



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

УСПЕНСКАЯ
ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТА ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
КОВАЛЕВСКОГО РУСЛАНА АНАТОЛЬЕВИЧА



Содержание

Лекция 1	8
1.1. Основная задача химии.....	8
1.2. Феноменологическая термодинамика.....	8
1.3. Термодинамические свойства.....	10
1.4. Процесс. Виды процессов.....	11
Лекция 2	13
2.1. Термодинамические функции.....	13
2.2. Постулаты термодинамики.....	13
2.3. Законы термодинамики.....	15
2.4. Уравнения состояния.....	16
Лекция 3	21
3.1. Калорическое уравнение состояния.....	21
3.2. Первый закон термодинамики.....	21
3.3. Работа. Виды работы.....	21
3.4. Теплоёмкость.....	24
3.5. Зависимость теплоёмкости C_V и C_P от давления P	28
3.6. Методы измерения теплоёмкости C_P	29
Лекция 4	30
4.1. Методы оценки C_P	30
4.2. Калорическое уравнение состояния систем разного типа.....	31
4.3. Термохимия	32
4.4. Зависимость энтальпии и внутренней энергии от T, P и V	34
4.5. Экспериментальные методы определения тепловых эффектов.....	35
Лекция 5	37
5.1. Тепловая теорема Нернста.....	37
5.2. Расчет энтропии в различных процессах.....	37
5.3. Преобразование Лежандра	42

Лекция 6	44
6.1. Доказательство свойства характеристичности на примере энергии Гиббса.....	44
6.2. Доказательство того, что функция является критерием направленности процесса, на примере энергии Гельмгольца.....	47
6.3. Расчёт изменения функций Гиббса и Гельмгольца в различных процессах.....	49
6.4. Схема расчёта стандартные энергии Гиббса реакции с использованием общих химических справочников.....	53
Лекция 7	55
7.1. Зависимость энергии Гиббса от состава смеси.....	55
7.2. Парциальные мольные свойства.....	55
7.3. Уравнения Гиббса-Дюгема.....	57
7.4. Химический потенциал.....	58
7.5. Методы определения парциальных мольных свойств.....	59
7.6. Газовые законы и их использование в термодинамике растворов.....	60
Лекция 8	62
8.1. Химические потенциалы компонентов различных термодинамических систем.....	62
8.2. Вывод химических потенциалов компонентов различных термодинамических систем.....	63
8.3. Интегральные свойства раствора.....	69
8.4. Выбор уровня отсчета свойства раствора или выбор стандартного состояния в термодинамике раствора.....	71
Лекция 9	74
9.1. Выражение для расчета активности компонентов в разных системах сравнения.....	74
9.2. Конфигурационный член свободной энергии.....	77
9.3. Избыточная энергия Гиббса раствора.....	78
9.4. Функция стабильности.....	84
9.5. Термодинамическое определение идеального раствора.....	85

Лекция 10	86
10.1. Экспериментальные методы определения активности.....	88
10.2. Методы определения летучести.....	93
10.3. Построение фазовых диаграмм.....	94
10.4. Расчет фазовых равновесий.....	95
Лекция 11	97
11.1. Общий принцип построения фазовых диаграмм.....	97
11.2. Расчёт фазовой диаграммы однокомпонентной системы из частных условий равновесия.....	98
11.3. Фазовые переходы.....	102
11.4. Аналитическое описание фазовых переходов 2-го рода.....	104
11.5. Двухкомпонентные системы.....	105
11.6. Расчёт фазовой диаграммы бинарной системы эвтектического типа.....	105
Лекция 12	110
12.1. Вывод уравнения для оценки понижения температуры кристаллизации.....	112
12.2. Расчёт фазовых равновесий в бинарной системе при условии образования растворов в твёрдом и жидком состоянии.....	113
12.3. Расчёт фазовых диаграмм с конгруэнтно плавящимися соединениями.....	116
Лекция 13	119
13.1. Общее условие равновесия.....	119
13.2. Частные условия равновесия.....	122
13.3. Зависимость растворимости от давления.....	125
13.4. Химические равновесия в гомогенных системах.....	126
13.5. Уравнение изотермы химической реакции.....	128
Лекция 14	129
14.1. Химические (гомогенные) равновесия.....	129
14.2. Константы равновесия.....	131

14.3.Зависимость констант равновесия от различных факторов.....	133
14.4.Зависимость K_p (K_a) от температуры.....	133
14.5.Интегральная форма уравнения изобары химической реакции.....	134
14.6.Зависимость K_p (K_a) от давления.....	135
14.7.Алгоритм расчета равновесного состава с использованием K_p	137
Лекция 15	139
15.1.Введение в химическую кинетику.....	139
15.2.Сопоставление простых и элементарных реакций со сложными реакциями.....	140
15.3.Реакции нулевого порядка.....	142
15.4.Реакции первого порядка.....	144
15.5.Реакции второго порядка.....	146
Лекция 16	150
16.1.Методы определения порядка реакции.....	150
16.2.Рекомендации к постановке эксперимента.....	155
16.3.Кинетика сложных реакций.....	156
16.4.Обратимые реакции.....	157
16.5.Обратная задача для обратимых реакции.....	159
16.6.Параллельные реакции.....	160
16.7.Обратная задача для параллельных реакций.....	161
Лекция 17	162
17.1.Последовательные реакции.....	162
17.2.Решение задачи для конечного продукта С.....	166
17.3.Обратная задача для последовательных реакций.....	167
17.4.Приближенные методы химической кинетики.....	170
17.5.Влияние температуры на скорость химической реакции.....	171
Лекция 18	175
18.1.Методы определения энергии активации простых и элементарных реакций.....	175
18.2.Энергия активации сложных реакций.....	176

18.3. Кинетика реакций в конденсированной фазе.....	178
18.4. Кинетика гетерогенных реакций.....	181
18.5. Скорость реакции кристаллизации и растворения.....	184
18.6. Кинетика топохимических реакций.....	185
 Лекция 19	 187
19.1. Введение понятия энтропии.....	187
19.2. Формулировки II закона термодинамики.....	188
19.3. Взаимосвязь термодинамических переменных (уравнение Гиббса-Дюгема).....	191
19.4. Вывод частных условий равновесия.....	192
19.5. Химическое равновесие.....	194
 Лекция 20	 196
20.1. Гетерогенно-каталитические реакции.....	196
20.2. Линейная термодинамика неравновесных процессов.....	199

Лекция 1. Введение в химическую термодинамику.

1.1. Основная задача химии:

Две главные задачи:

- Проанализировать **продукт**, который может быть получен при смешении некоторых веществ при заданных условиях
- Проанализировать **условия**, которые требуются задать для получения нужного продукта.

Два пути решения:

- **Эмпирический** – экспериментально, опытным путём
- **Расчётно-теоретический** – прогнозирование результатов на основе накопленных теоретических знаний

Прогнозирование – построение функции, вывод математической зависимости.

Три столпа физической химии:

1. Феноменологическая термодинамика
2. Формальная кинетика
3. Статистическая физика

При усреднении по массиву информации – **статистическая термодинамика**. При усреднении по времени (ансамблю) – **теория кинетики**.

В рамках данного курса будут рассмотрены феноменологическая термодинамика и формальная кинетика

1.2. Феноменологическая термодинамика

- Цель феноменологической термодинамики – изучение причины процесса.

Определение 1.1. Химическая термодинамика – наука о равновесных состояниях, устойчивости систем и условиях осуществления процессов.

Для изучения устойчивости материалов следует обратиться к фазовым диаграммам; рассчитать химические равновесия путём вывода уравнений, описывающих свойства заданных систем.

Объекты изучения термодинамики:

Определение 1.2. Термодинамическая система – любой объект (как реально существующий, так и мыслимый) выделенный из окружения реальной или виртуальной поверхности раздела.

Определение 1.3. Окружение – всё, что не является термодинамической системой.

Типы систем:

- **Изолированные** – отсутствие обмена с окружением энергией и веществом, объём системы не изменяется.
- **Закрытые** – допускается обмен энергией и изменение объёма, запрещён обмен веществом.
- **Открытые** – полный обмен.

Все законы термодинамики формулируются строго для изолированных систем. При рассмотрении двух открытых систем их представляют как одну систему, изолированную по отношению к окружению.

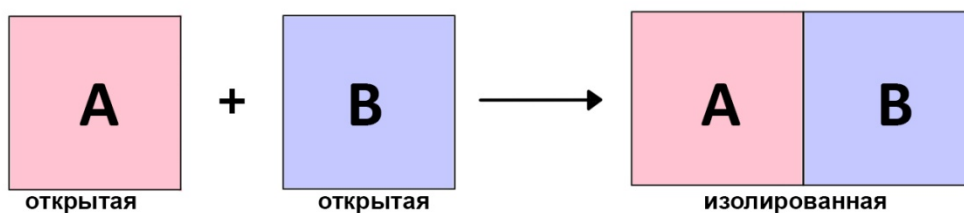


Рис.1.1. Иллюстрация того, как можно представить две открытые системы в качестве одной изолированной.

Определение 4. Термодинамические свойства системы – количественные характеристики системы. Пример: *показатель преломления*.

1.3. Термодинамические свойства

Градации термодинамических свойств:

1. Основа градации – **зависимость от количества вещества**. **Интенсивные** (не зависят от количества вещества; определяют состояние вещества; пример: *температура, давление*) и **экстенсивные** (всё, что пропорционально количеству вещества; пример: *объём, внутренняя энергия, энтропия, масса*).

- *Примечание: при делении одного экстенсивного свойства на другое экстенсивное свойство, получаем интенсивное свойство.*

2. Основа градации – **возможность измерения**. **Независимые переменные** (всё, что измеряется экспериментально) и **термодинамические функции** (рассчитывается по результатам измерений; пример: *теплоёмкость*).

3. Основа градации – **тип контакта систем с окружением** (пример: термический контакт (мера контакта – теплота); механический контакт (мера контакта – объём); диффузионный контакт (мера контакта – количество вещества)). **Внутренние** (все свойства, имеющие количественную меру; их много) и **внешние переменные**. Количество внешних переменных ограничено, так как ограничено количество типов контактов с окружением.

Определение 1.5. Составляющие вещества – любые частицы реальные или виртуальные, которые удовлетворяют условиям материального баланса и электронейтральности.

Определение 1.6. Компонент системы – минимальный набор составляющих, из которого могут быть получены все остальные.

Определение 1.7. Фаза – [из термодинамики Гиббса] состояние вещества, не зависящее от формы и размера. Состояние вещества определяется набором интенсивных параметров

Равновесные и неравновесные состояния вещества

Равновесное состояние:

- **Неустойчивое равновесие** – при бесконечно малом воздействии на систему, она выходит из равновесия и уже в него не вернётся.
- **Метастабильно состояние** – бесконечно малые воздействия возвращают систему в прежнее состояние, но существуют конечные воздействия, которые выводят её из данного состояния без возможности в него вернуться.

- **Устойчивое равновесие** – состояние глобального минимума.
- **Безразличное равновесие**

Неравновесное состояние – нельзя описать термодинамическими функциями и переменными.

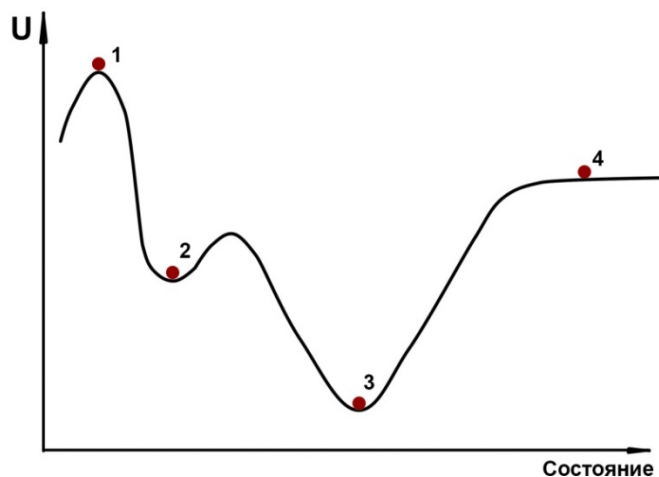


Рис.1.2. Энергетическая диаграмма различных равновесных состояний. Состояния по типам равновесия: 1 – неустойчивое; 2 – метастабильное; 3 – устойчивое; 4 – безразличное.

- *Как определить, что вещество находится в устойчивом состоянии?*

Достижение равновесия завязано на времени наблюдения за системой (срок эксплуатации; время жизни определённого состояния или системы) и точностью измеряемого свойства (чувствительность метода).

1.4.Процесс. Виды процессов.

Определение 1.8. Процесс – изменение состояния системы. Переход от одного состояния к другому (от одного набора независимых переменных к другому).

Виды процессов:

- **Самопроизвольные** – не требуется затрат энергии.
- **Вынужденные** – требуется затратить энергию.
- **Обратимые** – процессы, которые в прямом и обратном направлении протекают через одни и те же состояния и по окончании воздействия в окружении не остаётся никаких изменений.

- **Необратимые** – процессы, которые не удовлетворяют условиям, перечисленным для обратимых процессов.
- **Квазистатические** – процессы, происходящие под действием бесконечно малой разницы сил.

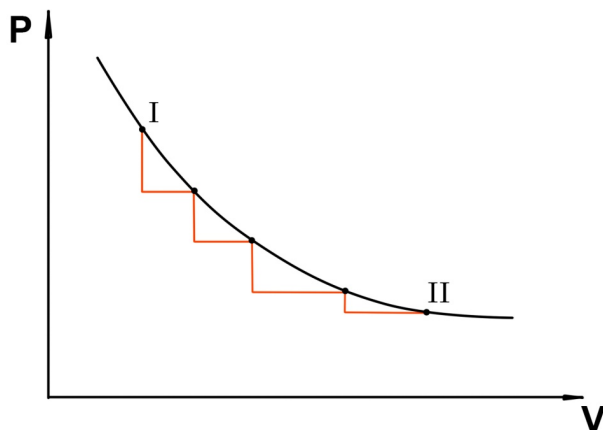


Рис.1.3. График P–V квазистатического процесса. Пример: поршень закрывает цилиндр с газом, на поршне находится песок. Здесь чёрная линия – квазистатический процесс, случай, когда песок убирают по крупинке с поршня; красная линия – не квазистатический процесс, случай, когда песок убирают большими порциями.

