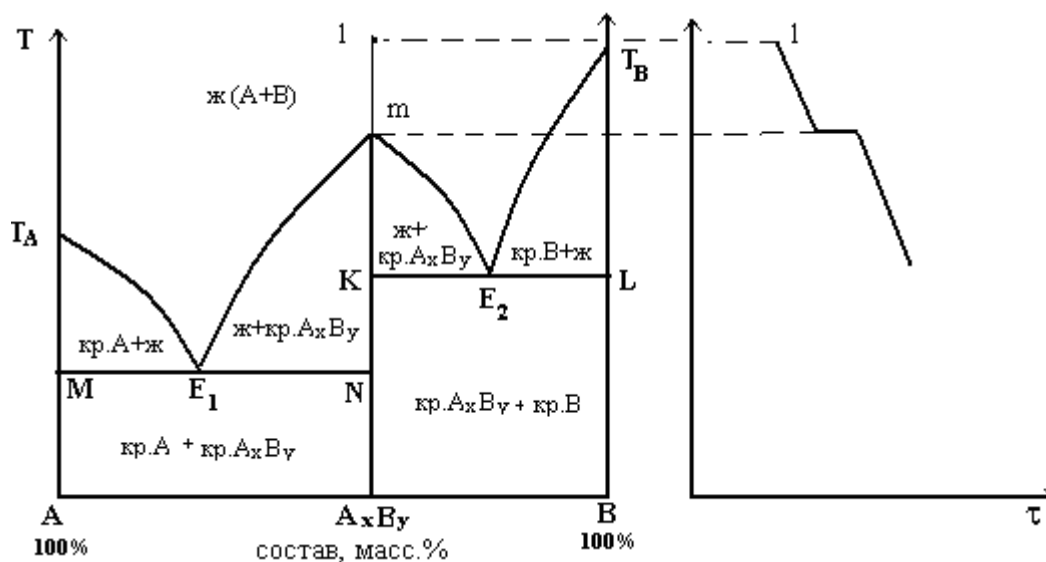


Рис. 3.2. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием устойчивого химического соединения, плавящегося конгруэнтно (без разложения)

подобно кристаллизации расплава чистого компонента.

Данную диаграмму можно рассматривать как состоящую из двух простых независимых эвтектических диаграмм, образованных веществами  $\text{A} - \text{A}_x\text{B}_y$  и  $\text{A}_x\text{B}_y - \text{B}$ .

### ***Третий тип диаграмм***

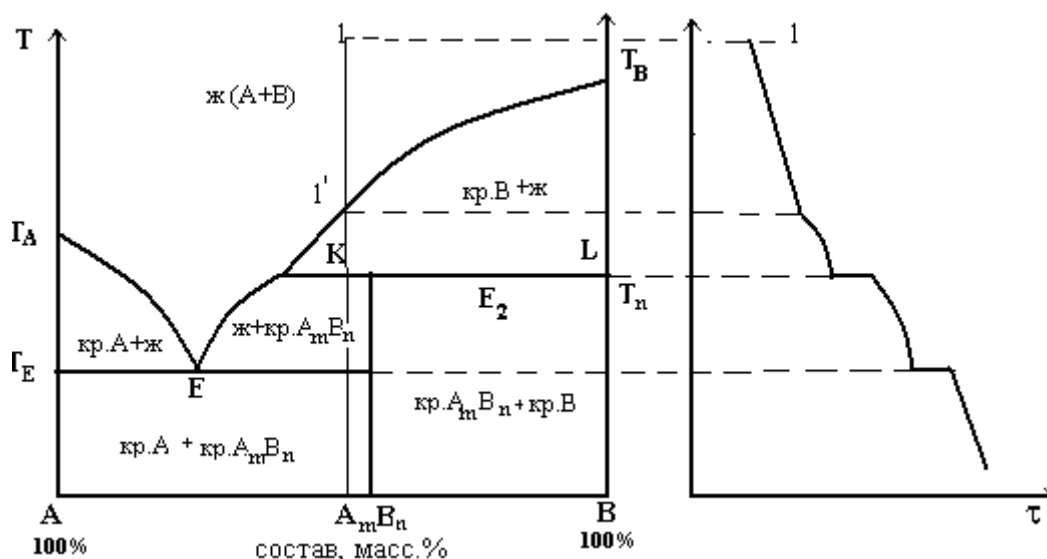


Рис. 3.3. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием неустойчивого химического соединения, плавящегося инконгруэнтно (с разложением)

Компоненты А и В взаимодействуют между собой  $mA + nB = A_mB_n$ , образуя химическое соединение  $A_mB_n$ , которое плавится инконгруэнтно. При инконгруэнтном плавлении состав жидкой фазы не отвечает составу твердой фазы  $A_mB_n$ . При нагревании системы разложение  $A_mB_n$  происходит при температуре перитектики  $T_n$  (линия KL). При охлаждении системы образование  $A_mB_n$  происходит на линии перитектики в результате взаимодействия ранее выпавших кристаллов В с жидкостью. Это равновесие является невариантным, так как здесь присутствуют 3 фазы.  $C = 2 + 1 - 3 = 0$ .

### **Кристаллизация расплава 1**

До температуры  $T_{l'}$  плавно понижается температура расплава. При  $T_{l'}$  начинается кристаллизация компонента В и продолжается до  $T_n$ . При температуре перитектики ранее выпавшие кристаллы В полностью растворяются в жидкости, образуя кристаллы  $A_mB_n$ , причем жидкость остается в избытке. Температура сохраняется постоянной, благодаря выделению тепла при образовании химического соединения. Кристаллизация  $A_mB_n$  продолжается до температуры эвтектики. В ходе кристаллизации состав жидкой фазы меняется по линии  $l'KE$ . При  $T_E$  начинается

одновременная кристаллизация веществ  $A$  и  $A_mB_n$ . При этой температуре она заканчивается. При дальнейшем охлаждении системы понижается температура смеси кристаллов  $A$  и  $A_mB_n$ .

#### ***Четвертый тип диаграмм***

В системах с полной растворимостью компонентов в твердом состоянии из расплавов кристаллизуются не чистые компоненты, а твердые растворы замещения – это растворы, образующиеся при частичном замещении атомов или ионов растворителя в узлах кристаллической решетки атомами или ионами растворяемого вещества (Рис. 3.4.).

В данной диаграмме линия  $T_A L T_B$  – линия ликвидус, линия  $T_A S T_B$  – солидус.

#### ***Кристаллизация расплава 1***

При охлаждении расплава 1 при  $T_2$  начинается кристаллизация расплава 1, выделяются первые кристаллы твердого раствора состава 3. Заканчивается кристаллизация твердого раствора при  $T_4$ . В ходе кристаллизации состав жидкой фазы изменяется по линии 2 5, твердого раствора – по линии 3 4. При дальнейшем охлаждении понижается температура кристаллов твердого раствора.

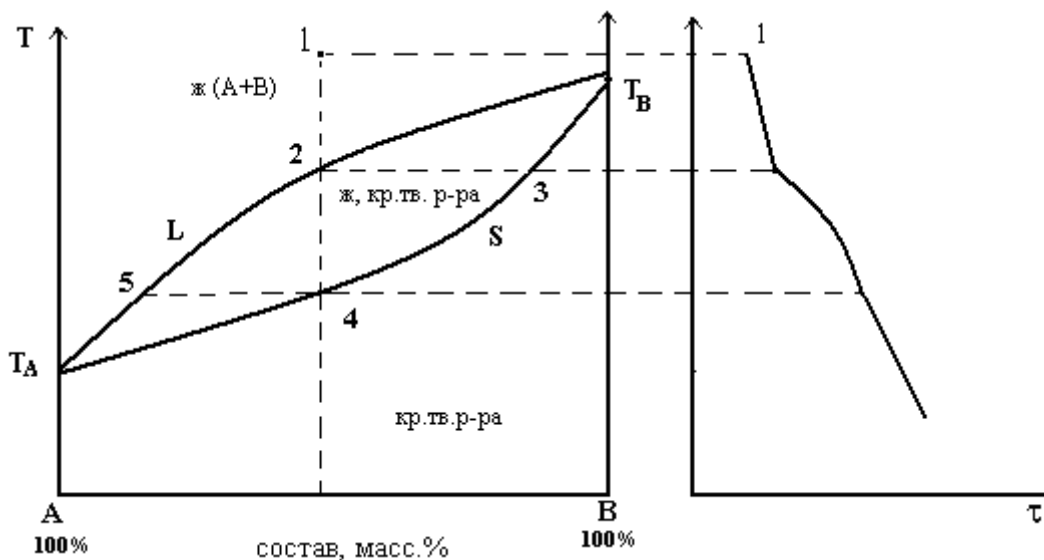


Рис. 3.4. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с полной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии

#### ***Пятый тип диаграмм***

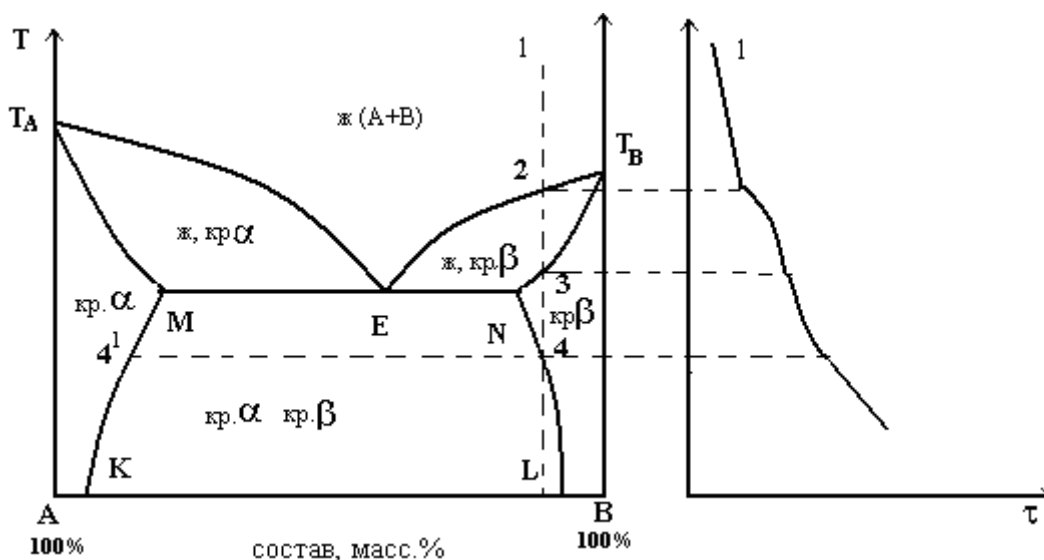


Рис. 3.5. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с полной растворимостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной растворимостью в твердом состоянии

В системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии при кристаллизации выделяются кристаллы не чистых компонентов, а твердые растворы внедрения – это растворы, при кристаллизации которых атомы растворяемого компонента размещаются в междоузлиях кристаллической решетки растворителя.