Лекция 2. Структура химической термодинамики.

2.1. Термодинамические функции

Определение 2.1. Функции процесса – зависят от способа реализации (пути) процесса. Пример: теплота Q , работа W .

Определение 2.2. Функции состояния – не зависят от способа осуществления процесса, только от начального и конечного состояния системы. Пример: внутренняя энергия U , энтропия S , энергия Гельмгольца F .

Математические определения функции состояния. Признаки функции состояния.

1) $\Delta z = z_{II} - z_I$, где z_I – начальное состояние, z_{II} – конечное состояние.

2) Для функции состояния бесконечно малое превращение является полным дифференциалом, т.е. $\partial Z = dZ$. Согласно признакам полного дифференциала, для функции $Z(x,y)$ выражение для полного дифференциала будет иметь вид:

$$dZ = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

Так как это полный дифференциал, должно выполняться равенство смешанных производных, то есть равенство вида:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

3) Изменение функции состояния по замкнутому контуру равно 0, т.е.:

$$\oint dZ = 0$$

2.2. Постулаты термодинамики:

Три постулата термодинамики:

- **О равновесии.** Любая термодинамическая система, на которую не оказывается воздействие, приходит к состоянию равновесия. Это состояние равновесия единственное. Изменить состояние системы можно только оказав внешнее воздействие.

- **О температуре** (нулевой закон термодинамики). Если система А находится в состоянии термического равновесия с системой В, а система С находится в термическом равновесии с системой А, значит система В и С так же находятся в состоянии термического равновесия между собой. Данное свойство называется транзитивностью температуры (транзитивность характерна не только для температуры, но только для температуры постулируется). Данным постулатом вводится эмпирическая температура. Термодинамическая температура вводится вторым законом термодинамики.

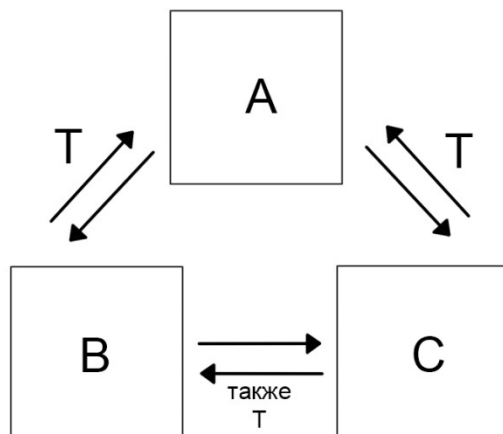


Рис.2.1. Графическое представление нулевого закона термодинамики.

- **Об аддитивности.** То есть общая сумма системы равно сумме составляющих данной системы. Иначе говоря:

$$Z = \sum_i Z_i$$

Выполняется только для систем определённого макро-размера. Для объектов галактического масштаба и микрообъектов постулат не выполняется из-за необходимости учитывать дефект массы (для объектов галактического масштаба) и размеры флуктуации (для микрообъектов).

Вывод: при равновесии все внутренние свойства системы являются однозначными функциями внешних переменных (в том числе температуры). Из этого утверждения следует существование уравнений состояния термодинамической системы. Это позволяет любое внутреннее термодинамическое свойство выразить через измеримые в опыте величины.

2.3. Законы термодинамики

Первый закон. Закон сохранения энергии. Внутренняя энергия изолированной системы постоянна. Все процессы, которые идут с нарушением закона сохранения энергии, запрещены.

Второй закон. Вводит понятие энтропии S и определяет самопроизвольность процесса.

Третий закон. Вводит естественный уровень отсчёта энтропии S , т.е. $S(0)=0$. Это даёт возможность рассчитать абсолютные значения свойства.

Какие важнейшие внутренние свойства для ответа на основной вопрос химии? Внутренняя энергия и энтропия.

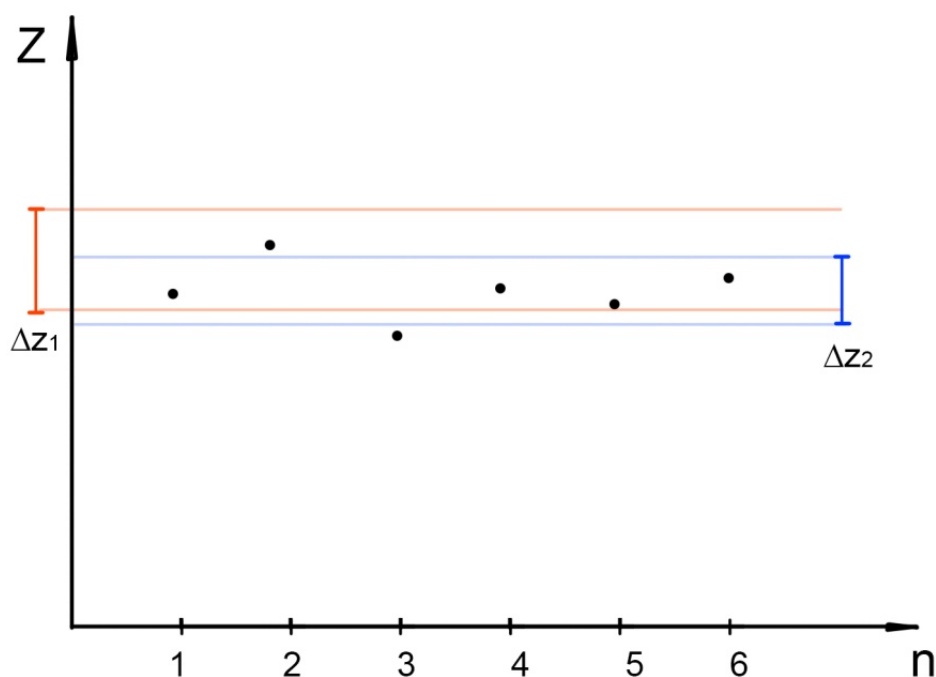


Рис.2.2. Графическое представление способа фиксирования состояния равновесия системы прибором, в котором регистрируется состояние системы.

- График $Z(n)$, где n — номер эксперимента. Здесь Δz_i — погрешность прибора; $\Delta z_1 > \Delta z_2$. Если погрешность прибора Δz_1 , то можно считать, что система с самого начала находилась в состоянии равновесия. Если погрешность прибора Δz_2 , то система пришла в состояние равновесия после 4 измерения.

2.4. Уравнения состояния:

Виды уравнений состояния:

- **Термические** – в общем виде $f(T, V, P, n) = 0$;
- **Калорические** – в общем виде $f(T, U, P, n) = 0$;

Уравнение состояния для идеального газа:

Данное уравнение подходит для газовых систем при высоких температурах, малых давлениях или для монокристаллических газов:

$$PV = nRT,$$

- где R - универсальная газовая постоянная. $R = 8,214 \text{ дж\моль}\cdot\text{К} = 1987 \text{ кал\моль}\cdot\text{К} = 0,082 \text{ л}\cdot\text{атм\моль}\cdot\text{Л}.$

Определение 2.3. Идеальный газ – система материальных точек, не имеющих размера, потенциальная энергия взаимодействия которых значительно меньше общей энергии системы.

Определение 2.4. Фактор сжимаемости – отклонение свойств реальных газов от идеальных. $z = PV_m/RT$. Для идеального газа $z = 1$. В общем виде зависит от давления. При повышении давления $z \gg 1$.

Уравнение состояния реальных газов:

Уравнение Ван-дер-Ваальса.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

где a , b - некоторые параметры, которые табулируют. Первое слагаемое учитывает размер частиц, а второе - конечную сжимаемость.

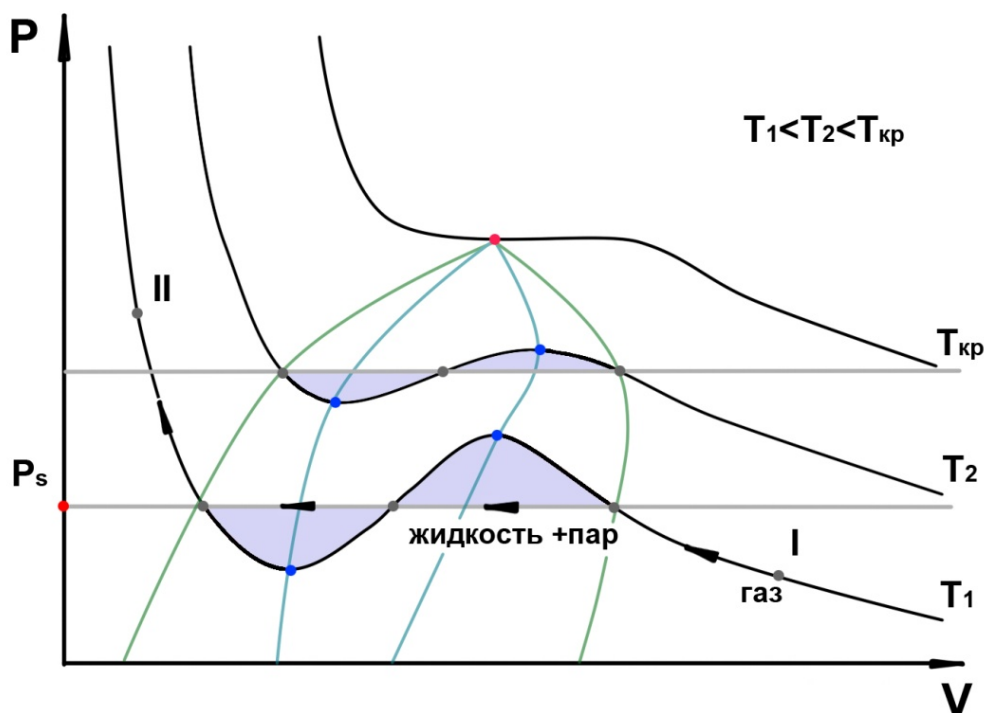


Рис.2.3. Диаграмма состояний однокомпонентной системы в координатах $P(V)$.

Определение 2.5. Построения Максвелла – выравнивание площадей. Синяя область на рис.2.1.

Определение 2.6. Точки пресыщения – максимумы и минимумы - синие точки на рис.2.1.

Определение 2.7. Критическая точка – красная точка на рис.2.1. Выше этой точки находятся флюиды.

- *Примечание: флюиды обладают свойствами жидкости и газа одновременно.*

Определение 2.8. Бинодаль – линия, ограничивающая область абсолютной устойчивости фазы. Зелёная линия. За бинодалью (левее первой и правее второй) устойчивые состояния. Зелёная линия на рис.2.1.

Определение 2.9. Спинодаль – ограничивает область абсолютной неустойчивости. Голубая линия на рис.2.1.

- Между спинодалью и бинодалью реализуется метастабильное состояние системы.

Исключение a и b из уравнения Ван-дер-Ваальса:

Из условия точки перегиба:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_{\text{кр}}} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_{\text{кр}}} = 0 \end{cases}$$

Можно выразить параметры a и b через **критические параметры** $T_{\text{кр}}$, $V_{\text{кр}}$, $P_{\text{кр}}$.

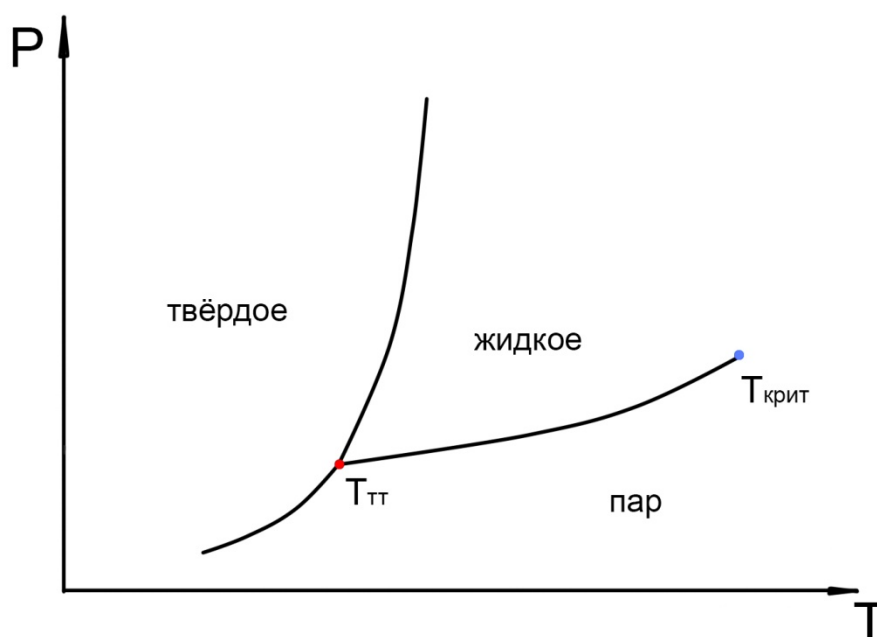


Рис.2.4. График $P(T)$ для однокомпонентной системы. Здесь красная точка - тройная точка; синяя точка - критическая точка. После критической точки - состояние флюида.

Вириальное уравнение состояния.

$$P = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B_2 T}{V_m} + \frac{B_3 T}{V_m^2} + \dots \right)$$

где 1 , B_2 , B_3 - вириальные коэффициенты.

- На практике все слагаемые с вириальными коэффициентами больше B_2 не нужны.

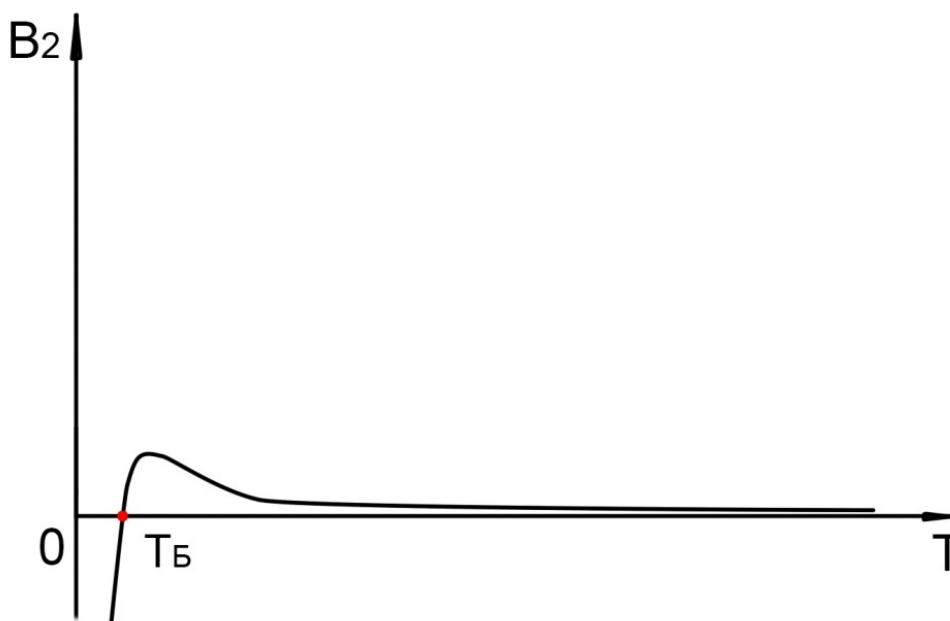


Рис.2.5. График зависимости вириального коэффициента B_2 от температуры. Здесь T_B – температура Бойля.

В-усечённое вириальное уравнение состояния:

$$P = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B_2 T}{V_m} \right)$$

Главная проблема вириальных уравнений состояния – сильное расхождение вблизи критической точки. Можно использовать только при плотностях, равных $\frac{\rho_{кр}}{2}$, где $\rho_{кр}$ – плотность флюида в критической точке. При $T \rightarrow -\infty \Rightarrow B_2 \rightarrow -\infty$

При $T \rightarrow +\infty \Rightarrow B_2 \rightarrow 0$

Определение 2.10. Температура Бойля – температура, при которой B_2 равно 0, т.е. реальный газ ведёт себя как идеальный.

Уравнение состояния кристаллического вещества:

Особенности:

- Наличие симметрии;
- $V \approx \text{const}$.

Так как в уравнении состояния кристаллического вещества $V(T,P)$ и $n=\text{const}$, то полный дифференциал объёма можно записать в следующем виде:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

- Здесь первое слагаемое α – **коэффициент термического расширения**. Измеряемая величина. Таким образом:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

- Второе слагаемое β – **коэффициент изотермической сжимаемости**. Измеряемая величина таким образом:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Ещё один коэффициент γ – не измеряемая величина.

$$\gamma = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta P}$$

Рассчитывается через цепочечное соотношение Эйлера, то есть:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$$

Все перечисленные выше коэффициенты относятся к классу термических коэффициентов. Зная эти коэффициенты, можно записать **уравнение состояния кристаллического вещества**.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = \alpha V dT - \beta V dP$$

Лекция 3. Способы расчёта работы и теплоёмкости.

3.1. Калорическое уравнение состояния:

Пусть $U(T, V, n)$ функция состояния, тогда её можно записать в форме полного дифференциала:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} dn_i$$

- *Примечание: изменение ΔU рассчитывается как функция измеряемых величин.*

3.2. Первый закон термодинамики:

Первый закон термодинамики.

Существует функция состояния термодинамической системы, называемая внутренняя энергия U . Внутренняя энергия U изолированной системы постоянна. Мера измерения внутренней энергии – количество теплоты Q и работы W , которой система обменивается с окружением.

Дифференциальная форма записи первого закона термодинамики.

$$dU = \partial Q + \partial W$$

Интегральная форма записи:

$$\Delta U = Q + W$$

Здесь W – механическая работа. Если используется только механическая работа, то есть все другие виды работы отсутствуют, можно записать равенство вида:

$$dU = \partial Q - PdV$$

3.3. Работа. Виды работы.

Определение 3.1. Работа– W – упорядоченная форма передачи энергии, не связанная с тепловым движением частиц. Связана с упорядоченным движением частиц. В общем виде имеем право записать:

$$\partial W = \sum_i P_i X_i,$$

где P_i – обобщённая сила, а X_i – обобщённая координата.

Работу так же можно представить как:

$$\partial W = PdV + \partial W_{\text{полезная}},$$

где $W_{\text{полезная}} = \sigma ds$. Здесь σ – поверхностное натяжение. S – площадь поверхности.

Виды работы.

- **Перемещение заряда:**

$$\partial W_{\text{эл}} = \phi dq,$$

где ϕ – потенциал, q – заряд.

- **Химическая работа:**

$$\partial W_{\text{эл}} = \sum_i \mu_i dn_i$$

где μ – химический потенциал, n – количество вещества.

Способы расчёта работы

Расчёт механической работы

Исходное уравнение имеет вид:

$$\partial W = -P_{\text{ex}} dV,$$

где P_{ex} – внешнее давление.

- Для **необратимого процесса** уравнение принимает вид:

$$W = P_{\text{ex}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{\text{ex}}(V_2 - V_1)$$

Пример: расширение против постоянного внешнего давления.

- Для **квазистатически обратимого** процесса требуется рассматривать 4 случая:

1) $T = \text{const}$ (изотермический процесс). Тогда:

$$\partial W = -P_{\text{ex}} dV = -P_{\text{in}} dV = -\frac{nRT}{V} dV,$$

где P_{in} – внутреннее давление, рассчитываемое по уравнению состояния.

Таким образом:

$$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

2) $V=\text{const}$ (изохорный процесс). Так как $dV=0$, то:

$$\partial W = 0$$

3) $P=\text{const}$ (изобарический процесс). Так как $P=\text{const}$, то:

$$W = P(V_2 - V_1)$$

4) $\partial Q=0$, $Q=0$ (адиабатический процесс). Так как $\partial Q=0$ и $Q=0$, то:

$$W = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$$

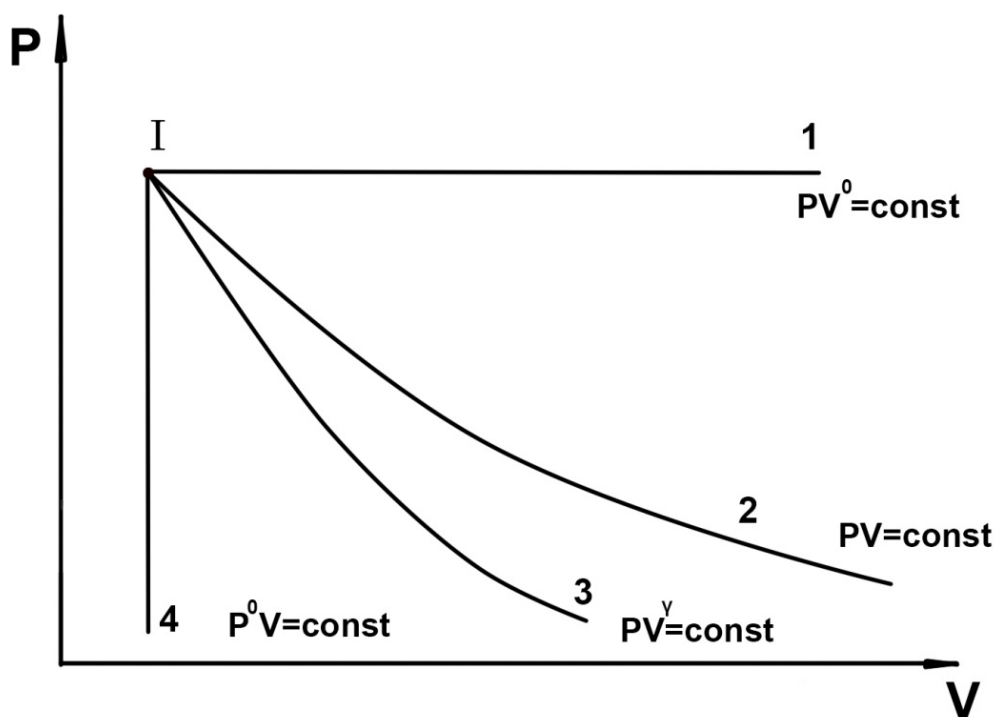


Рис.3.1. Графическое изображение зависимости $P(V)$ для различных процессов. Здесь процесс 1– изобарный; 2 – изотермический; 3 – адиабатический; 4 – изохорный; I – начальное состояние.

Теплота. Теплота в разных процессах:

Определение 3.2. Теплота— Q —форма обмена энергией с окружением, которая не связана с совершением работы (упорядоченным движением). ∂Q —характеризует процесс.

Теплота в разных процессах:

1) При $V=\text{const}$, теплота имеет вид:

$$\partial Q_V = dU$$

2) При $P=\text{const}$, теплота имеет вид:

$$\partial Q_P = dU + PdV = dU + d(PV) = d(U + PV) = dH$$

где H — энтальпия.

3.4.Теплоёмкость

Виды теплоёмкости:

- $\bar{c} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$ — средняя теплоёмкость
- $c = \frac{\partial Q}{dT}$ — истинная теплоёмкость, функция процесса (связана с теплотой)
- $c_V = \frac{\partial Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ — изохорная теплоёмкость
- $c_P = \frac{\partial Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ — изобарная теплоёмкость

Вывод уравнения связи изобарной и изохорной теплоёмкости

1) Согласно первому закону термодинамики:

$$dU = \partial Q - PdV,$$

где dU — согласно калорическому уравнению состояния, внутренняя энергия здесь — функция температуры и объёма вида $f(T, V)$;

2) Решаем уравнение относительно ∂Q и расписываем внутреннюю энергию U как функцию от T и P , получаем:

$$\partial Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV,$$

Здесь второе слагаемое является **скрытой теплотой изотермического превращения**:

3) Зная, что:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{и} \quad T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

Перепишем выражением следующим образом:

$$\partial Q = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dV$$

4) В формулу изобарной теплоёмкости:

$$C_P = \frac{\partial Q_P}{dT}$$

Подставим полученное в пункте 3 выражение. Таким образом:

$$C_P = C_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Данное выражение может быть преобразовано двумя различными способами – для идеального газа и кристаллического вещества. Рассмотрим оба способа.

5) Запишем уравнение состояний для **идеального газа**:

$$PV = nRT$$

Запишем в полученное в пункте 4 выражение. Таким образом получаем:

$$C_P = C_V + T \frac{nR}{V} \frac{nR}{P} = C_V + nR$$

Данное уравнение называется **уравнением Майера**.

6) Для того, чтобы составить уравнение для **конденсированной фазы** (твёрдое и жидкое), выпишем в общем виде термические коэффициенты:

$$\gamma = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta P}, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Перепишем коэффициенты следующим образом:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \gamma P, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$$

Подставим их в выражение, полученное в пункте 3:

$$C_p = C_v + T\gamma P\alpha V = C_v + \frac{T\alpha^2 V}{\beta}$$

Для конденсированной фазы второе слагаемое $\rightarrow 0$, по этой причине допустимо принять, что:

$$C_p \approx C_v$$

Оценка изохорной теплоёмкости для идеального газа.

Теорема равнораспределения

На каждую степень свободы отдельного вида движения и квадратичный член, который описывает энергию данного движения, приходится вклад $\frac{1}{2}RT$ в энергию U и $\frac{1}{2}R$ в теплоёмкость C_v .

Для идеального газа:

Вид движения	Число квадратичных членов в энергии	Число степеней свободы	Вклад в C_v
Поступательное	1	3	$\frac{3}{2}R$
Вращательное	1	3 (для нелинейной молекулы)	$\frac{3}{2}R$
		2 (для линейной молекулы)	R
Колебательное	2	$3N-6$ (для нелинейной молекулы)	$(3N-6)R$
		$3N-5$ (для линейной молекулы)	$(3N-5)R$

Теплоёмкость конденсированной фазы:

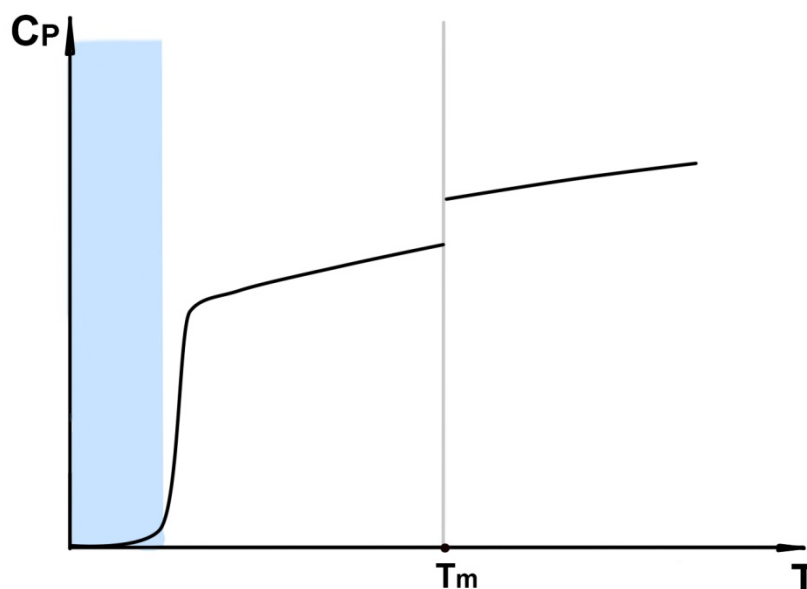


Рис.3.2. Получаемая экспериментально зависимость $C_p(T)$. Здесь T_m - температура плавления. Зелёная область - область низких температур.

Закон кубов Дебая [подходит для описания в области низких температур]. В общем виде может быть записан как:

$$C_V = aT^3 \approx C_p$$

При этом $T < \frac{\theta_D}{50}$, где θ_D - характеристическая температура Дебая.

Полиномиальная зависимость:

Подходит для описания в области температур, существенно выше комнатной. Тогда имеем право записать функцию вида:

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

Данная функция является интерполяционной и может быть использована только для тех температур, для которых данное уравнение получено (в интервале, в котором проводилось измерение). Для экстраполяции данная функция не подходит.

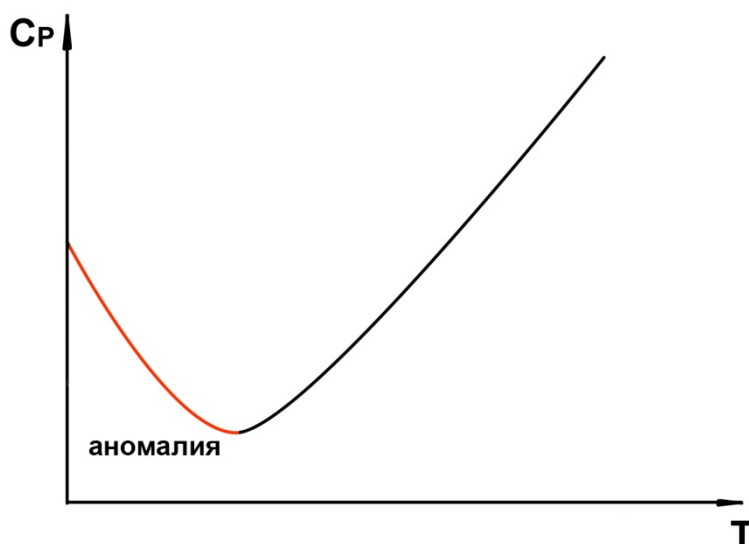


Рис.3.3. Экспериментально полученная для жидкости графическая зависимость $C_p(T)$.