В данной диаграмме кристаллы  $\alpha$  – это твердые растворы внедрения В в А; кристаллы  $\beta$  – это твердые растворы внедрения А в В. Линия  $T_A E T_B$  – линия ликвидус, линия  $T_A M E N T_B$  – линия солидус. Линии МК и LN показывают температурную зависимость растворимости В в А и А в В соответственно в твердом состоянии.

### ***Кристаллизация расплава 1***

При охлаждении расплава 1 при  $T_2$  начинают выделяться первые кристаллы твердого раствора  $\beta$ . Кристаллизация продолжается до  $T_3$ . В интервале температур  $T_3 \div T_4$  идет охлаждение кристаллов  $\beta$ . При  $T_4$  начинается перекристаллизация твердого раствора  $\beta$ , которая сопровождается небольшим выделением тепла. В результате перекристаллизации выделяются первые кристаллы твердого раствора  $\alpha$  состава  $4^1$ . При дальнейшем охлаждении состав кристаллов  $\beta$  изменяется по линии  $4L$ , кристаллов  $\alpha$  – по линии  $4^1K$ .

### Решение типовой задачи

Задача 1. На основании данных о температуре начала кристаллизации системы А – В постройте диаграмму состояния (табл. 3.1). Определите тип полученной диаграммы. Опишите фазовые переходы на основных линиях диаграммы и укажите фазовый состав в каждой зоне диаграммы. Начертите кривые охлаждения, отвечающие содержанию 100, 80, 70 и 40% компонента А в расплавах, и опишите процессы кристаллизации указанных расплавов. Для диаграмм с образованием химического соединения определите химическую формулу соединения. Рассчитайте массу вещества А и В в жидкой и твердой фазе при охлаждении 100 кг плава, содержащего 70% вещества В, до 700 К. Вычислите теплоту плавления вещества А.

Таблица 3.1

%, В	0	10	15	30	40	60	70	85	90	100
Т, К	1000	925	875	720	780	850	800	675	750	800

Решение. На основании данных состав – температура начала кристаллизации строим диаграмму плавкости (рис. 3.6). Полученная диаграмма – это диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием одного химического соединения, плавящегося конгруэнтно (без разложения).

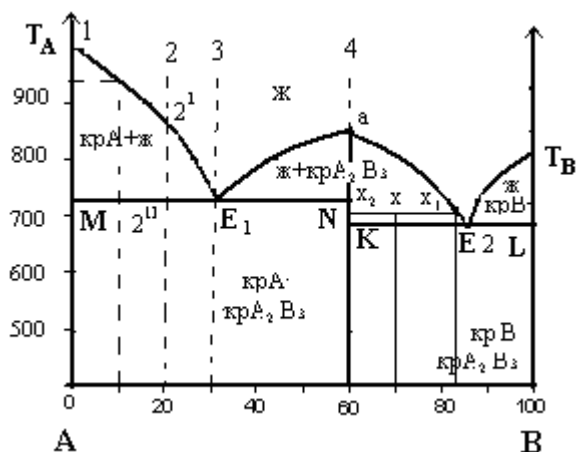


Рис. 3.6. Диаграмма состояния

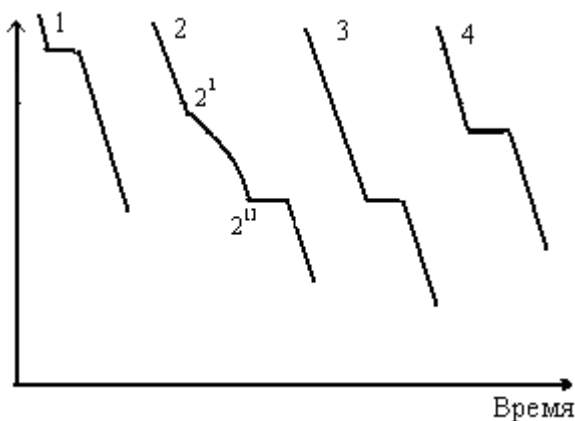


Рис. 3.7. Кривые охлаждения

Определим формулу химического соединения  $A_xB_y$  по уравнению

$$x : y = \frac{w, \% A}{M_A} : \frac{w, \% B}{M_B};$$

где  $w, \%A$  и  $w, \%B$  - соответственно массовые содержания компонентов А и В в процентах, отвечающие составу химического соединения;  $M_A$  и  $M_B$  – соответственно молярные массы А и В, г/моль.

Состав химического соединения определяем по диаграмме: А – 40%; В– 60%.  $M_A=90$  г/моль,  $M_B=100$  г/моль.

$$\text{Тогда} \quad x : y = \frac{40}{90} : \frac{60}{100} = 0,44 : 0,6; \quad x : y = 2 : 3.$$

Формула химического соединения имеет вид:  $A_2B_3$ .

Линия  $T_A E_1 a E_2 T_B$  - линия ликвидус, на которой начинается кристаллизация при охлаждении системы или заканчивается плавление при нагревании системы. Выше этой линии система гомогенная, жидкая.

Линии MN и KL - линии солидус, на которых заканчивается кристаллизация расплавов при охлаждении или начинается плавление системы при ее нагревании. На линии солидус, называемой эвтектической, в равновесии находятся 3 фазы: жидкость, кристаллы А и  $A_2B_3$  (линия MN) или жидкость, кристаллы В и  $A_2B_3$  (линия KL). Ниже солидус жидкая фаза отсутствует.

Фазы в каждой зоне диаграммы указаны на рис. 3.6, кривые охлаждения расплавов, содержащих указанные количества компонентов, приведены на рис. 3.7.

Кривая 1 соответствует охлаждению расплава чистого компонента (А – 100%; В – 0%). До 1000 К плавно понижается температура расплава чистого компонента. При 1000 К начинается и заканчивается кристаллизация вещества А. В равновесии находятся 2 фазы:  $A_{ж} \Leftrightarrow A_{кр}$ .  $C = 1 + 1 - 2 = 0$ , т.е. система невариантна. Температура системы остается постоянной, пока не закончится кристаллизация. Это связано с выделением тепла при кристаллизации А, которое полностью компенсирует теплоотвод в окружающую среду. На кривой охлаждения этому процессу соответствует горизонтальный участок. Дальнейшее охлаждение твердого компонента А описывается плавной кривой.

Кривая 2 отвечает охлаждению системы, содержащей 80% А. Кристаллизация расплава 2 начинается при  $T = 850$  К ( $t.2^1$ ). Выделяются первичные кристаллы компонента А. При этом наблюдается уменьшение

скорости охлаждения, так как при кристаллизации выделяется теплота плавления. На кривой охлаждения появляется излом. Кристаллизация А продолжается до 720 К. Состав жидкой фазы в ходе кристаллизации изменяется по линии  $2^1E_1$ . При температуре эвтектики (720 К) из жидкости эвтектического состава (А – 70%; В – 30%) начинается кристаллизация эвтектики – это смесь очень мелких кристаллов А и  $A_2B_3$ , то есть происходит совместная кристаллизация компонентов А и  $A_2B_3$ . Температура остается постоянной, на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. При дальнейшем охлаждении системы понижается температура кристаллов эвтектики.

Кривая 3 отвечает охлаждению расплава эвтектического состава (А – 70%; В – 30%). До температуры эвтектики  $T_{E_1}$  (720 К) плавно понижается температура расплава. При 720 К начинается одновременная кристаллизация компонентов А и  $A_2B_3$  из расплава постоянного состава (т. $E_1$ ). Выделяются кристаллы эвтектики. Температура остается постоянной за счет выделения при кристаллизации большого количества тепла. На кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. При дальнейшем охлаждении понижается температура эвтектики.

Кривая 4 отвечает кристаллизации расплава химического соединения (А – 40%; В – 60%). При охлаждении данного расплава кристаллизация химического соединения начинается и заканчивается при температуре 850 К (т.а). Состав жидкости в ходе кристаллизации не изменяется. Температура постоянна за счет выделения тепла при кристаллизации, которое полностью компенсирует потери тепла при естественном охлаждении системы. На кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. При дальнейшем охлаждении понижается температура кристаллов  $A_2B_3$ .