Красная область – наблюдаемая аномалия, которая расходится с теоретическими значениями.

Для жидкости эмпирически получают убывающую зависимость. Данная аномалия связано с существованием времени релаксации.

Аппроксимация комбинацией функций Эйнштейна:

Альтернатива для всего температурного интервала измерения.

$$C_V = 3R \sum_i a_i E_i,$$

где a_i – некоторый варьируемый параметр, E_i – функция Эйнштейна вида:

$$E_i = \left(\frac{\theta_i}{T}\right)^2 \frac{\exp^{\theta_i/T}}{(\exp^{\theta_i/T} - 1)^2}$$

в рамках данной модели θ_i – варьируемый параметр.

3.5. Зависимость теплоёмкости C_V и C_p от давления P :

1) Найдём частную производную согласно определению функции:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V$$

2) Для идеального газа, поскольку:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0,$$

то есть внутренняя энергия U идеального газа в изотермическом процессе не зависит от объёма V . Тогда из полученной в пункте 1 формулы следует, что для идеального газа C_V не зависит от объёма V , а C_P не зависит от давления P .

3) Для твёрдого тела, поскольку:

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = (T\gamma - 1)P$$

то есть теплоёмкость C_V твёрдого тела зависит от объёма V .

3.6. Методы измерения теплоёмкости C_P .

Адиабатическая калориметрия.

- Работает в интервале температур $T=6-300\text{K}$.
- При температуре $T>50\text{K}$ погрешность 0,2%.
- Метод используется для измерения абсолютной энтропии S_T и высокотемпературной составляющей энтальпии (теплосодержания; приращения энтальпии) $H(T)-H(T_{\text{ref}})$.

Дифференциальная сканирующая калориметрия.

- Работает в интервале температур $T=120-1000\text{K}$.
- Погрешность 3%

Калориметрия сброса.

- Измеряется высокотемпературная составляющая энтальпии, из которой дифференцированием получают теплоёмкость.

Лекция 4. Термохимические процессы.

Калорические коэффициенты.

- C_V – изохорная теплоёмкость;
- C_P – изобарная теплоёмкость;
- $\left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right)$ – скрытая теплота изотермического расширения.

4.1. Методы оценки C_P

Корреляционные соотношения – ищется зависимость теплоёмкости от некоторого параметра, который характерен для данного набора соединений. Пример параметра: порядковый номер элемента в периодической системе. Обязательное условие использования – наличие точного массива данных для данного соединения.

Инкрементные (аддитивные) схемы. Хорошо подходит для расчёта теплоёмкости оксидов и солей. Теплоёмкость может быть представлена как:

$$C_P = \sum_i a_i C_{iP}^*$$

где a_i – количество структурных фрагментов, C_{iP}^* – значение инкремента.

Пример: Распишем согласно инкрементным схемам теплоёмкость для CaAl_2O_4 :

$$C_P(\text{CaAl}_2\text{O}_4) = C_P^*(\text{CaO}) + C_P^*(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

Значение инкремента отличается от значения теплоёмкости соответствующих соединений при данной температуре. То есть: $C_P^*(\text{CaO})_{T=\text{const}} \neq C_P(\text{CaO})_T$

Если значение инкрементов равно значению теплоёмкости этого вещества, то есть:

$$C_{P,i}^* = C_{P,i},$$

то применяется **правило Неймана-Колла** для оценки теплоёмкости.

Правило Неймана-Колла:

Изменение теплоёмкости в ходе рассматриваемой реакции равно 0, то есть:

$$\Delta_r C_P = 0 \Rightarrow \Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298}$$

Из этого следует, что зависимость от температуры тепловых эффектов и энергии Гиббса не определяется энтальпийным членом. Данное правило применимо для небольшого температурного интервала.

4.2. Калорическое уравнение состояния систем разного типа.

Калорическое уравнение состояния в общем виде при $n=\text{const}$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

- **Идеальный газ:**

$$dU = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = C_V dT$$

То есть:

$$U - U_0 = C_V T$$

Другими словами, внутренняя энергия газа U зависит только от температуры.

- **Газ Ван-дер-Ваальса:**

Из равенства вида:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

Следует, что:

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \frac{nR}{V - nb} - \frac{nRT}{V - nb} + \frac{an^2}{V^2} = \frac{an^2}{V^2}$$

Таким образом, уравнение газа Ван-дер-Ваальса в дифференциальной форме будет иметь вид:

$$dU = C_V dT + \frac{an^2}{V^2} dV$$

- Твёрдое тело:

Выразим второе слагаемое в калорическом уравнении через коэффициент γ :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \gamma P = \frac{\alpha}{\beta}$$

Подставим в исходное уравнение. Получаем равенство вида:

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\alpha}{\beta} - P\right) dV$$

4.3. Термохимия.

Определение 4.1. Термохимия – наука о тепловых эффектах термических процессов.

Закон Гесса – основной закон термохимии. Теплота химической реакции (тепловой эффект химической реакции) при постоянном объёме $V=\text{const}$ или давлении $P=\text{const}$ не зависит от промежуточных стадий (состояний) через которые проходил процесс, а определяется только начальным и конечным состоянием реагирующих.

Закон Гесса выполняется при условии, что единственной работой, которая совершает система, является работа расширения.

Математическая форма записи закона Гесса:

$$Q_V = \Delta_r U \quad \text{и} \quad Q_P = \Delta_r H$$

Стандартное состояние:

Определение 4.2. Стандартное состояние – предполагается, что давление $P^0=1\text{бар}$. При этом температура может быть любой, она не стандартизуется.

Определение 4.3. Отсчётное состояние – предполагается, что температура $T_{\text{ref}}=298\text{K}$ или 0. При этом давление не указывается, но может быть оговорено.

В стандартном состоянии выделяют:

- Для **конденсированной фазы** выбирается наиболее устойчивая модификация при давлении $P=1\text{ бар}$ и произвольной температуре. Для определения более устойчивой фазы при данных условиях прибегают к оценке энергии Гиббса G .
- Для **газ** принимается такое гипотетическое состояние, когда при заданной температуре и давлении $P=1\text{ бар}$ реальный газ ведёт себя подобно идеальному.

Стандартные тепловые эффекты.

Определение 4.4. Стандартная энтальпия реакции - $\Delta_r H^\circ$ – тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении $P=\text{const}$ между веществами в стандартном состоянии.

Определение 4.5. Стандартная энтальпия образования $-\Delta_f H^\circ$ – тепловой эффект образования одного моля вещества из простых веществ в стандартном состоянии.

Определение 4.6. Стандартная энтальпия сгорания - $\Delta_c H^\circ$ – тепловой эффект реакции окисления одного моля вещества кислородом при давлении $P=1\text{ бар}$.

Следствия закона Гесса:

Здесь рассматривается химическая реакция в общем виде:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

О стандартной энтальпии образования. Стандартная энтальпия реакции равна алгебраической сумме стандартных энтальпий образования реакций. Другими словами, из свойств продуктов вычитаются свойства реагентов. Данное следствие может быть записано следующим образом

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

О стандартной энтальпии сгорания. Стандартная энтальпия реакции при температуре T равна взятой с обратным знаком алгебраической сумме стандартных энтальпий сгорания. Другими словами, из свойств реагентов вычитаются свойства продуктов.

Данное следствие может быть записано следующим образом:

$$\Delta_r H_T^o = - \sum_i v_i \Delta_c H_i^o$$

4.4. Зависимость энтальпии H и внутренней энергии U от температуры T , объема V и давления P .

- **Зависимость от T :**

1) Берём частные производные:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

Получаем выражения для индивидуального вещества.

2) Запишем эти выражения для химической реакции, получаем оператор химической реакции:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r U}{\partial T}\right)_V = \Delta_r C_V \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T}\right)_P = \Delta_r C_P$$

Полученные выражения называются **дифференциальной формой закона Кирхгоффа**.

В интегральной форме закон Кирхгоффа имеет вид:

$$\Delta_r H_T^o - \Delta_r H_{Taf}^o = \int_{Taf}^T \Delta_r C_P dT = \int_{Taf}^T \left[\sum_i v_i C_{P,i} \right] dT$$

- **Зависимость $U(V)$ и $H(P)$:**

1) Берём частные производные:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$$

Получаем выражения для индивидуального вещества.

2) Запишем эти выражения для химической реакции, получаем оператор химической реакции:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) - P \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\Delta_r V}{\partial T}\right)_P + \Delta_r V$$

4.5. Экспериментальные методы определения тепловых эффектов:

Виды калориметров:

- **Калориметры сгорания** – калориметрическая бомба – сосуд постоянного объёма $V = \text{const}$. Получаемая величина - $\Delta_r U$. Главная проблема – точное определение продуктов сгорания. Решение – использование избытка кислорода.

Для перехода к тепловым эффектам необходимо выполнить преобразование вида:

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(PV)$$

Для **конденсированной фазы** имеет право пренебречь слагаемым $\Delta_r(PV)$. Тогда выражением принимает следующий вид, если в реакции не участвуют газы:

$$\Delta_r H = \Delta_r U$$

Для **газа** слагаемое $\Delta_r(PV) = P_2 V_2 - P_1 V_1$. Тогда выражение принимает следующий вид:

$$n_2 RT - n_1 RT = \Delta_r \nu RT$$

где $\Delta_r \nu$ – изменение количества газообразного вещества в реакции.

- **Калориметр растворения** – растворение в жидкостях (вода, соляная кислота) или расплавах (свинцово-боратный расплав). Главная проблема – точное определение продуктов растворения. Решение – использование бесконечно разбавленных растворов.

- **Прямая реакционная калориметрия.**

Вопрос: как на основании полученных данных решать вопрос направленности процесса?

Решение: энтальпия H не может дать ответа на этот вопрос. Требуется анализировать энтропию S .

Лекция 5. Энтропия.

1) Общие условия равновесия изолированной системы – возрастание энтропии и достижение ею максимального значения в состоянии равновесия, то есть:

$$dS_{U,V,n} = 0$$

2) Частные условия равновесия:

$$\begin{cases} T^{(')} = T^{(')} \\ P^{(')} = P^{(')} \\ \mu^{(')} = \mu^{(')} \end{cases}$$

3) Частные условия химического равновесия:

$$\sum_j \nu_j \mu_j^* = 0,$$

где j–составляющие вещества, не компоненты; ν_j –стехиометрические коэффициенты химической реакции.

5.1.Тепловая теорема Нернста:

Вблизи абсолютного нуля температуры все процессы идут без изменения энтропии. Другими словами, вблизи 0 кельвина энтропия всех веществ одинакова. То есть удобно принять, что:

$$S(0K) = 0 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{Моль} \cdot \text{К}} \right]$$

Данное выражение так же справедливо для бездефектного идеального кристалла. Для неидеального кристалла есть понятие «остаточная энтропия». Как правило,

$$S_{\text{ост}} = k \cdot \ln 2$$

5.2.Расчёт энтропии в различных процессах

Так как энтропия может быть представлена как $S(T,V,P)$, то следует рассматривать процессы двух видов.

- $T \neq \text{const}$ при $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$:

1) Берём частные производные:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

2) Интегрируем полученное выражение:

$$S_V(T_2) - S_V(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$$

$$S_P(T_2) - S_P(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$

Для решения этого интеграла необходимо знать зависимость $C_V(T)$ и $C_P(T)$.

Для **идеального газа** данная задача решается однозначно, поскольку $C_V = \text{const}$ и $C_P = \text{const}$. Тогда выражение принимает следующий вид:

$$S_V(T_2) - S_V(T_1) = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

и

$$S_P(T_2) - S_P(T_1) = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

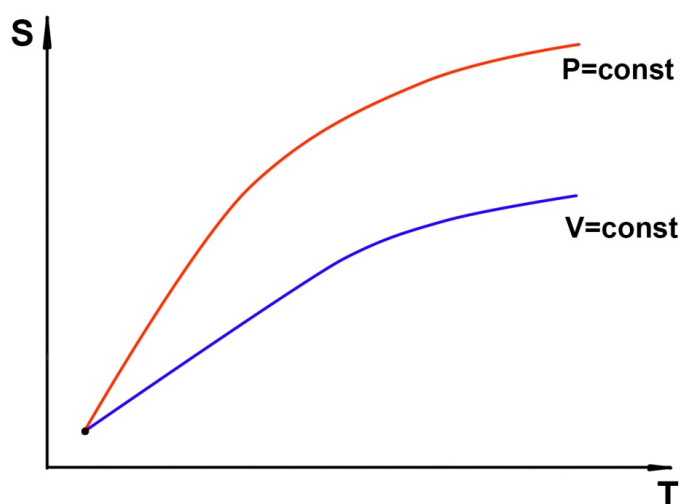


Рис.5.1. Графическая зависимость $S(T)$ для изобарных и изохорных процессов. Здесь синяя линия - изохорный процесс; красная линия - изобарный процесс.

- $T=\text{const}$ при $V\neq\text{const}$, $P\neq\text{const}$:

1) Берём частные производные:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ и } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

2) Для идеального газа из уравнения состояния следует, что:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \text{ и } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

Таким образом, полученное в пункте 1 выражения принимают вид:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V} \text{ и } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{nR}{P}$$

3) Интегрируем полученные выражения:

$$S_T(V_2) - S_T(V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$S_T(P_2) - S_T(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \frac{-nR}{P} dP = -nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

4) Для конденсированной фазы через коэффициент термического расширения:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Приведём выражения из пункта 1 к следующему виду:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$$

Таким образом, полученное в пункте 1 выражения принимают вид:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{nR}{P}$$

5) Интегрируем полученные выражения:

$$S_T(P_2) - S_T(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP = -\alpha V_0(P_2 - P_1)$$

- $T=\text{const}$ при фазовом переходе (Δ_{tr})

Рассматривают обратимый и необратимый переход.