Для расчета массы жидкой и твердой фазы в системе, содержащей 70% В, при температуре 700 К (т.Х) воспользуемся правилом рычага, согласно которому масса кристаллов химического соединения ( $m_{кр.}$ ) относится к массе жидкости ( $m_{ж.}$ ) так, как отрезок  $XX_1$  относится к отрезку  $XX_2$ . 
$$\frac{m_{кр.}}{m_{ж.}} = \frac{XX_1}{XX_2}.$$

Так как общая масса системы равна 100 кг, то обозначив массу кристаллов через  $x$ , получим, что масса жидкости равна  $100-x$ . Длину отрезков определим по оси составов, опустив перпендикуляры из точек

пересечения изотермы с линией ликвидус ( $t.X_1$ ) и с линией, отвечающей составу химического соединения ( $t.X_2$ ).  $XX_1 = 12$ ;  $XX_2 = 10$ .

$$\frac{x}{100-x} = \frac{12}{10}, \quad X = 54,5 \text{ кг} - \text{масса кристаллов } A_2B_3.$$

Тогда масса жидкости равна  $100 - 54,5 = 45,5 \text{ кг}$ .

Для расчета массы веществ А и В в жидкой и твердой фазе необходимо определить состав жидкой и твердой фазы в массовых процентах

Состав жидкой фазы: А – 18%; В – 82%. Содержание А в жидкой фазе определяем по уравнению

$$m_A^{\text{ж}} = \frac{m_{\text{ж}} \cdot w_A, \%}{100} = \frac{45,5 \cdot 18}{100} = 8,2 \text{ кг}.$$

Тогда масса компонента В в жидкой фазе равна

$$m_B^{\text{ж}} = \frac{m_{\text{ж}} \cdot w_B, \%}{100} = \frac{45,5 \cdot 82}{100} = 37,3 \text{ кг}.$$

Состав твердой фазы: А – 40%; В – 60%. Содержание компонента А в твердой фазе определяем по уравнению

$$m_A^{\text{тв.}} = \frac{m_{\text{тв.}} \cdot w_A, \%}{100} = \frac{54,5 \cdot 40}{100} = 21,8 \text{ кг}.$$

Тогда  $m_B^{\text{тв.}} = m_{\text{тв.}} - m_A^{\text{тв.}} = 54,5 - 21,8 = 32,7 \text{ кг}$ .

Для определения теплоты плавления вещества А воспользуемся уравнением Шредера. Так как изучаемая система кристаллизуется

неизоморфно, то уравнение имеет вид  $\Delta H_{\text{пл.А}} = \frac{R(T_{\text{пл.А}})^2 \cdot X_B^{\text{ж}}}{\Delta T_{\text{пл.}}}$ .

Для определения  $\Delta T$  задаемся произвольно расплавом, содержащим небольшую добавку второго компонента (В). Так расплав, содержащий 10%В, будет кристаллизоваться при 925 К. Тогда  $\Delta T = T_{\text{пл.А}} - T_p = 1000 - 925 = 75 \text{ К}$ .

$$X_B^{\text{ж}} = \frac{w_B, \% / M_B}{(w_B, \% / M_B) + (w_A, \% / M_A)} = \frac{10/100}{(10/100) + (90/100)} = 0,091.$$

Подставив полученные данные в уравнение Шредера, рассчитаем теплоту плавления А.

$$\Delta H_{\text{пл.А}} = \frac{8,31 \cdot 1000^2 \cdot 0,091}{75} = 10,08 \text{ кДж/моль}.$$

**Многовариантная задача для контрольных работ**



На основании данных о температуре начала кристаллизации двухкомпонентной системы А – В (табл. 3.2) постройте диаграмму фазового состояния. Определите тип полученной диаграммы. Если в системе образуется химическое соединение, то определите формулу этого соединения. Опишите фазовые переходы на основных линиях диаграммы и укажите фазовый состав в каждой зоне диаграммы.

Начертите все типы кривых охлаждения, возможных в данной системе. Укажите, каким составам на диаграмме эти кривые отвечают, и опишите их.

Определите, при какой температуре начнет отвердевать плав, содержащий «а»% компонента А (табл. 3.3). При какой температуре он отвердеет полностью? Каков состав первых выпавших кристаллов? Рассчитайте число степеней свободы в начале и в конце кристаллизации системы.

Найдите, при какой температуре начнет плавиться сплав, содержащий «в»% компонента А (табл. 3.3). При какой температуре он расплавится полностью? Каков состав первых капель плава? Рассчитайте число степеней свободы в начале и в конце плавления системы.

Рассчитайте массу компонента А и В в жидком и твердом состоянии при охлаждении 10кг плава, содержащего «с»% компонента А, до  $T_1$  (табл. 3.3). Определите число степеней свободы для этой системы.

Вычислите теплоты плавления компонентов А и В.

#### ***4. Химическая кинетика***

##### **Скорость химической реакции. Кинетическая классификация и кинетические уравнения реакций**

Скоростью химической реакции называют изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Постепенно концентрация реагирующего вещества в единицу времени уменьшается, а, следовательно, уменьшается и скорость реакции от определенной величины до нуля.

Средняя скорость химической реакции за определенный промежуток времени  $\tau_1 \div \tau_2$  равна

$$\bar{V} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (4.1)$$

где  $C_1$  - концентрация реагирующего вещества в момент времени  $\tau_1$ ;  $C_2$  - концентрация этого же вещества к моменту времени  $\tau_2$ ;  $\Delta C$  - изменение концентрации реагирующего вещества за промежуток времени  $\Delta \tau$ .

Истинную скорость реакции в данный момент времени можно рассчитать по уравнению

$$V = \pm \frac{1}{n} \cdot \frac{dC}{d\tau}, \quad (4.2)$$

где  $dC$  - бесконечно малое изменение концентрации реагирующего вещества за бесконечно малый промежуток времени  $d\tau$ .

Скорость реакции всегда считают положительной величиной. В том случае, когда скорость реакции определяют по изменению концентрации исходного вещества в единицу времени,  $(C_2 - C_1) < 0$ , правую часть уравнений (5.1) и (5.2) нужно брать со знаком минус, а в случае, когда скорость реакции определяют по изменению концентрации продукта реакции, правую часть уравнений следует брать со знаком плюс.

Скорость гомогенной реакции зависит от природы, концентрации реагирующих веществ, температуры и природы катализатора.

Температурные данные начала кристаллизации двухкомпонентных систем разного состава

Таблица 3.2.

вариант	состав	пара- метры	Зависимость температуры начала кристаллизации (Т) от содержания компонента В, вес. %										
1-3	A–Mn	B	0	5	11	15	25	30	40	51	60	80	100
	B-Si	T	1523	1473	1348	1475	1600	1553	1490	1409	1500	1623	1693
4-7	A-Mg	B	0	10	20	30	40	50	60	65	79	90	100
	B-Ca	T	923	873	791	875	943	980	1000	950	718	983	1123
8-10	A-Mg	B	0	10	20	39	45	57	65	75	85	90	100
	B-Sn	T	923	913	880	800	865	973	1025	1070	700	470	505

Составы и температуры систем для выполнения расчетов по диаграммам

Таблица 3.3.

Вариант	T <sub>1</sub> ,K	a	в	с	Вариант	T <sub>1</sub> ,K	a	в	с	Вариант	T <sub>1</sub> ,K	a	в	с
1	1625	95	45	5	4	820	70	25	90	8	750	5	35	20
2	1600	85	65	10	5	820	95	15	75	9	860	10	95	75
3	1500	80	40	15	6	830	10	85	70	10	870	15	90	90
					7	850	35	90	60					

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ определяется законом действующих масс: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакции  $aA + bB = dD + eE$ , (4.3)  
протекающей в одну стадию (для элементарных реакций), скорость в соответствии с законом действующих масс равна

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (4.4)$$

где  $C_A$  и  $C_B$  - концентрации веществ A и B в определенный момент времени, кмоль/м<sup>3</sup>; a и b - стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; k - константа скорости реакции.

Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и численно равна скорости реакции при условии, что концентрации реагентов или произведение их концентраций  $C_A \cdot C_B$  равно единице. При постоянной температуре константа скорости реакции – постоянная величина и может характеризовать реакцию, а скорость реакции за определенный промежуток времени изменяется и в качестве характеристики реакции не пригодна.

В уравнение закона действующих масс входят все вещества, концентрации которых изменяются в ходе реакции. Если вещество твердое, находится в избытке или является растворителем, то его концентрация практически не меняется в ходе реакции.

В общем случае скорость реакции (5.3) равна

$$V = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n, \quad (4.5)$$

то есть показатели степеней при концентрациях не равны стехиометрическим коэффициентам вследствие того, что реакции с числом реагирующих частиц больше трех протекает в несколько стадий. В этом случае скорость реакции определяется самой медленной стадией.

Различают порядок и молекулярность реакции. Молекулярность реакции определяется числом молекул, принимающих участие в элементарном акте химического превращения. Как правило, под молекулярностью понимают число частиц, взаимодействующих в

лимитирующей стадии, то есть в стадии, определяющей скорость реакции. Вероятность столкновения более двух реагирующих молекул неимоверно мала, поэтому тримолекулярные реакции встречаются редко. Реакции большей молекулярности практически не встречаются. Большинство реакций – это сложные реакции, которые состоят из одно- или двумолекулярных реакций, протекающих последовательно или параллельно.

Порядок реакции определяется суммой показателей степеней при концентрациях в уравнении закона действующих масс (5.4). По этому признаку реакции делятся на реакции первого, второго и третьего порядка. Для реакции (5.3) порядок реакции равен  $(a + b)$ .

Для простых (элементарных) химических реакций, которые протекают в соответствии с законом действующих масс, молекулярность и порядок реакции совпадают. Если одно из реагирующих веществ (например В) находится в большом избытке, то его концентрация во времени практически не изменяется и в уравнении (5.4) можно принять  $C_B = \text{const}$ . В этом случае скорость реакции практически зависит только от концентрации вещества А.

$$V = k \cdot C_A^a, \quad (4.6)$$

Порядок реакции  $n = a$ , а молекулярность равна  $(a + b)$ .