1) Для **обратимого перехода** из того, что:

$$dS = \frac{\partial Q}{T}$$

Следует, что

$$\partial Q_V = dU \Rightarrow \partial S_V = \frac{dU}{T} \text{ при } V=\text{const},$$

$$\partial Q_P = dH \Rightarrow \partial S_P = \frac{dH}{T} \text{ при } P=\text{const},$$

2) После интегрирования выражения, полученного в пункте 1, имеем:

$$\Delta S_V = \frac{\Delta_{tr}U}{T} \quad \text{и} \quad \Delta S_P = \frac{\Delta_{tr}H}{T}$$

3) Для **необратимого перехода** из того, что:

$$dS > \frac{\partial Q}{T}$$

Работать с неравенством неудобно, поэтому реакцию необратимого перехода нужно расписать в виде цикла, состоящего из обратимых квазистатических реакций. Таким образом, мы имеем право записать, что:

$$\Delta_{tr}S = \Delta S_I + \Delta S_{II} + \Delta S_{III}$$

Рассмотрим случай с неравновесным плавлением, т.е. переход из $A_{(жидкое)}$ в $A_{(твёрдое)}$ при температуре $T < T_m$. Тогда ΔS_I соответствует равновесному переходу из $A_{(жидкое)}$ при $T < T_m$ в $A_{(жидкое)}$ при T_m ; ΔS_{II} соответствует равновесному переходу из $A_{(жидкое)}$ при T_m в $A_{(твёрдое)}$ при T_m ; ΔS_{III} соответствует равновесному переходу из $A_{(твёрдое)}$ при T_m в $A_{(твёрдое)}$ при $T < T_m$.

В конечном итоге получаем, что $\Delta S_{tr} < 0$. Это связано с тем, что не выполняется условие изолированности системы (в данном случае система закрыта).

- $T = \text{const}$ при химической реакции (Δ_r):

Если записать химическую реакцию в общем виде как:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

Тогда справедливо выражение:

$$\Delta_r S_T = \sum_i \nu_i S_{T,i}$$

Если $P = P^0 = 1 \text{ бар}$, тогда можно посчитать стандартную энтропию следующим образом:

$$\Delta_r S_T^0 = \sum_i \nu_i S_{T,i}^0$$

Если в справочнике указывается S_{298}^0 и $C_{P,298}$, то для пересчёта в нужную нам S_T^0 воспользуемся следующей формулой:

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT$$

- $T = \text{const}$ при образовании растворов или смешении (Δ_{mix})

1) Рассмотрим случай смешения двух газов. Так как газ идеальный:

$$\Delta_{\text{mix}} S = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

2) Данное выражение можно переписать, подставив в него мольные доли:

$$\Delta_{\text{mix}} S = -n_A R \ln \chi_A - n_B R \ln \chi_B$$

Парадокс Гиббса:

Энтропия смешения $\Delta_{\text{mix}} S$ при смешении одинаковых веществ равно 0, поскольку все интенсивные переменные постоянны, то есть нет процесса.

5.3. Преобразование Лежандра:

Переход от функций, которые имеют набор естественные переменные, к другим функциям с нужным набором переменных (температура, давление, объём). Задача сводится к переходу от естественной переменной к частной производной функции по этой переменной.

Общий алгоритм преобразования Лежандра:

Для осуществления перехода вида:

$$Z(x, y) \rightarrow Z^* \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y, \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \right]$$

Необходимо выполнить условие:

$$Z^* = Z - x \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y - y \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x$$

При этом вновь введенные функции G и F должны обладать свойствами характеристичности и быть критериями направленности процесса.

Пример–введение энергии Гиббса:

Предположим, что $Z=U$, $x=S$, $y=V$. Тогда, применяя преобразование Лежандра, получаем:

$$U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = U - ST + VP = G$$

Изменение энергии Гиббса ΔG связано с максимальной полезной работой.

Изменение энергии Гельмгольца ΔF связано с максимальной работой. Здесь подразумевается, что процесс обратимый.

Лекция 6. Функция Гиббса и Гельмгольца.

6.1. Доказательство свойства характеристичности на примере энергии Гиббса

Определение 6.1. Характеристическая функция – при использовании этой функции и её частных производных по естественным переменным наиболее простым образом выражается любое термодинамическое свойство системы.

Возможность получить любое термодинамическое свойство ($U, H, S, F, V, C_V, C_P, \dots$), используя набор естественных переменных (G, T, P, n) и частные производные этой функции по данным переменным $\left(\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n}, \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n}, \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \right)$.

1) По определению энергии Гиббса:

$$G = U - ST + VP$$

Перепишем выражение в дифференциальной форме:

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

2) Подставим в это выражение объединённую форму записи первого и второго закона термодинамики, то есть:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Получаем **фундаментальное уравнение Гиббса**, которое имеет вид:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Аналогичным образом может быть получено **фундаментальное уравнение Гиббса для энергии Гельмгольца F**:

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

3) Из данного уравнения становится очевидно, что естественные переменные для энергии Гиббса G являются функции, которые находятся под знаком дифференциала. В качестве примера выразим значение внутренней энергии U :

$$U = G + TS - PV$$

В данном выражении запрещённые переменные : S и V . Ранее мы выразили их через разрешённые переменные в следующем виде:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n}, V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}, \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n,j \neq i}$$

Подставим их в исходное уравнение:

$$U = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} - P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}$$

Данное выражение доказывает, что энергия Гиббса G —характеристическая функция.

4) Аналогичным образом выразим значение энтальпии H :

$$H = G + TS$$

В данном выражении запрещённая переменная – S . Подставим в исходное уравнение выраженную через разрешённые переменные в пункте (3) запрещённую переменную S . Уравнение принимает следующий вид:

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n}$$

Полученное соотношение так же известно, как **уравнение Гиббса-Гельмгольца**.

5) Аналогичным образом выразим значение энергии Гельмгольца F :

$$F = G - PV$$

В данном выражении запрещённая переменная – V . Подставим из пункта (3) выражение V через разрешённые переменные. Уравнение принимает следующий вид:

$$F = G - P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n}$$

6) Для выражения теплоёмкости необходимо использовать либо функцию внутренней энергии, либо функцию энтальпии. В качестве примера выразим изобарную теплоёмкость C_P :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} \right] \right\}_P = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,n} - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,n}$$

7) Для выражения термического коэффициента расширения:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Необходимо избавиться от запрещённой переменной V и её производной. В данном случае допустимо принять $V_0=V$. Подставим полученное в пункте 3 выражение, связывающее объём V с энергией Гиббса G .

Получаем уравнение вида:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)$$

6.2. Доказательство того, что функция является критерием направленности процесса, на примере энергии Гельмгольца:

Уже имеем: второй закон термодинамики:

$$dS_{U,V,n} = 0 \Leftrightarrow \max S$$

Данное выражение справедливо только для изолированных систем.

Требуется: доказать, что энергия Гельмгольца F является критерием направленности процесса при фиксированных естественных переменных, то есть $T, V, n = \text{const}$.

1) Выделяем некоторую изолированную систему A , затем используем условие аддитивности для этой системы:

$$S = S_{\text{окр}} + S_A$$

Которое можно записать в дифференциальном виде как:

$$dS = dS_{\text{окр}} + dS_A$$

2) Далее надо перейти от $dS_{\text{окр}}$ к свойствам системы. Так как мы имеем право рассматривать все процессы окружения как обратимые, то справедлива запись:

$$dS_{\text{окр}} = \frac{\partial Q_{\text{окр}}}{T}$$

Из условия изолированности следует, что:

$$\partial Q_{\text{окр}} = -\partial Q_A$$

Объём системы А постоянный, то теплоту системы А можно записать через функцию состояния как:

$$\partial Q_A = dU_A$$

3) Комбинируя ранее выведенные выражения, получаем:

$$dS = -\frac{dU_A}{T} + dS_A$$

Согласно второму закону термодинамики, так как процесс самопроизвольный, $dS \geq 0$. Для необратимого процесса $dS > 0$, а для обратимого – $dS = 0$.

4) Переходим к неравенству вида:

$$-dU_A + TdS_A \geq 0$$

В силу того, что $T = \text{const}$, имеем право внести температуру под знак дифференциала:

$$-dU_A + d(TS_A) \geq 0$$

Выражение может быть переписано следующим образом:

$$-d(dU_A - TS_A) \geq 0 \Leftrightarrow d(dU_A - TS_A) \leq 0$$

5) Таким образом, справедливо утверждение вида:

$$dF_{V,T,n} \leq 0$$

Вывод: для самопроизвольных процессов в системе при постоянном V , T и энергии Гельмгольца уменьшается для необратимых процессов и не изменяется для обратимых процессов. Другими словами, энергия Гельмгольца является критерием направленности процесса при $V=\text{const}$, $T=\text{const}$, $n=\text{const}$.

Энергия Гиббса $G(T,P,n)$ и энергия Гельмгольца $F(T,V,n)$ являются характеристическими функциями и, при фиксированных естественных переменных (то есть при $V=\text{const}$, $T=\text{const}$, $n=\text{const}$) - критериями направленности процесса.

6.3. Расчёт изменения функций Гиббса и Гельмгольца в различных процессах

Так как функции Гиббса и Гельмгольца могут быть представлены как $G(T,P,n)$ и $F(T,V,n)$, то следует рассматривать процессы двух видов.

- $T \neq \text{const}$ при $V=\text{const}$ или $P=\text{const}$;

1) Берём частные производные (выводятся из фундаментального уравнения Гиббса):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} = -S_V \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S_P$$

2) Интегрируем полученные выражения:

$$F_V(T_2) - F_V(T_1) = - \int_{T_1}^{T_2} S_V(T) dT$$

и

$$G_P(T_2) - G_P(T_1) = - \int_{T_1}^{T_2} S_P(T) dT$$

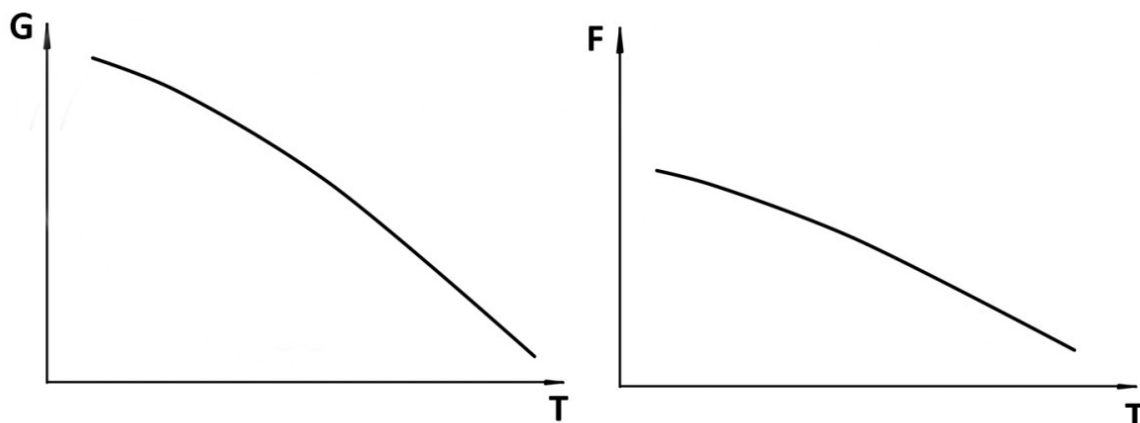


Рис. 6.1. Зависимости $G(T)$ и $F(T)$. Кривизна определяется вторыми производными по температуре.

- $T=\text{const}$ при $V \neq \text{const}$, $P \neq \text{const}$:

1) Берём частные производные:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \text{ и } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

2) Интегрируем полученные выражения:

$$F_T(V_2) - F_T(V_1) = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$G_T(P_2) - G_T(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

3) Для идеального газа из уравнения состояния следует, что:

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

4) Для конденсированной фазы объём можно принять практически постоянным, поэтому:

$$\Delta G = V \int_{P_1}^{P_2} dP = V(P_2 - P_1)$$

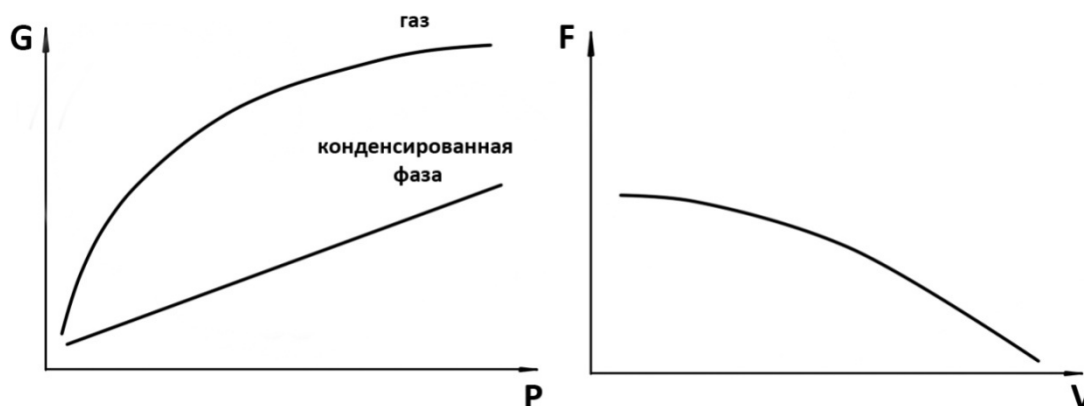


Рис. 6.2. Зависимости $G(P)$ и $F(V)$.

- $T = \text{const}$ в ходе химической реакции (Δ_r):
Если записать химическую реакцию в общем виде как:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

То справедливо выражение:

$$\Delta_r G^o = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^o$$

Данное выражение характерно для энергии Гиббса в стандартных условиях (то есть $P = P^o = 1 \text{ бар}$). Для перехода к заданным условиям необходимо выполнить преобразование вида:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o - \int_{P^o}^P \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P} \right)_T dP = \Delta_r G^o + \int_{P^o}^P \Delta_r V dP$$

Вторым слагаемым можно пренебречь, если все участники реакции – конденсированные фазы.

- $T = \text{const}$ при фазовых переходах (Δ_{tr}):

Рассматривают обратимый и необратимый переход.