Не совпадают порядок и молекулярность также для гетерогенных, каталитических и других сложных реакций.

Порядок реакции может быть целым, дробным и нулевым.

Порядок реакции можно определить методом расчета скорости реакции. В этом методе в соответствующие кинетические уравнения реакции первого, второго и третьего порядков (табл. 5.1) подставляют экспериментальные данные для различных концентраций реагирующих веществ. Реакцию считают реакцией того порядка, для которого получены практически одинаковые значения константы скорости.

Порядок реакции можно определить так же методом расчета периода полураспада (интегральный метод Оствальда – Нойеса) по уравнению

$$n = \frac{\lg \tau_{1/2(1)} - \lg \tau_{1/2(2)}}{\lg C_{o,2} - \lg C_{o,1}} + 1, \quad (4.7)$$

где  $\tau_{1/2(1)}$  и  $\tau_{1/2(2)}$  – периоды полураспада при начальной концентрации реагирующих веществ  $C_{o,1}$  и  $C_{o,2}$ .

Дифференциальный метод Вант – Гоффа позволяет определить не только целые, но и дробные порядки. По этому методу

$$n = \frac{\lg V_1 - \lg V_2}{\lg C_{o,1} - \lg C_{o,2}}, \quad (4.8)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  - скорости реакции при концентрации исходного вещества  $C_{o,1}$  и  $C_{o,2}$ .

Применяя закон действующих масс для реакций различного порядка, выводят кинетические уравнения (табл. 5.1), которые позволяют определить константу скорости реакции, концентрацию веществ в определенный момент времени, время, необходимое для протекания реакции на определенную глубину.

### **Зависимость скорости химической реакции от температуры.**

#### **Энергия активации.**

При повышении температуры скорость и константа скорости реакции возрастает.

Согласно правила Вант – Гоффа повышение температуры на 10 К увеличивает скорость гомогенной реакции приблизительно в  $2 \div 4$  раза.

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma; \quad \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (4.9)$$

где  $\gamma$  - температурный (декадный) коэффициент скорости реакции.

Правило Вант – Гоффа действительно при относительно низких температурах. Более точно и для различных температур зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса, согласно которому логарифм константы скорости является линейной функцией обратного значения температуры.

$$k = B^1 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad \ln k = B - \frac{E}{RT}, \quad (4.10)$$

где  $B^1$  - постоянная, которая зависит от природы системы и не зависит от температуры;  $E$  - энергия активации реакции, Дж/моль;  $R$  - универсальная постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К.

Таблица 4.1

## Кинетические уравнения необратимых реакций различных порядков

№ п/п	Порядок реакции	Ед. измерения константы скорости	Период полураспада	Кинетические уравнения	Координаты прямолинейной графической зависимости
1.	Нулевой, $V = k$	кмоль/м <sup>3</sup> · с	$\tau_{1/2} = \frac{C_o}{2 \cdot k}$	$k = \frac{C_o - C}{\tau}$	$C = f(\tau)$
2.	Первый, $V = k \cdot C$	с <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_o}{C_o - C_x}$	$\ln C = f(\tau)$
3.	Второй, $C_{o,A} = C_{o,B}$ , $V = k \cdot C^2$ ; $C_{o,A} \neq C_{o,B}$ , $V = k \cdot C_A \cdot C_B$	м <sup>3</sup> / кмоль · с	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_o}$	$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} \right) = \frac{C_x}{\tau \cdot C_o \cdot (C_o - C_x)}$ ;  $k = \frac{2,3}{\tau \cdot (C_{o,A} - C_{o,B})} \lg \frac{(C_{o,A} - C_x) \cdot C_{o,B}}{(C_{o,B} - C_x) \cdot C_{o,A}}$	$\frac{1}{C} = f(\tau)$
4.	Третий, $V = k \cdot C^3$	м <sup>6</sup> / кмоль <sup>2</sup> · с	$\tau_{1/2} = \frac{3}{2 \cdot k \cdot C_o^2}$	$k = \frac{1}{2 \cdot \tau} \cdot \left( \frac{1}{(C_o - C_x)^2} - \frac{1}{C_o^2} \right) = \frac{1}{2 \cdot \tau} \left( \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_o^2} \right)$	$\frac{1}{C^2} = f(\tau)$

$C_o$  - начальная концентрация вещества, кмоль/м<sup>3</sup>;  $C$  - концентрация к моменту времени  $\tau$ , кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_x$  - уменьшение концентрации вещества к моменту времени  $\tau$ , кмоль/м<sup>3</sup>;  $\tau_{1/2}$  - период полураспада, т.е. время, необходимое для того, чтобы прореагировала половина исходного вещества, с, мин, ч.

Энергия активации – это избыток энергии по сравнению со средней энергией исходных веществ, который необходим, чтобы столкнувшиеся молекулы вступили в реакцию.

Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ и не зависит от концентрации и температуры.

Если уравнение (5.10) взять для двух температур  $T_1$  и  $T_2$ , математически обработать, получим уравнение

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E \cdot (T_2 - T_1)}{2,303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}, \quad (4.11)$$

которое позволяет вычислить энергию активации.

$$E = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}. \quad (4.12)$$

В акте химического превращения принимают участие только активные молекулы, которые в момент столкновения имеют определенный избыток энергии, соответствующей энергии активации ( $E$ ). Число активных молекул равно

$$N^* = N \cdot e^{\frac{E}{RT}}, \quad (4.13)$$

где  $N^*$  - число активных молекул;  $N$  - общее число молекул в системе.

## **Кинетика сложных химических реакций**

### ***Обратимые реакции***

Обратимые (двухсторонние) реакции – это реакции, которые протекают одновременно в двух противоположных направлениях.

Общая скорость обратимой реакции определяется как разница между скоростями прямой и обратной реакции.

$$V_{\text{об.}} = V_1 - V_2, \quad (4.14)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  - соответственно скорости прямой и обратной реакции.

Прямая и обратная реакции подчиняются закону действующих масс.

Константы скорости прямой реакции ( $k_1$ ) и обратной реакции ( $k_2$ ) связаны с константой равновесия уравнением

$$k_{\text{равн.}} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (4.15)$$

Для обратимой реакции первого порядка типа  $A \rightleftharpoons B$  кинетическое уравнение в интегральной форме имеет вид



$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{L}{L - C_x}, \quad (4.16)$$

где

$$L = \frac{k_1 \cdot C_{o,A} - k_2 \cdot C_{o,B}}{k_1 + k_2} \quad \text{или} \quad L = \frac{k_{\text{равн}} \cdot C_{o,A} - C_{o,B}}{k_{\text{равн}} + 1}, \quad (4.17)$$

$C_{o,A}$  и  $C_{o,B}$  - соответственно начальная концентрация вещества А и В, кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_x$  - количество вещества А, которое прореагировало за время  $\tau$ , кмоль/м<sup>3</sup>.

### ***Параллельные реакции***

Параллельные реакции – это реакции, в которых исходные вещества (вещество) одновременно реагируют в нескольких направлениях с образованием разных продуктов.

Общая скорость параллельной реакции определяется как сумма скоростей отдельных стадий

$$V_{\text{пар.}} = \sum V_i. \quad (4.18)$$

Кинетическое уравнение в интегральной форме параллельной необратимой реакции первого порядка имеет вид

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{o,A}}{C_{o,A} - C_x}. \quad (4.19)$$

Для параллельной необратимой реакции второго порядка кинетическое уравнение имеет вид

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau(C_{o,A} - C_{o,B})} \ln \frac{C_{o,B}(C_{o,A} - C_x)}{C_{o,A}(C_{o,B} - C_x)}. \quad (4.20)$$

### ***Последовательные реакции***

Последовательные реакции – это реакции, которые протекают с образованием промежуточного вещества в процессе получения продуктов реакции. Общая скорость последовательной реакции определяется скоростью самой медленной стадии

$$V_{\text{посл.}} = V_{\text{медл.}}. \quad (4.21)$$

Интегральная форма кинетического уравнения необратимой последовательной реакции первого порядка имеет вид

$$C_X - C_Y = C_{o,A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}), \quad (4.22)$$

где

$$C_Y = C_{o,A} \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1\tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2\tau} \right), \quad (4.23)$$

$C_X$  - количество исходного вещества А, прореагировавшего к моменту времени  $\tau$ , кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_Y$  - количество продукта реакции, образовавшегося к моменту времени  $\tau$ , кмоль/м<sup>3</sup>.

Концентрации исходного вещества А, промежуточного В и продукта реакции D в реакции  $A \rightarrow B \rightarrow D$  на момент времени  $\tau$  можно вычислить по уравнениям

$$C_A = C_{o,A} \cdot e^{-k_1\tau}; \quad (4.24)$$

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_{o,A}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}); \quad (4.25)$$

$$C_D = C_{o,A} - C_A - C_B. \quad (4.26)$$

Время образования максимального количества промежуточного вещества В ( $\tau_{\max}$ ) рассчитывают по уравнению

$$\tau_{\max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}. \quad (4.27)$$

Максимальную концентрацию промежуточного вещества В можно рассчитать по уравнению

$$\frac{C_{B,\max}}{C_{A,\max}} = \frac{k_1}{k_2}, \quad (4.28)$$

где  $C_{B,\max}$  - максимальная концентрация вещества В, образовавшегося на момент времени  $\tau_{\max}$ , кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{A,\max}$  - концентрация исходного вещества на момент времени  $\tau_{\max}$ , кмоль/м<sup>3</sup>.

### ***Гетерогенные реакции***

Гетерогенными называются реакции, которые протекают между веществами, находящимися в различных фазах. Гетерогенные реакции, также как и гомогенные, подчиняются закону действующих масс. Если в реакции принимают участие вещества, концентрация которых не изменяется во времени, то они не входят в уравнение закона действующих масс.

Для реакции  $aA_{\text{ТВ.}} + bB_{\text{ж. (г)}} = dD_{\text{ж. (г)}} + eE_{\text{ж. (г)}}$  закон действующих масс имеет вид

$$V = k \cdot C_B^b. \quad (4.29)$$

Влияние температуры на скорость гетерогенной реакции описывается, как и гомогенной реакции, уравнениями Вант – Гоффа и Аррениуса. Но для гетерогенных реакций температурный коэффициент скорости реакции  $\gamma = 1,2 \div 1,4$ .

Отличительной особенностью гетерогенных реакций является их многостадийность. Кроме основного процесса, который протекает на поверхности раздела фаз, обязательны стадии, обеспечивающие подвод к этой поверхности исходных веществ, их адсорбцию, а также десорбцию и отвод от неё продуктов реакции. Эти стадии протекают последовательно одна за другой. Скорость суммарного процесса определяется самой медленной стадией. Лимитирующими стадиями гетерогенной реакции являются стадии подвода вещества к поверхности раздела и отвода от неё продуктов реакции, которые осуществляются за счет процесса диффузии, а также непосредственно химическое взаимодействие веществ на твердой поверхности раздела. Скорость химического взаимодействия пропорциональна концентрации вещества в поверхностном слое. Из-за этого для гетерогенных реакций важную роль играет процесс диффузии, за счет которой происходит процесс перемещения вещества из внутреннего объема жидкости или газа к поверхности твердого вещества. Диффузия обеспечивает процесс выравнивания концентрации в поверхностном слое ( $C$ ) и концентрации компонента в объеме системы ( $C_0$ ).

В соответствии с первым законом Фика скорость диффузии можно рассчитать

$$V_d = \frac{dm}{d\tau} = -DS \frac{dC}{dx}, \quad (4.30)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $S$  - площадь поперечного сечения сосуда, в котором протекает диффузия,  $\text{см}^2$ ;  $\frac{dC}{dx}$  - градиент концентраций,  $\text{моль}/\text{см}^4$ .

Коэффициент диффузии – это скорость диффузии при  $S = 1$  и  $\frac{dC}{dx} = 1$ .

Его можно рассчитать по уравнению  $D = D_0 e^{\frac{E_d}{RT}}$ , (4.31)

где  $D_0$  - постоянная для данной системы;  $E_d$  - энергия активации процесса диффузии, Дж/моль;  $R$  - универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К;  $T$  - температура, К.

Первый закон Фика применяется для стационарной диффузии, когда  $\frac{dC}{dx} = \text{const}$ .

Константа скорости гетерогенной реакции связана с константами скоростей диффузии ( $k_d$ ) и химического взаимодействия ( $k_{x.в.}$ ) уравнением

$$\frac{1}{k_{г.р.}} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_{x.в.}}. \quad (4.31)$$

Графическая зависимость констант скорости диффузии и химического взаимодействия от температуры имеет вид (рис. 5.1).

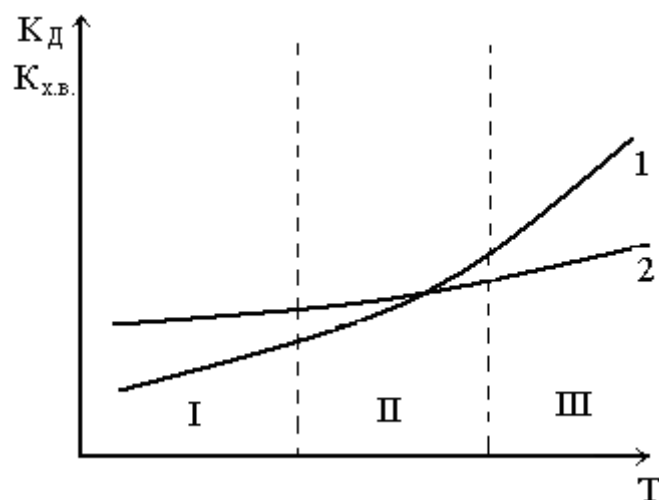


Рис. 4.1. Зависимость констант скорости химического взаимодействия (1) и диффузии (2) от температуры:  
I – кинетическая область; II – переходная область;  
III – диффузионная область.

### ***Каталитические реакции***

Катализ – это изменение скорости реакции, которое происходит под действием веществ, называемых катализаторами. Катализатор, принимая участие в процессе, существенно изменяет его скорость, но сам к концу

реакции остается химически неизменным и не входит в состав продуктов реакции. Он влияет на протекание элементарных химических актов, в результате которых образуются неустойчивые промежуточные химические соединения. Это приводит к изменению механизма протекания реакции.

Реакция идет другим путем. Благодаря этому уменьшается энергия активации и возрастает скорость реакции. Вследствие распада промежуточных соединений происходит регенерация катализатора. Катализаторы ускоряют только термодинамически возможные реакции. Присутствие катализатора не изменяет состояния равновесия, а только изменяет скорость, с которой наступает это состояние. Константа равновесия и выход продуктов остаются неизменными. Катализаторы в равной степени ускоряют как прямую, так и обратную реакции. Они – специфичны, то есть ускоряют особенно интенсивно только какую – либо одну реакцию или группу реакций определенного типа.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе, при гетерогенном – в разных фазах.

Кинетику каталитических реакций можно рассматривать как последовательный процесс, который протекает по следующим стадиям.



где A и B - реагирующие вещества; K - катализатор;  $ABK^*$  - активный комплекс – неустойчивое промежуточное соединение; AB - продукт реакции.

Скорость реакции каталитического процесса определяется скоростью распада активного комплекса на продукты реакции и катализатор, а константа скорости распада активного комплекса на продукты реакции и катализатор ( $k_3$ ) значительно меньше константы скорости обратной реакции распада активного комплекса на исходные вещества и катализатор ( $k_2$ ).

В соответствии с законом действующих масс

$$V_{\Sigma} = k_3 \cdot C_{ABK^*}, \quad (4.33)$$

где  $C_{ABK^*}$  - концентрация активного комплекса, которая равна

$$C_{ABK^*} = \frac{k_1 \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B} \cdot C_{o,K}}{k_1 \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B} + k_2}. \quad (4.34)$$

Скорость каталитической реакции рассчитывается по уравнению

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_3 \cdot C_{ABK^*} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B}}{k_1 \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B} + k_2} \cdot C_{o,K}, \quad (4.35)$$

где  $C_{o,A}$ ,  $C_{o,B}$  и  $C_{o,K}$  - соответственно начальные концентрации исходных веществ  $A$ ,  $B$  и катализатора, кмоль/м<sup>3</sup>.

Скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора.

Энергию активации каталитической реакции ( $E_K$ ) можно рассчитать с помощью уравнения Аррениуса

$$\lg k = B - \frac{E_K}{2,3RT}. \quad (4.36)$$

Зависимость энергии активации от концентрации катализатора описывается уравнением

$$E_K = E - \alpha \cdot C_K. \quad (4.37)$$

где  $\alpha$  - снижение энергии активации, отнесенное к единице концентрации катализатора.

Подставив уравнение (5.37) в уравнение Аррениуса, получим уравнение для расчета константы скорости каталитической реакции в зависимости от концентрации катализатора

$$\lg k = B^1 - \frac{\alpha \cdot C_K}{2,3RT}, \quad (4.38)$$

где  $B^1$  - новая константа.

Механизм протекания гетерогенных каталитических реакций аналогичен обычным гетерогенным реакциям. Поскольку каталитическое превращение протекает на поверхности катализатора, то его скорость пропорциональна суммарной поверхности твердого тела. Чем сильнее развита поверхность катализатора, тем эффективнее его действие.

В отличие от гомогенных каталитических реакций, скорость гетерогенного каталитического процесса зависит не от объёмной, а от поверхностной концентрации реагентов. При гетерогенном катализе, который протекает при высоких температурах, может меняться физическое состояние катализатора. Кроме того, свойства твердых катализаторов могут ухудшаться из-за «отравления» их поверхности вследствие адсорбции посторонних веществ или в результате протекания побочных реакций.

### Решение типовых задач

Задача 1. Определите порядок реакции при 298 К, если при начальных концентрациях вещества 0,05; 0,1 и 0,2 кмоль/м<sup>3</sup> получены следующие результаты периодов полураспада: 83,3; 20,8 и 5,2 часа.

Решение. Сразу следует отметить, что данная реакция не является реакцией первого порядка, поскольку период полураспада зависит от концентрации реагирующего вещества. Порядок реакции определим интегральным методом Оствальда – Нойеса .

$$n = \frac{\lg \tau_{1/2(1)} - \lg \tau_{1/2(2)}}{\lg C_{o,2} - \lg C_{o,1}} + 1 = \frac{\lg 83,3 - \lg 20,8}{\lg 0,10 - \lg 0,05} + 1 = 3.$$

Определим порядок реакции также методом расчета константы скорости реакции. Для реакции второго порядка  $k = \frac{1}{\tau_{1/2} \cdot C_o}$ .

$$k_1 = \frac{1}{83,3 \cdot 0,05} = 0,24; \quad k_2 = \frac{1}{20,8 \cdot 0,10} = 0,48; \quad k = \frac{1}{5,2 \cdot 0,20} = 0,96.$$

Так как  $k_1 \neq k_2 \neq k_3$ , то эта реакция не является реакцией второго порядка.

$$\text{Для реакции третьего порядка } k = \frac{3}{2 \cdot \tau_{1/2} \cdot C_o^2}.$$

$$k = \frac{3}{2 \cdot 83,3 \cdot (0,05)^2} = 7,20; \quad k = \frac{3}{2 \cdot 20,8 \cdot (0,1)^2} = 7,21; \quad k = \frac{3}{2 \cdot 5,2 \cdot (0,2)^2} = 7,21.$$

Поскольку получены практически одинаковые значения константы скорости во втором случае, то можно считать, что предложенная реакция является реакцией третьего порядка.