1) Для обратимого перехода:

$$\Delta_{tr} G = 0$$

2) Для необратимого перехода из того, что:

$$\Delta_{tr}G \neq 0$$

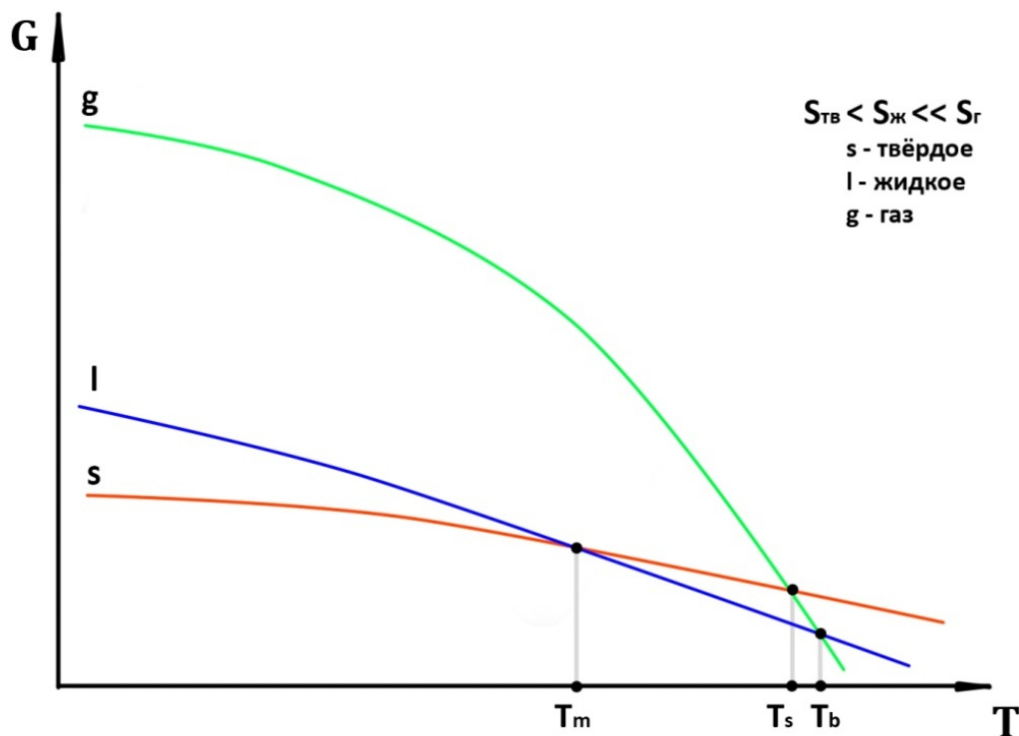


Рис.6.3. Зависимость $G(T)$ для разных фазовых состояний. Здесь T_m – температура плавления; T_s – температура сублимации; T_b – температура кипения.

- $T = \text{const}$ при смешении (Δ_{mix}):

Из общей формулы для энтропии смешения S_{mix} :

$$\Delta_{mix}S = -R \sum_i x_i \ln x_i$$

И связи энтропии S с энергией Гиббса:

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

Следует, что энергия Гиббса смешения имеет вид:

$$\Delta_{mix}G = RT \sum_i x_i \ln x_i$$

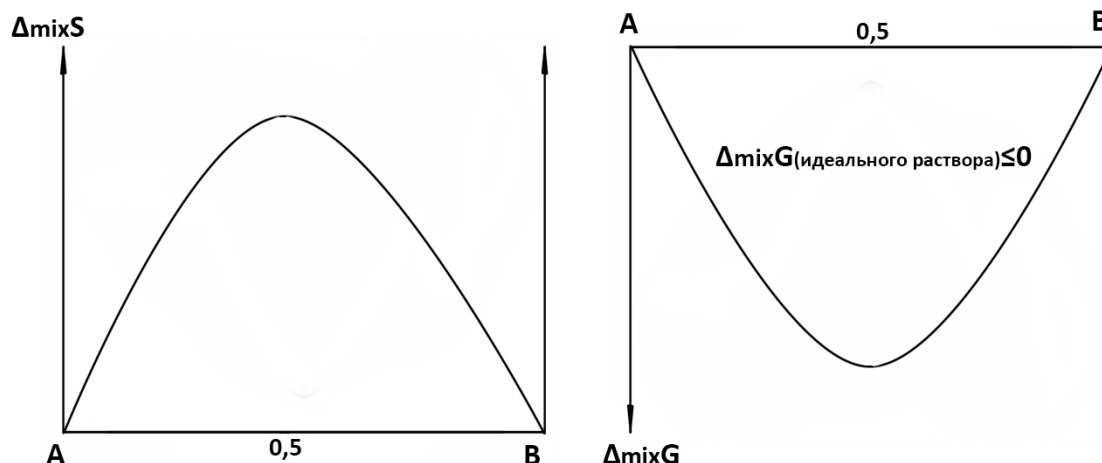


Рис. 6.4. Зависимость $\Delta_{mix}S$ и $\Delta_{mix}G$ от состава бинарной смеси АВ.

6.4.Схема расчёта стандартные энергии Гиббса реакции с использованием общих химических справочников:

Общая формула для расчёта:

$$\Delta_r G_T^o = \Delta_r H_T^o - T \Delta_r S_T^o$$

При работе с **обычными химическими справочниками**, в которых предоставлены значения $C_{p,298}$, S_{298}^o и $\Delta_f H_{298}^o$, надо по отдельности искать изменения энтальпии H и энтропии S:

1) Энтальпия при заданной температуре находится по формуле:

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

Это закон Кирхгоффа в интегральной форме. Энтальпия химической реакции, согласно закону Гесса, может быть найдена следующим образом:

$$\Delta_r H_{298}^o = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298,i}^o$$

Из-за невозможности восстановить зависимость, принимается, что $\Delta_r C_p \neq f(T)$. Таким образом, суммарная теплоёмкость может быть найдена аналогичным способом:

$$\Delta_r C_p^o = \sum_i \nu_i C_{p,i,298}$$

2) Энтропия при заданной температуре находится по формуле:

$$\Delta_r S_T^o = \sum_i \nu_i S_{T,i}^o$$

Для перехода от заданной температуре к необходимой, выполняется переход вида:

$$S_T^o = S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT$$

Так как нам необходимо найти энтропию химической реакции, то выражение будет преобразовано следующим образом:

$$\Delta_r S_T^o = \Delta_r S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT = \sum_i \nu_i S_{T,i}^o + \int_{298}^T \frac{\sum_i \nu_i C_{p,i,298}}{T} dT$$

Лекция 7. Приложения химической термодинамики.

7.1. Зависимость энергии Гиббса от состава смеси

Для определения зависимости энергии Гиббса от состава смеси необходимо фундаментальное уравнение Гиббса:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i,$$

где μ_i – химический потенциал компонентов, представить парциальных мольных свойств;
 n_i – количество компонентов.

Продифференцировав G по количеству каждого компонента, получим:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i$$

7.2. Парциальные мольные свойства

Такие свойства, для которых справедливо:

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

При этом Z может быть любым интегральным свойством, таким как G , F , H , U , S , V и так далее. В данном случае интенсивные свойства будут фиксированными.

- Зачем вводят парциальные мольные свойства?

В качестве примера рассмотрим две системы. Первая система гетерогенная – H_2O и SiO_2 . Вторая система гомогенна – H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Общая энергия Гиббса G **гетерогенной системы** может быть определена следующим образом:

$$G = n_A G_{m,A}^o + n_B G_{m,B}^o,$$

где $G_{m,i}^o$ – мольная энергия Гиббса индивидуальных веществ.

Другая форма записи:

$$G_m = (1 - x) G_{m,A}^o + x G_{m,B}^o$$

Общая энергия Гиббса G **гомогенной системы** может быть найдена через свойство аддитивности:

$$G_m = (1 - x) \mu_A + x \mu_B$$

где μ_i – парциальные мольные свойства.

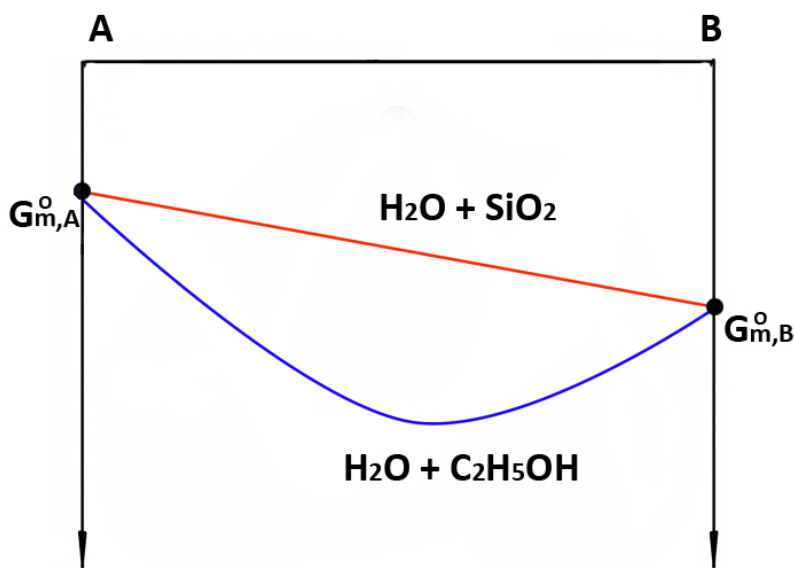


Рис. 7.1. Зависимость $\Delta_{\text{mix}}G$ от состава смеси. Красная линия – гетерогенная смесь – H_2O и SiO_2 . Синяя линия – гомогенная смесь – H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Вывод: парциальные мольные свойства были введены для того, чтобы было возможно свойства растворов представить как сумму вкладов свойств компонентов.

- **Что особенного в парциальных мольных свойствах?**

1) Парциальное мольное свойство – не свойство как таковое. Оно характеризует изменение общего интегрального свойства с изменением состава. Это означает, что парциальные мольные свойства могут принимать любые значения;

2) Парциальные мольные свойства зависят от состава. По этой причине должно накладываться ограничение на соотношение между количеством вещества и растворителя. Парциальное мольное свойства показывает изменение интегрального общего свойства при добавлении 1 моль компонента к бесконечному большому количеству раствора, либо бесконечно малое количество компонента к одному молю раствора. При выполнении данного условия выполняется условие постоянства состава раствора;

3) Парциальные мольные свойства взаимозависимы. Определяется уравнением Гиббса-Дюгема.

7.3. Уравнение Гиббса-Дюгема

Пусть есть некоторое свойство Z , которое является функцией температуры, давления и состава, то есть $Z(T, P, x)$. При этом, Z – экстенсивное свойство и однородная функция первой степени количества веществ. Таким образом, функция Z может быть записана с помощью теоремы Эйлера для однородных функций первой степени как алгебраическая сумма видов:

$$Z = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right) n_i$$

Если P , T и n фиксированные, тогда:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i$$

Распишем полный дифференциал функции Z через парциальные мольные свойства:

$$dZ = \sum_i \bar{Z}_i dn_i + \sum_i n_i d\bar{Z}_i$$

Поскольку значение полного дифференциала функции Z не будет зависеть от способа представления, будет справедливо равенство вида:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i = \sum_i \bar{Z}_i dn_i + \sum_i n_i d\bar{Z}_i$$

Таким образом может быть получен в **общем виде закон Гиббса-Дюгема**:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,n} dP - \sum_i n_i d\bar{Z}_i = 0$$

При $T=\text{const}$ и $P=\text{const}$ уравнение принимает вид:

$$\sum_i n_i d\bar{Z}_i = 0$$

Другими словами, при изменении свойств одного компонента невозможно сохранять неизменными свойства других компонентов.

7.4. Химический потенциал

Определение 7.1. Химический потенциал – особая функция, у которой естественные переменные фиксируются в определении парциального мольного свойства.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

В первых трёх случаях химический потенциал определяется как изменение термодинамического потенциала при изменении состава и фиксированных естественных переменных. В последнем случае это ещё и парциальное мольное свойство.

7.5. Метод определения парциальных мольных свойств

	Графические методы	Аналитические аналоги
$Z(n)$	Построение касательной к графику в нужной точке. Парциальные мольные свойства находятся из тангенса угла наклона.	$\bar{Z}_i = \sum_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_{l \neq i}}$
$Z(x)$	Построение касательной к графику в нужной точке. Парциальные мольные свойства – отрезок абсциссы, ограниченный касательной.	$\bar{Z}_A = Z - x \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_{P, T}$ $\bar{Z}_B = Z + (1 - x) \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_{P, T}$

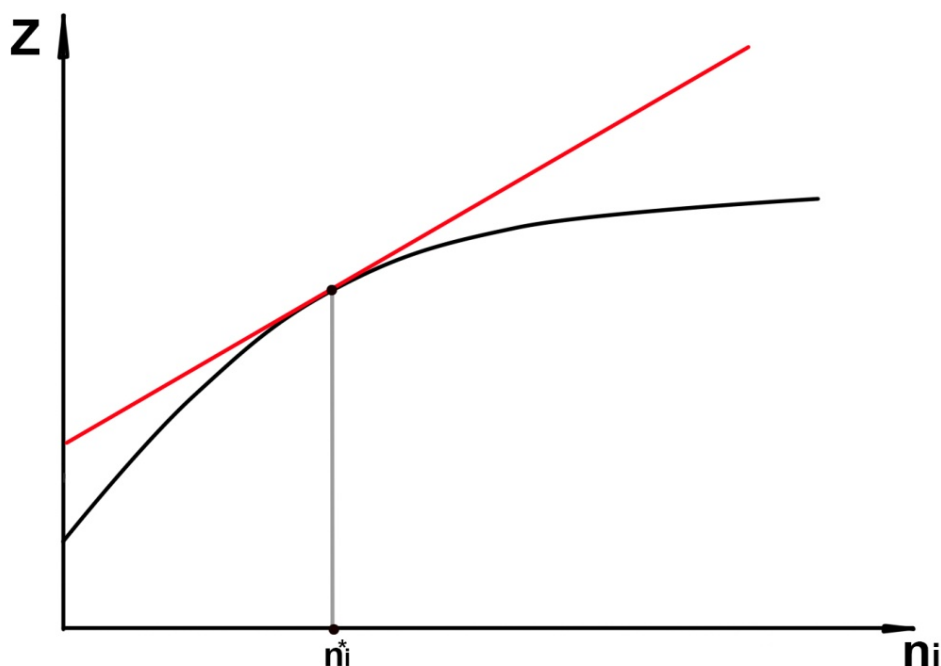


Рис.7.2. Графические зависимости $Z(n)$. Здесь красная линия - касательная.