Задача 2. Начальные концентрации веществ А и В в реакции второго порядка  $A + B = D + F$  составляют  $C_{o,A} = C_{o,B} = 0,2$  кмоль/м<sup>3</sup>. За 10 мин прореагировало 30% вещества А. Рассчитайте начальную скорость реакции и скорость реакции через 10 мин после начала реакции.

Решение. Скорость реакции второго порядка в соответствии с законом действующих масс равна  $V = k \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B}$ .

Константу скорости реакции второго порядка для случая, когда начальные концентрации исходных веществ равны, вычислим по уравнению

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{C_x}{\tau \cdot C_0 \cdot (C_0 - C_x)},$$

где  $C_0$  - начальная концентрация реагирующих веществ;  $C_x$  - количество вещества А, прореагировавшего за время  $\tau$  (30% или 0,06 кмоль/м<sup>3</sup>).

Подставим в уравнение числовые значения и получим

$$k = \frac{0,06}{10 \cdot 0,2 \cdot (0,2 - 0,06)} = 0,214 \text{ м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{мин},$$

$$V_{\text{нач.}} = 0,214 \cdot 0,2^2 = 8,56 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} / \text{м}^3 \cdot \text{мин}.$$

Через 10 мин концентрация веществ стала равной  $0,2 - 0,06 = 0,14$  кмоль/м<sup>3</sup>.

Тогда  $V_{10\text{мин.}} = 0,214 \cdot 0,14^2 = 4,19 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} / \text{м}^3 \cdot \text{мин}.$

Задача 3. Константа скорости реакции  $A + B = D + F$  при 300 К равна 0,052 кмоль/м<sup>3</sup> · с. Вычислите, сколько процентов вещества А прореагирует за 60 с, если начальные концентрации веществ А и В составляют 0,10 и 0,09 кмоль/м<sup>3</sup> соответственно.

Решение. Для реакции второго порядка, когда концентрации исходных веществ не равны, кинетическое уравнение имеет вид

$$k = \frac{2,3}{\tau \cdot (C_{0,A} - C_{0,B})} \lg \frac{(C_{0,A} - C_x) \cdot C_{0,B}}{(C_{0,B} - C_x) \cdot C_{0,A}}.$$

Подставим в уравнение числовые значения

$$0,052 = \frac{2,3}{60 \cdot (0,1 - 0,09)} \lg \frac{(0,1 - C_x) \cdot 0,09}{(0,09 - C_x) \cdot 0,1}.$$

Решив это уравнение относительно  $C_x$ , получим  $C_x = 0,02$  кмоль/м<sup>3</sup>.

Таким образом, за 1 минуту прореагировало 0,02 кмоль/м<sup>3</sup> или 20%.

Задача 4. Константа скорости реакции второго порядка при 320 К равна  $1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup> / кмоль · с. Вычислите начальную скорость реакции при 340 К, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3, а начальные концентрации реагирующих веществ равны и составляют 0,1 кмоль/м<sup>3</sup>.

Решение. Начальная скорость реакции второго порядка согласно закона действующих масс равна  $V = k \cdot C_0^2$ .



Константу скорости реакции при 340 К ( $k_{340}$ ) вычислим по правилу Вант – Гоффа

$$\frac{k_{340}}{k_{320}} = \gamma^{\frac{340-320}{10}}; \quad \frac{k_{340}}{1 \cdot 10^{-4}} = 3^2 = 9; \quad k_{340} = 9 \cdot 10^{-4}.$$

Скорость реакции при 340 К

$$V_{340} = 9 \cdot 10^{-4} \cdot (0,1)^2 = 9 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{с}.$$

Задача 5. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 300 до 400 К, если энергия активации составляет 100 кДж/моль?

Решение. При одинаковых концентрациях скорость реакции при повышении температуры возрастет во столько раз, во сколько увеличится константа скорости реакции. Согласно уравнения Аррениуса

$$\lg \frac{k_{400}}{k_{300}} = \frac{100 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,31} \cdot \frac{(400 - 300)}{400 \cdot 300} = 4,35;$$

$$\frac{k_{400}}{k_{300}} = 2,24 \cdot 10^4.$$

При повышении температуры от 300 до 400 К скорость реакции возрастет в  $2,24 \cdot 10^4$  раз.

***Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы***

1. Для реакции второго порядка значения констант скорости реакции при 700 и 720К равны, соответственно, 0,07 и 0,4 м<sup>3</sup>/кмоль·с. Рассчитайте энергию активации и начальную скорость реакции при 700К, если начальные концентрации реагирующих веществ одинаковы и равны 0,1 кмоль/м<sup>3</sup>.
2. Для реакции второго порядка значения констант скорости при 570 и 500К равны, соответственно,  $8,6 \cdot 10^{-2}$  и  $3,6 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/кмоль·с. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 480К.
3. Для некоторой реакции при 298К получены следующие периоды полураспада: при начальной концентрации 0,05 кмоль/м<sup>3</sup> - 83,3 часа; при 0,1 кмоль/м<sup>3</sup> - 20,8 часа; при 0,2 кмоль/м<sup>3</sup> - 5,2 часа. Определите порядок реакции.

4. Константа скорости омыления эфира едким натром (реакция второго порядка) при 298К равна 2,5, а при 290К - 3,4. Найдите, при какой температуре константа скорости данной реакции будет равна  $4,1 \text{ м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{с}$ .
5. При окислении этилового спирта бромом за 4 минуты концентрация брома изменилась в одном опыте от 0,0814 до 0,0610  $\text{кмоль/м}^3$ , а в другом – от 0,0424 до 0,0314  $\text{кмоль/м}^3$ . Пользуясь дифференциальным уравнением Вант – Гоффа, установите порядок реакции.
6. Метилвый эфир уксусной кислоты реагирует с едким натром (реакция второго порядка). Константа скорости реакции при 298 К равна 0,052  $\text{м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{с}$ . Рассчитайте время, необходимое для омыления 40% эфира, если для проведения реакции смешали равные объёмы реагирующих веществ, концентрация каждого из которых равна 0,1  $\text{кмоль/м}^3$ .
7. Константы скорости реакции второго порядка при 300 и 320 К соответственно равны  $1,83 \cdot 10^{-5}$  и  $1,67 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{с}$ . Вычислите начальную скорость данной реакции при 340 К, если начальные концентрации обоих веществ одинаковы и равны 0,05  $\text{кмоль/м}^3$ .
8. 2кг тростникового сахара гидролизуеться в большом избытке воды на глюкозу и фруктозу по уравнению
- $$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6.$$
- Константа скорости реакции при 298К равна  $8,33 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Определите порядок реакции и рассчитать количество сахара, которое инвертируется в течение 3 часов.
9. Энергия активации реакции равна 125 кДж/моль. На сколько градусов необходимо повысить температуру реакционной смеси, чтобы скорость реакции возросла в 1200 раз? Начальная температура 298 К.
10. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 300 до 350 К, если энергия активации реакции равна 90 кДж/моль.

## **5. Электрохимия**

### **Растворы электролитов**

Электролиты – это вещества, диссоциирующие в растворах на ионы, или вещества, растворы которых проводят электрический ток. Электролиты относятся к проводникам II рода, которые характеризуются ионной проводимостью. Типичными представителями растворов электролитов

являются растворы солей, кислот, оснований в воде, расплавы солей и некоторые твердые соли. Распад электролитов на ионы при растворении в соответствующих растворителях называется электролитической диссоциацией. Электролиты при растворении распадаются на ионы не полностью. Доля распавшихся на ионы молекул в состоянии равновесия отвечает степени электролитической диссоциации.

Степень электролитической диссоциации ( $\alpha$ ) – это отношение числа молекул ( $v_i$ ), распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул ( $\sum v_i$ ).

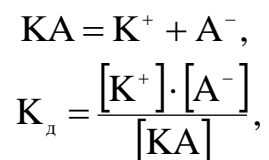
$$\alpha = \frac{v_i}{\sum v_i}. \quad (5.1)$$

Степень электролитической диссоциации вещества, растворенного в данном растворителе при данной температуре, зависит от его химической природы и концентрации.  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Если  $\alpha \cong 0$ , то вещество не является электролитом.

Электролиты по степени диссоциации делятся на сильные и слабые.

Сильные электролиты имеют  $\alpha \cong 1$ , в разбавленных водных растворах они диссоциируют нацело, то есть необратимо. К ним относятся сильные кислоты и основания, а также большая часть солей.

Слабые электролиты диссоциируют обратимо, то есть в растворах наряду с ионами есть и молекулы. Для них  $0 < \alpha \ll 1$ . К слабым электролитам относятся слабые кислоты и основания. В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Для бинарного электролита процесс диссоциации можно записать в виде уравнения



где  $K_d$  - константа диссоциации слабого электролита, зависящая только от химической природы этого электролита, величина справочная.

Константа диссоциации и степень диссоциации связаны между собой законом разведения Оствальда

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1 - \alpha}, \quad (5.2)$$

где  $C_M$  - молярная концентрация слабого электролита, моль/л.

Для сильно разбавленных растворов слабых электролитов

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}}. \quad (5.3)$$

Растворы сильных электролитов даже при очень большом разбавлении представляют собой не идеальные, а реальные растворы, где каждый ион взаимодействует со всеми окружающими его ионами. Наличие ион – ионного и ион – дипольного взаимодействия частиц раствора вызывает отклонения в свойствах сильных электролитов от свойств идеальных растворов. Для учета отклонений свойств сильных электролитов от свойств идеальных растворов вводится понятие активности.