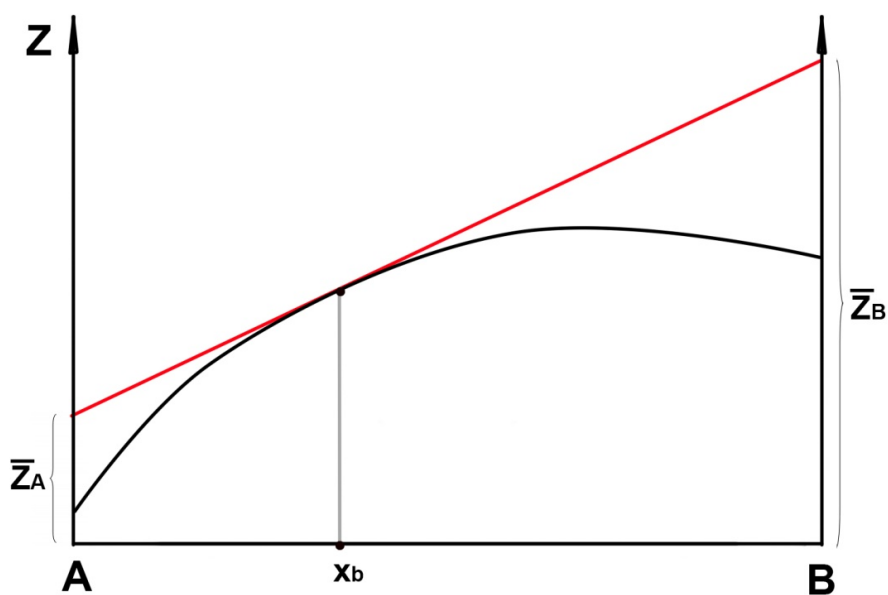


Рис.7.3.Графическая зависимость $Z(x)$. Здесь красная линия - касательная.

7.6.Газовые законы и их использование в термодинамике растворов

1) **Закон Рауля:** Давление пара i -го компонента идеального раствора прямо пропорционально давлению насыщенного пара этого компонента. Можно записать как:

$$P_i = x_i P_i^S$$

где P_i —парциальное давление пара над раствором; x_i —мольная доля компонента; P_i^S —давление насыщенного пара.

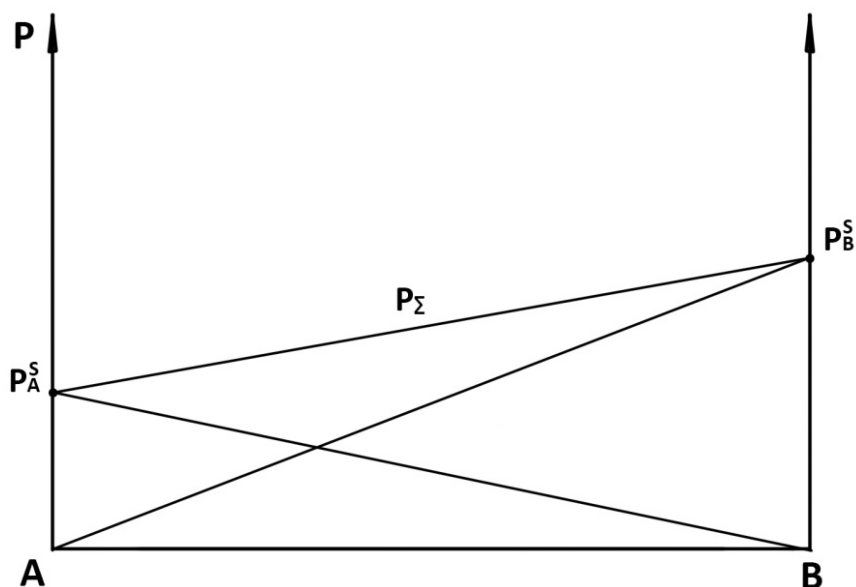


Рис.7.4. Выполнение закона Рауля для идеального раствора.

Данный закон выполняется для идеальных растворов во всей области состава.

Для неидеальных растворов закон Рауля выполняется в области, где наблюдается избыток растворителя (область Рауля). В неидеальных растворах реализуется 3 типа отклонения: положительное, отрицательное и знакопеременное.

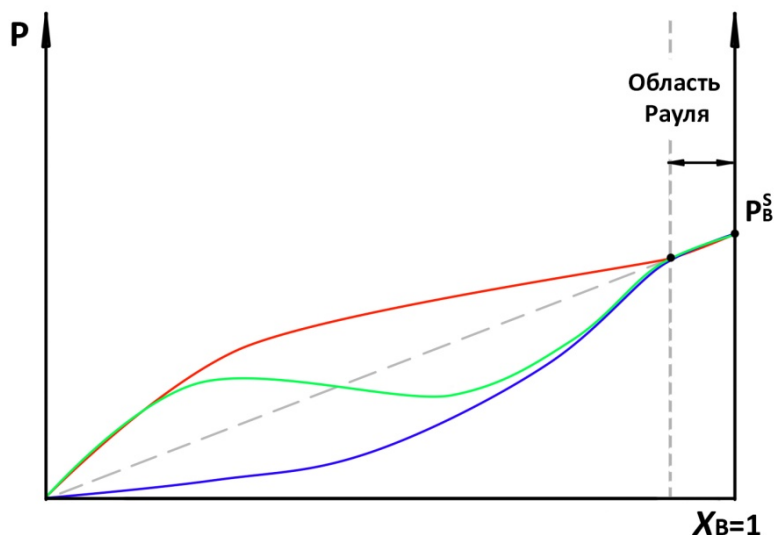


Рис. 7.5. Отклонение от закона Рауля для неидеального раствора. Красная линия – положительное отклонение. Синяя линия – отрицательное отклонение. Зелёная линия – знакопеременное отклонение. Зона, в которой линия совпадает с законом Рауля – область Рауля.

2) **Закон Дальтона:** Общее давление пара над раствором равно сумме парциальных давлений всех компонентов. Можно записать как:

$$P_{\Sigma} = \sum_i P_i,$$

где y_i – доля i -го компонента в паре.

3) **Закон Генри:** Давление пара растворенного вещества прямо пропорционально его доли в растворе. Выполняется для разбавленных растворов. Область линейной зависимости – область Генри. Можно записать как:

$$P_B = X_B K_{Г,B},$$

где $K_{Г,B}$ – константа Генри.

4) **Закон Амага:** Объем раствора равен сумме мольных объемов компонентов. Можно записать как:

$$V_m = \sum_i V_{i,m}$$

Лекция 8. Химический потенциал

8.1. Химические потенциалы компонентов различных термодинамических систем

В начале без доказательства дадим формулы для химического потенциала компонентов различных термодинамических систем:

1) Для идеального газа:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ = 1}$$

Согласно закону Дальтона:

$$P_\Sigma = \sum_i P_i, P_i = y_i * P_\Sigma$$

Следовательно:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P_\Sigma}{P^\circ = 1} + RT \ln y_i \quad (\text{I})$$

2) Для реального газа:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i}{P^\circ = 1}, \quad (\text{II})$$

где f_i (летучесть или фугитивность) = γ_f (коэффициент летучести) * p_i

3) Для идеальной конденсированной системы (идеальный раствор):

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i \quad (\text{III})$$

4) Для реальной конденсированной системы (**реальный раствор**):

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i, \quad (\text{IV})$$

где a_i (активность) = γ_x (коэффициент активности) * x_i .

8.2. Вывод химических потенциалов компонентов различных термодинамических систем

- **Химический потенциал компонентов идеальной газовой смеси (I):**

1) Для газовой смеси состав связан с парциальным давлением следующим образом:

$$y_i \leftrightarrow P_i$$

Чтобы найти зависимость химического потенциала от состава, надо искать:

$$\mu_i(y_i) \leftrightarrow \mu_i(P_i)$$

2) Чтобы получить выражение для химического потенциала, надо взять частную производную следующего вида:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

Так как G энергия Гиббса - функция состояния, то мы имеем право изменить порядок дифференцирования

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right)_{p, n_{i \neq j}}$$

3) Из фундаментального уравнения Гиббса:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i * dn_i$$

Следует, что:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Таким образом, мы можем записать равенство следующим образом:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{i \neq j}} = \bar{V}_i,$$

где \bar{V}_i - парциальный мольный объём i-го компонента.

4) Поскольку мы работаем с идеальными газами, выполняется закон Амага:

$$\bar{V}_i = V_{i,m} = \frac{RT}{P_i}$$

Таким образом:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_{j \neq i}} = \frac{RT}{P_i}$$

5) Чтобы проинтегрировать данное выражение, требуется определиться с пределами интегрирования. Поскольку должно μ_i быть равно:

$$\mu_i = \int_{P^\circ=1}^P \frac{RT}{P_i} dp$$

Получаем равенство вида:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, P^\circ = 1 \text{ бар}) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ = 1}$$

По этой причине химический потенциал зависит только от температуры. Чтобы перейти к уравнению (I) необходимо воспользоваться законом Дальтона:

$$P_\Sigma = \sum_i P_i$$

- **Химический потенциал компонентов реального газового раствора (II)**

1) Из общих соотношений термодинамики ранее мы получили соотношение вида:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} = \bar{V}_i$$

Для реальных смесей закон Амага в общем случае не выполняется. Необходимо прибегнуть к следующему допущению:

$$\bar{V}_i \approx V_m$$

Таким образом, становится возможным использовать уравнение состояния. В данной ситуации самым гибким является вириальное уравнение состояния, разложение которого будем вести по степеням давления:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n} = \frac{RT}{p} (1 + B_2^* p + \dots)$$

2) Проинтегрируем данное выражение:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, P^\circ = 1) + \int_{P^\circ=1}^P \frac{RT}{p} (1 + B_2^*p + \dots) dp$$

Выделяется часть, идентичная случаю идеального газового раствора:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, P^\circ = 1) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ = 1} + RT \int_{P^\circ=1}^P (B_2^*p + \dots) dp$$

Для того, чтобы облегчить понимания и структурировать зависимость подобного типа, Льюис предложил ввести функцию летучести (фугитивности):

$$f_i = \gamma_f * p_i,$$

где $\gamma_f(T, P)$ -коэффициент летучести i-го компонента, безразмерная величина.

Данная функция связана с интегралом $RT \int_{P^\circ=1}^P (B_2^*p + \dots) dp$ следующим образом:

$$\int_{P^\circ=1}^P (B_2^*p + \dots) dp = \ln \gamma_f$$

3) Таким образом получаем:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, P^\circ = 1) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ = 1} + RT \ln \gamma_f$$

Первые два слагаемых ($\mu_i^\circ(T, P^\circ = 1) + RT \ln \frac{p_i}{P^\circ = 1}$) в данном выражении являются химическим потенциалом идеального газа и обозначаются как μ_i^{id} , а последнее слагаемое отвечает за отклонение от идеального поведения. Так мы получаем равенство (II).

• **Химический потенциал компонентов идеального конденсированного раствора (III)**

1) Поскольку в случае конденсированной фазы нельзя воспользоваться допущением:

$$\bar{V}_i \approx V_m$$

То ранее полученное выражение нельзя применить к данной задаче.

2) Воспользуемся частным условием равновесия (для простоты конденсированный раствор принимаем жидким):

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(g)}$$

Считаем, что температура и давление зафиксированы:

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{p_i}{P^\circ = 1}$$

3) Согласно закону Рауля о парциальном давлении:

$$p_i = x_i * p_i^s,$$

где p_i^s - давление насыщенного пара над i-ым компонентом.

4) Таким образом, мы можем переписать равенство из пункта 1:

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{p_i^s}{P^\circ = 1} + RT \ln x_i$$

Примечание: далее в течение всего курса «х» будет использоваться для обозначения мольной доли компонента конденсированной фазы, а «у» для мольной доли газового раствора.

5) Первые два слагаемых удобно считать стандартным химическим потенциалом компонента жидкого раствора. Тогда выражение примет следующий вид:

$$\mu_i^{(l)}(T, P, x_i) = \mu_i^{\circ(l)}(T, P) + RT \ln x_i$$

Таким образом мы получили равенство (III).

- **Химический потенциал компонентов реального конденсированного раствора (IV)**

1) Льюис вводит понятие активности, как аналог концентрации в реальном растворе:

$$x_i(\text{идеальный раствор}) \rightarrow a_i(\text{реальный раствор})$$

При этом активность может быть выражена как:

$$a_i(\text{реальный раствор}) = x_i * \gamma_i$$

Определение 8.1. Активность – безразмерная величина. Это можно увидеть из формулы:

$$a_i = e^{\frac{\mu_i - \mu_i^{\circ}}{RT}}$$

Существует множество концентрационных шкал. Каждой шкале соответствует своё численное значение активности и свой коэффициент активности.

Определение 8.2. Коэффициент активности - безразмерная величина.

Примечание: из безразмерности активности и коэффициента активности возникает вопрос относительно размерности концентрации - получается, что она тоже безразмерная?

Ответ на вопрос: мы работаем с **приведенными величинами**. То есть с соответствующими концентрациями, деленными на единичные концентрации (при заданных условиях, обычно при стандартном давлении в 1 бар).

В термодинамике не существует стандартизации концентраций. Не путать с концентрацией при стандартных условиях.

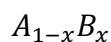
2) Соответственно, химический потенциал компонентов в реальном растворе будет иметь вид:

$$\mu_i^{(l)}(T, P, x_i) = \mu_i^{\circ(l)}(T, P) + RT \ln a_i$$

Таким образом, мы получили выражение (IV).

8.3. Интегральные свойства раствора

1) Рассмотрим систему растворитель (A) и растворенное вещество (B):



2) Воспользуемся теоремой Эйлера об однородных свойствах:

$$z = \sum_i \bar{z}_i$$

где z - интегральное молярное свойство; \bar{z}_i - парциальное молярное свойство.