Активность ( $a$ ) – это функция концентрации, давления и температуры, подстановка которой в термодинамические уравнения, действительные для идеальных растворов, делает их применимыми для реальных растворов. Активность связана с концентрацией через коэффициент активности, причем концентрация может быть моляльной, молярной или выражаться в мольных долях.

$$a_i = C_i \cdot \gamma_i. \quad (5.4)$$

Активность электролита определяется уравнением

$$a_i = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}, \quad (5.5)$$

где  $a_+$  и  $a_-$  - соответственно активности катиона и аниона,  $v_+$  и  $v_-$  - соответственно число катионов и анионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

$$a_+ = \gamma_+ \cdot m_+; \quad a_- = \gamma_- \cdot m_-, \quad (5.6)$$

где  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  - соответственно коэффициенты активности катиона и аниона;  $m_+$  и  $m_-$  - моляльная концентрация катионов и анионов.

$$m_+ = v^+ \cdot m_i; \quad m_- = v^- \cdot m_i, \quad (5.7)$$

где  $m_i$  - моляльная концентрация электролита, моль/кгH<sub>2</sub>O.

На практике при выполнении расчетов часто пользуются значениями средней геометрической активности

$$a_{\pm} = \sqrt[v]{a_{+}^{v_{+}} \cdot a_{-}^{v_{-}}}, \quad (5.8)$$

где  $v = v_{+} + v_{-}$ .

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}, \quad (5.9)$$

где  $m_{\pm}$  - средняя ионная моляльность, которая рассчитывается по уравнениям

$$m_{\pm} = \sqrt[v]{m_{+}^{v_{+}} \cdot m_{-}^{v_{-}}} \quad \text{или} \quad m_{\pm} = m_i \cdot \sqrt[v]{v_{+}^{v_{+}} \cdot v_{-}^{v_{-}}}; \quad (5.10)$$

$\gamma_{\pm}$  - средний ионный коэффициент активности, который рассчитывается по уравнению

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[v]{\gamma_{+}^{v_{+}} \cdot \gamma_{-}^{v_{-}}}. \quad (5.11)$$

Для очень разбавленных растворов  $\gamma_{\pm}$  можно рассчитать по уравнению I – го приближения теории Дебая - Гюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot Z_{+} \cdot Z_{-} \cdot \sqrt{I}, \quad (5.12)$$

где  $Z_{+}$  и  $Z_{-}$  - заряды катиона и аниона;  $I$  – ионная сила раствора.

$$I = \frac{1}{2} \sum (m_i \cdot Z_i^2). \quad (5.13)$$

Уравнение справедливо для разбавленных растворов, ионная сила которых равна или меньше 0,01.

Если ионная сила раствора лежит в интервале  $0,5 > I > 0,01$ , то для расчета  $\gamma_{\pm}$  используют уравнение II – го приближения теории Дебая – Гюккеля.

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,509 \cdot Z_{+} \cdot Z_{-} \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \sqrt{I}}, \quad (5.14)$$

где  $B$  – коэффициент, зависящий от температуры, равный при 298 К  $0,33 \cdot 10^8$ ;  $a$  – собственный размер иона. Для водных растворов  $B \cdot a = 1$ .

### ***Электрическая проводимость растворов электролитов***

Причиной электрической проводимости растворов электролитов является наличие градиента электрического поля  $\frac{d\varphi}{dx}$ , благодаря которому движение ионов становится направленным. Для характеристики проводимости растворов электролитов используют удельную ( $\chi$ ) и эквивалентную ( $\lambda$ ) электропроводности.

Удельная электрическая проводимость – это величина, обратная удельному сопротивлению ( $\rho$ ).

$$\chi = \frac{1}{\rho}, (\text{См} \cdot \text{м}^{-1}). \quad (5.15)$$

Удельная электрическая проводимость характеризует проводимость раствора, заключенного между двумя параллельными электродами площадью  $1 \text{ м}^2$  каждый, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Эквивалентная электрическая проводимость – это проводимость раствора, содержащего 1 кмоль-экв растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, которые расположены на расстоянии 1 м друг от друга.

$$\lambda = \frac{\chi}{C}, (\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль-экв}), \quad (5.16)$$

где  $C$  – нормальная концентрация раствора, кмоль –экв/ $\text{м}^3$ .

Для слабых электролитов

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda^{\circ}, \quad (5.17)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации;  $\lambda^{\circ}$  – эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разведении,  $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль-экв}$ , величина справочная.

Для сильных электролитов эквивалентная электрическая проводимость определяется по уравнению Кольрауша

$$\lambda = \lambda^{\circ} - a\sqrt{C}, \quad (5.18)$$

где  $a$  – постоянная, зависящая от природы электролита и температуры;  $C$  – нормальная концентрация кмоль-экв/ $\text{м}^3$ .

Эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении складывается из проводимости, обусловленной движением катионов и анионов.

$$\lambda^{\circ} = \lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ}, \quad (5.19)$$

где  $\lambda_{+}^{\circ}$  и  $\lambda_{-}^{\circ}$  – соответственно предельные подвижности катиона и аниона,  $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль-экв}$ .

Этот закон получил название закона независимости движения ионов в разбавленных растворах (закон Кольрауша).

Для сильных электролитов

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-, \quad (5.20)$$

где  $\lambda_+$  и  $\lambda_-$  – соответственно подвижности катиона и аниона,  $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль} \cdot \text{эКВ}$ .

Подвижности ионов можно рассчитать по уравнениям

$$\lambda_+ = F \cdot v_+; \quad \lambda_- = F \cdot v_-, \quad (5.21)$$

где  $v_+$  и  $v_-$  – соответственно абсолютные скорости движения катионов и анионов в растворе,  $\text{м}^2 / \text{с} \cdot \text{В}$ ;  $F$  – число Фарадея,  $F = 96493 \text{ Кл/моль}$ .

Абсолютная скорость – это скорость движения иона, которую он имеет, двигаясь в электрическом поле с падением потенциала 1 В на 1 м.

Доля электричества, переносимого катионами и анионами, называется числом переноса ( $t$ ).

Число переноса катиона

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (5.22)$$

Число переноса аниона

$$t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (5.23)$$

Очевидно, что

$$t_+ + t_- = 1. \quad (5.24)$$

### ***Электродные потенциалы***

Электродный потенциал – это электродвижущая сила (эдс) гальванического элемента, состоящего из нормального водородного электрода, потенциал которого принимается за ноль, и электрода, потенциал которого измеряется.

Величина электродного потенциала зависит от природы металла, структуры его кристаллической решетки, природы и состава электролита, температуры и других факторов.

Зависимость величины электродного потенциала от концентрации (активности) вещества, участвующего в электрохимической реакции, определяется уравнением Нернста.

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок.}}}{a_{\text{восст.}}}, \quad (5.25)$$

где  $\varphi^\circ$  - стандартный электродный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, ( $R = 8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ ); n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции; F – число Фарадея; T – температура, К;  $a_{\text{ок.}}$  и  $a_{\text{восст.}}$  - соответственно активности окисленной и восстановленной формы вещества.

Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных пар представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 298 К

Электрод	Реакция	$\varphi^\circ$ , В
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	- 0,403
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}$	- 0,277
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	- 0,250
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$	- 0,136
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	- 0,126
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	+ 0,337
$\text{Ag}^+ / \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	+ 0,799

Для электродов, обратимых по катиону, уравнение Нернста при 298 К можно записать

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{кат.}}, \quad (5.26)$$

где  $a_{\text{кат.}}$  - активность катиона в растворе.

Для электродов, обратимых по аниону, уравнение Нернста имеет вид

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{ан.}}, \quad (5.27)$$

где  $a_{\text{ан.}}$  - активность аниона в растворе.

Для разбавленных растворов электролитов в уравнении Нернста можно использовать вместо активности молярную концентрацию ионов.

### ***Гальванические элементы***

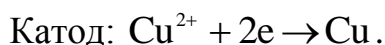
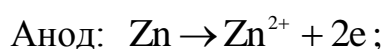
Гальваническим элементом называют электрохимическую систему, в которой за счет протекания химической реакции совершается электрическая работа. Он состоит из двух электродов, соединенных между собой



металлическим контактам и погруженных в общий электролит или электролиты, контактирующие между собой.

В любом гальваническом элементе на отрицательном электроде (аноде) происходит процесс окисления, сопровождающийся отдачей электронов, на положительном электроде (катоде) – процесс восстановления ионов, связанный с присоединением электронов.

В элементе Даниэля – Якоби, который можно представить схемой  $\ominus \text{Zn} / \text{ZnSO}_4 // \text{CuSO}_4 / \text{Cu} \oplus$ , анодом является цинковый электрод ( $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763\text{В}$ ), а медный электрод ( $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,336\text{В}$ ) служит катодом. На электродах протекают следующие процессы



Электроны по внешнему проводнику переходят от анода (Zn) к катоду (Cu).

Электрической характеристикой гальванического элемента является электродвижущая сила (E), равная алгебраической сумме электродных потенциалов ( $\varphi_{\text{к}}, \varphi_{\text{а}}$ ), контактного ( $\varphi_{\text{конт.}}$ ) и диффузионного ( $\varphi_{\text{д.}}$ ) потенциалов, возникающих на границе раздела фаз, входящих в состав элемента.

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} + \varphi_{\text{конт.}} + \varphi_{\text{д.}} \quad (5.28)$$

Рассчитать электродвижущую силу гальванических элементов можно по разности электродных потенциалов его полуэлементов при условии, что величиной контактного и диффузионного потенциалов можно пренебречь.

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}. \quad (5.29)$$

Гальванические элементы делятся на 2 группы: концентрационные и химические.

Различают концентрационные элементы с переносом и без переноса.

Концентрационные элементы с переносом – это гальванические элементы, состоящие из 2х одинаковых электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита разной концентрации.

Э.д.с. такого элемента рассчитывается по уравнению

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad E^{\circ} = 0, \quad (5.30)$$

где  $E^\circ$  - стандартная электродвижущая сила элемента,  $a_1$  и  $a_2$  – активности электролитов, причем  $a_2 > a_1$ .

Концентрационные элементы без переноса – это элементы, состоящие из двух электродов, одинаковых по своей природе, но отличающихся по количественному составу, погруженных в один и тот же электролит.

Электродвижущую силу элемента рассчитывают по уравнению

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (5.31)$$

причем  $a_1 > a_2$ .

Химические элементы делятся на простые и сложные.

В простых химических элементах один из электродов обратим по катиону, другой - по аниону.

Электродвижущая сила рассчитывается по уравнению

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_i. \quad (5.32)$$

В сложных химических элементах оба электрода обратимы по катиону.

Э.д.с. такого элемента рассчитывается по уравнению

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (5.33)$$

## 6.5. Термодинамика гальванических элементов

Электрическая энергия, вырабатываемая элементом, работающим обратимо, равна полезной работе процесса, протекающего в этом элементе, который рассматривается как термодинамическая система.

При  $P, T = \text{const}$

$$W^1 = -\Delta G = nFE, \quad (5.34)$$

где  $W^1$  – полезная работа элемента, Дж;  $\Delta G$  – изменение свободной энергии, Дж;  $n$  – число электронов, принимающих участие в электродном процессе;  $F$  – число Фарадея, Кл /моль;  $E$  – электродвижущая сила гальванического элемента, В.

Отсюда 
$$\Delta G = -nFE. \quad (5.35)$$

Производная  $\Delta G$  по температуре

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (5.36)$$

Из термодинамики известно, что

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S. \quad (5.37)$$

Тогда изменение энтропии  $\Delta S$  будет равно

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \quad (5.38)$$

где  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$  - истинный температурный коэффициент электродвижущей силы элемента, работающего при постоянном давлении.

Подставив в уравнение Гиббса – Гельмгольца значения  $\Delta S$  и  $\Delta G$ , получим

$$\Delta H_T = -nFE + TnF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \quad (5.39)$$

Изобарно – изотермический потенциал связан с константой равновесия реакции, протекающей в элементе

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T}{RT} = \frac{nFE^\circ}{RT}, \quad (5.40)$$

где  $E^\circ$  - стандартная электродвижущая сила элемента.

### ***Решение типовых задач***

Задача 1. Степень диссоциации гидроксида аммония в 0,1 М растворе при 18°С равна 1,3%. Определите константу диссоциации электролита.

Решение. Гидроксид аммония – слабый электролит. Константу диссоциации электролита рассчитаем по закону разведения Оствальда

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1 - \alpha} = \frac{0,013^2 \cdot 0,1}{1 - 0,013} = 1,71 \cdot 10^{-5}.$$

Задача 2. Для 0,001m раствора  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  вычислите среднюю ионную активность электролита и активности ионов при 298 К.

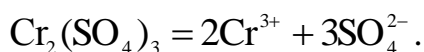
Решение. Среднюю ионную активность электролита рассчитаем по уравнению

$$a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}.$$

Среднюю ионную моляльность определим по формуле

$$m_{\pm} = \sqrt[3]{v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}}.$$

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  - сильный электролит, диссоциирует нацело по уравнению



Тогда  $v_+ = 2$ ,  $v_- = 3$ ,  $v = v_+ + v_- = 2 + 3 = 5$ .

$$m_{\pm} = \sqrt[5]{2^2 \cdot 3^3} = 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кгH}_2\text{O}.$$

Для расчета среднего коэффициента активности определяем ионную силу раствора

$$I = \frac{1}{2} (m_{\text{Cr}^{3+}} \cdot Z_{\text{Cr}^{3+}}^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2).$$

По уравнению (5.7) найдем моляльности ионов.

$$m_{\text{Cr}^{3+}} = 2 \cdot 0,001 = 0,002 \text{ моль/кгH}_2\text{O}.$$

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = 3 \cdot 0,001 = 0,003 \text{ моль/кгH}_2\text{O}.$$

Тогда 
$$I = \frac{1}{2} (0,002 \cdot 3^2 + 0,003 \cdot 2^2) = 0,015.$$

Средний коэффициент активности рассчитаем по уравнению II – го приближения Дебая – Гюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,509 \cdot Z_- \cdot Z_+ \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \sqrt{I}} = -\frac{0,509 \cdot 3 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,015}}{1 + \sqrt{0,015}} = -0,33.$$

Отсюда  $\gamma_{\pm} = 0,467$ .

Средняя ионная активность равна

$$a_{\pm} = 2,55 \cdot 10^{-3} \cdot 0,467 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кгH}_2\text{O}.$$

Активности ионов найдем по уравнению

$$a_+ = 0,002 \cdot 0,467 = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кгH}_2\text{O},$$

$$a_- = 0,003 \cdot 0,467 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кгH}_2\text{O}.$$

Задача 3. Удельное сопротивление 0,5н раствора KCL при 18°С равно 19,53 Ом · см. Подвижности ионов при бесконечном разведении соответственно равны 65,5 и 64,6 Ом<sup>-1</sup> · см<sup>2</sup> / моль – экв. Определите эквивалентную электрическую проводимость при заданном и бесконечном разведении, числа переноса катиона и аниона.

Решение. Определим удельную электрическую проводимость 0,5н раствора KCL по уравнению

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{19,53} = 5,12 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 5,12 \text{ См/м}.$$

Тогда эквивалентная электрическая проводимость 0,5н раствора KCL из уравнения будет равна

$$\lambda = \frac{\chi}{C} = \frac{5,12}{0,5} = 10,24 \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль} - \text{экв.}$$

Зная подвижности ионов, определим эквивалентную электрическую проводимость раствора при бесконечном разведении по уравнению.

$$\lambda^{\circ} = \lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ} = 65,5 + 61,6 = 127,1 \text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} - \text{экв} = 12,71 \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль} - \text{экв.}$$

Числа переноса катиона и аниона находим по уравнениям

$$t_{+} = \frac{\lambda_{+}}{\lambda_{+} + \lambda_{-}} = \frac{65,6}{127,1} = 0,515,$$

$$t_{-} = \frac{\lambda_{-}}{\lambda_{+} + \lambda_{-}} = \frac{61,6}{127,1} = 0,485.$$

Задача 4. Рассчитайте электродвижущую силу элемента  $\text{Zn}^{2+} / \text{ZnSO}_4 (a = 0,02) // \text{CuSO}_4 (a = 0,3) / \text{Cu}^{2+}$  при 298 К, полезную работу, совершаемую этим элементом, константу равновесия реакции, протекающей в элементе.  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76\text{В}$ ;  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,336\text{В}$ .

Решение. Рассчитаем электродвижущую силу элемента по уравнению

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

Стандартную э.д.с. элемента определим по формуле

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = 0,337 - (-0,76) = 1,097\text{В}.$$

Тогда 
$$E = 1,097 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,3}{0,02} = 1,13\text{В}.$$

Полезную работу элемента найдем по уравнению

$$W^1 = nFE = 2 \cdot 96493 \cdot 1,13 = 218074,2 \text{Дж.}$$

Константа равновесия реакции, протекающей в элементе, рассчитаем по формуле

$$\ln K_p = \frac{nFE^{\circ}}{RT} = \frac{2 \cdot 96493 \cdot 1,097}{8,31 \cdot 298} = 85,5,$$

$$K_p = 1,35 \cdot 10^{37}.$$

Задача 5. Электродвижущая сила элемента  $\text{Ni}^{2+} / \text{NiSO}_4 // \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2, \text{Pt}$  равна 0,309В при 298 К. Определите активность ионов никеля, если активность ионов водорода равна 1 моль-экв/л.  $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} = -0,25\text{В}$ .

Решение. Так как концентрация ионов водорода равна 1 моль-экв/л, то потенциал водородного электрода при этих условиях будет равным нулю. Тогда уравнение для расчета электродвижущей силы элемента примет вид

$$E = -\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Ni}^{2+}}.$$

Так как  $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$ , то  $n=2$ .

Тогда

$$\lg a_{\text{Ni}^{2+}} = -\frac{(E + \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ}) \cdot n}{0,059} = -\frac{(0,309 - 0,25) \cdot 2}{0,059} = -2,$$

$$a_{\text{Ni}^{2+}} = 0,01 \text{ моль-экв/л.}$$

***Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы***

1. Определите среднюю ионную активность 0,01М раствора HCl.
2. Найдите активности ионов в 0,001н. растворе CaCl<sub>2</sub>, пользуясь средним значением коэффициента активности ионов.
3. Константа диссоциации масляной кислоты C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH равна 1,5·10<sup>-5</sup>. Вычислите степень ее диссоциации в 0,1М растворе.
5. Найдите активности ионов Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> в 0,02М раствора NaCl.
6. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,01н. раствор FeCl<sub>3</sub> и 0,2н. раствор NaCl.
7. Определите концентрацию раствора HCN, если степень диссоциации кислоты равна 0,2, а K<sub>д</sub> = 7,2·10<sup>-10</sup>.
8. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,01 моля H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,02 моля MgSO<sub>4</sub> в 1000г H<sub>2</sub>O.
9. Вычислите активности ионов в 0,2М растворе MgCl<sub>2</sub>.
10. Определите среднюю ионную активность 0,03М раствора Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.