3) Применительно к термодинамике:

$$z \equiv G \quad \text{и} \quad \bar{z}_i \equiv \mu_i$$

Таким образом:

$$G = \sum_i \mu_i * n_i$$

Перепишем выражение для нашей системы:

$$G_m(A_{1-x}B_x) = (1-x) * \mu_A + x * \mu_B$$

4) Для **реального раствора** равенство принимает следующий вид:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

Перейдём в шкале мольных долей как к самой удобной:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

Подставим данное выражение в записанную ранее формулу:

$$G_m = (1-x)\mu_A^\circ + x\mu_B^\circ + (1-x)RT \ln x_A + xRT \ln x_B + (1-x)RT \ln \gamma_A + xRT \ln \gamma_B$$

5) Так как мы рассматриваем бинарную систему, то $x_A = 1 - x_B$, следовательно:

$$G_m = [(1-x)\mu_A^\circ + x\mu_B^\circ] + \{(1-x)RT \ln(1-x) + xRT \ln x\} + \\ + \{(1-x)RT \ln \gamma_A + xRT \ln \gamma_B\}$$

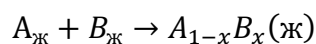
- Здесь первое слагаемое [1] – $[(1-x)\mu_A^\circ + x\mu_B^\circ]$ - уровень отсчета свойств раствора;
- Второе слагаемое [2] – $\{(1-x)RT\ln(1-x) + xRT\ln x\}$ - конфигурационный вклад в G_m (определяет хаотичное распределение частиц в растворе);
- Третье слагаемое [3] – $\{(1-x)RT\ln\gamma_A + xRT\ln\gamma_B\}$ - избыточная энергия $[G^{ex}]$ (вклад отклонения системы от идеальности).

6) Опишем основные соотношения:

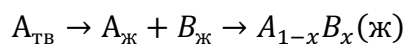
- $[1] + [2] = G_m^{id}$
- $[1] + [2] + [3] = G_m(\text{реал.})$
- $G_m - [1] = \Delta_{mix}G^{id}(\text{отн.}), \text{ при } G^{ex} = 0$
- $G_m - [1] = \Delta_{mix}G(\text{реал.}), \text{ при } G^{ex} \neq 0$

8.4. Выбор уровня отсчета свойства раствора или выбор стандартного состояния в термодинамике раствора

Важное правило: за стандартное состояние компонентов раствора ВСЕГДА выбираются компоненты в той же структуре, что и растворитель.



НО!



Пример: ZrO_2 и Y_2O_3 образуют раствор только в случае, если оба оксида находятся в кубической модификации.

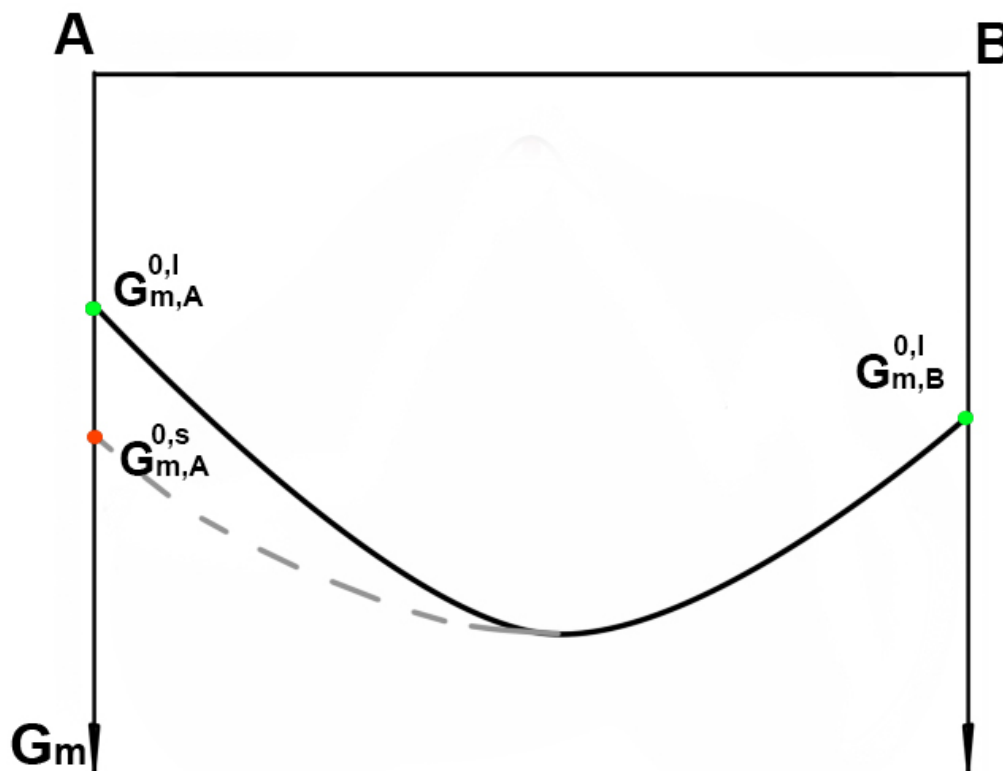


Рис.8.1. Графическая зависимость G_m мольной энергии Гиббса от состава двухкомпонентного раствора. Здесь в зеленых точках - должны выполняться предельные законы (вблизи точек данных компонентов линия имеет строго определённый наклон, который описывает предельное поведение раствора); красная точка - более устойчивое при комнатной температуре твёрдое состояние, если пытаться следовать уже имеющейся кривой, будет наблюдаться разрыв.

Как можно видеть из графика свободной энергии для раствора A-B, если вещество A при нормальных условиях более стабильно в твердом состоянии (s), то происходит разрывность свойств функции свободной энергии (так как \tan угла наклона касательной будет разный). Это делает невозможным анализ подобной системы из-за невыполнения предельных законов.

Уровни отсчёта свойств раствора:

Симметричная система сравнения	Асимметричная система сравнения
Нет разницы между растворителем и растворенным веществом	Есть разница между растворителем и растворенным веществом
А и В равноценны	А и В неравноценны

1)В симметричной системе сравнения в качестве уровня отсчета берем индивидуальные вещества в том же фазовом состоянии, что и раствор. Рассмотрим три случая.

- Когда $x_A \rightarrow 1$:

$$a_A \rightarrow 1; \gamma_A \rightarrow 1; p_A \rightarrow p_A^s$$

- Когда $x_B \rightarrow 1$:

$$a_B \rightarrow 1; \gamma_B \rightarrow 1; p_B \rightarrow p_B^s$$

- Когда $x_A \rightarrow 0$, то:

$$\gamma_A \rightarrow \gamma_A^\infty,$$

где γ_A^∞ - коэффициент активности при предельном разбавлении, справочная величина.

2)В асимметричной системе сравнения в качестве уровня отсчета берем индивидуальные вещества в том же фазовом состоянии, что и раствор. Рассмотрим два случая:

- Когда $x_A \rightarrow 1$:

$$a_A \rightarrow 1; \gamma_A \rightarrow 1; p_A \rightarrow p_A^s$$

- Когда $x_B \rightarrow 0$:

$$a_B \rightarrow x_B; \gamma_B \rightarrow 1; p_B \rightarrow K_{\Gamma,B} * x_B$$

Лекция 9. Условия химического равновесия

9.1. Выражение для расчета активности компонентов в разных системах сравнения

Как мы уже установили ранее, свободная энергия складывается из трех составляющих

$$G_m = G_m^\circ - TS^{id} + G^{ex}$$

- G_m° – уровень отсчёта (симметричная и асимметричная система сравнения)
- $-TS^{id}$ – конфигурационный член
- G^{ex} – избыточная энергия Гиббса (термодинамические модели)

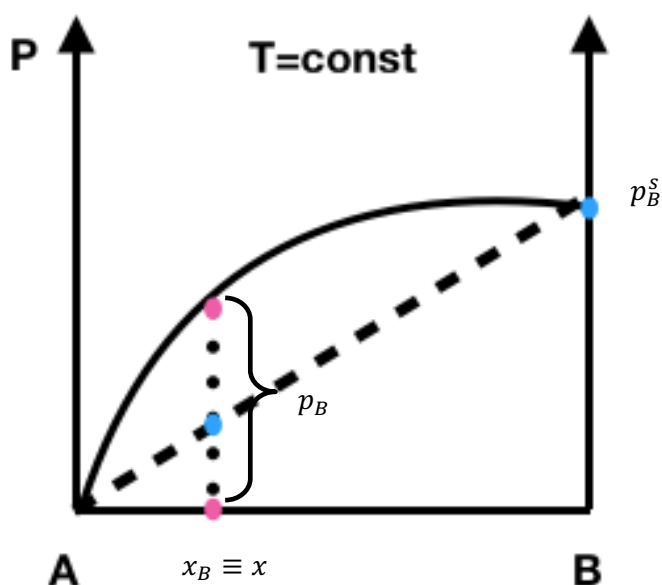


Рис.9.1. Диаграмма p - x для системы А–В

Задача №1: выразить a_B через измеримые в опыте величины в 2х системах сравнения

Для начала запишем частное условие равновесия:

$$\mu_B^{(g)} = \mu_B^{(l)}$$

Запишем далее выражение для химического потенциала идеального газа(слева) и реального раствора(справа)

$$\mu_B^{o,g} + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ = 1} = \mu_B^{o,l} + RT \ln a_B$$

Задача №2: выразить μ_B^o через измеримые в опыте величины,

Для решения задачи №2 рассмотрим две системы сравнения

1.Симметричная система сравнения

Условия нормировки:

$$x_B \rightarrow 1, \gamma_B \rightarrow 1, a_B \rightarrow 1, p_B \rightarrow p_B^s$$

Подставляя предельные значения в формулу, выведенную ранее:

$$\mu_B^{o,g} + RT \ln \frac{p_B^s}{p^\circ = 1} = \mu_B^{o,l} + RT \ln 1$$

$$\mu_B^{o,g} + RT \ln \frac{p_B^s}{p^\circ = 1} = \mu_B^{o,l}$$

$$\mu_B^{o,g} + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ = 1} = \mu_B^{o,g} + RT \ln \frac{p_B^s}{p^\circ = 1} + RT \ln a_B$$

Откуда в итоге мы получаем решение **задачи №1:**

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^s}$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{p_B}{x_B * p_B^s} = \frac{p_B}{p_B^{id}}$$

Следовательно, возможны три случая отклонения от закона Рауля: **знакопеременное** (рис.9.2), **положительное** (рис.9.3) и **отрицательное** (рис.9.4).



Рис.9.2. Знакопеременное отклонение от закона Рауля



Рис.9.3. Положительное отклонение от закона Рауля



Рис.9.4. Отрицательное отклонение от закона Рауля

2. Асимметричная система сравнения

Условия нормировки:

$$x_B \rightarrow 0, \gamma_B \rightarrow 1, a_B \rightarrow x_B, p_B \rightarrow x_B * K_{\Gamma,B}$$

Подставляя предельные значения в формулу, выведенную ранее:

$$\mu_B^{o,g} + RT \ln \frac{x_B * K_{\Gamma,B}}{p^\circ = 1} = \mu_B^{o,l} + RT \ln x_B$$

$$\mu_B^{o,g} + RT \ln \frac{K_{\Gamma,B}}{p^\circ = 1} = \mu_B^{o,l}$$

$$\mu_B^{o,g} + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ = 1} = \mu_B^{o,g} + RT \ln \frac{K_{\Gamma,B}}{p^\circ = 1} + RT \ln a_B$$

Откуда в итоге мы получаем решение задач №1-2:

$$a_B = \frac{p_B}{K_{\Gamma,B}}$$

Как можно понять из формулы, константа Генри определяется отрезком, отсекаемым касательной на оси В

Следовательно, численное значение активности зависит от выбора системы отсчета

9.2. Конфигурационный член свободной энергии.

Опишем основные модели смешения растворов:

1. Идеальное смешение (хорошо реализуется в газах, слабо – в растворах)

$$\Delta_{mix}G^{id} = RT \sum_i x_i \ln x_i$$

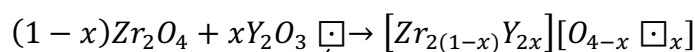
2. Модель подрешеток (sublattice) – система структурно-эквивалентных позиций в кристалле.

Рассмотрим модель с 2-мя видами подрешеток (хотя их может быть больше): катионной и анионной.

Для расчета энтропии смешения в данной модели используется **формула Тёмкина**:

$$S = -R \left[\sum_{i(\text{кат.})} n_i \ln x_i + \sum_{j(\text{анион.})} n_j \ln x_j \right]$$

Для примера рассмотрим раствор $Y_2O_3-ZrO_2$ (для удобства удвоим формулу ZrO_2)



Катионная подрешетка	n_i	x_i	$\sum_i n_i$	Анионная подрешетка	n_j	x_j	$\sum_j n_j$
Zr	$2(1-x)$	$\frac{2(1-x)}{2}$	2	O	$4-x$	$\frac{4-x}{4}$	4
Y	$2x$	$\frac{2x}{2}$	2	\square	x	$\frac{x}{4}$	4

Подставляя данные в **формулу Тёмкина**, получим выражение для расчета энтропии смешения:

$$S = -R \left\{ [2(1-x) \ln(1-x) + 2x \ln x] + \left[(4-x) \ln \frac{4-x}{4} + x \ln \frac{x}{4} \right] \right\}$$

9.3. Избыточная энергия Гиббса раствора

Термодинамическая модель – аналитическая зависимость характеристичной функции (G) от естественных переменных (T,p,n). Эти аналитические зависимости должны удовлетворять следующим требованиям:

- Быть физически корректными (должны выполняться предельные закон
- Описывать свойства в пределах экспериментальной погрешности

Термодинамические модели подразделяются на следующие группы:

- Формально-математические (полиномиальные функции)

- «Физические» модели локального состава (NRTL, UNIQUAC)
- Групповые модели (схожи с инкрементными схемами)
- Модели с использованием квантово-химических расчетов (ab initio)

Рассмотрим формально-математическую модель избыточной энергии Гиббса раствора

Пусть есть бинарная система А-В(раствор), тогда для ее избыточной энергии Гиббса корректна следующая формула(согласно формально-математической модели):

$$G^{ex} = x(1 - x) \sum_i^n g_i * x^i,$$

где g_i -варьируемый параметр: $g_i = g_{i0} + g_{i1}T + g_{i2}T \ln T + \dots$

Множитель $x(1-x)$ необходим для равенства нулю избыточной энергии при граничных составах.

Рассмотрим, как реализуется данная модель в различных типах растворов:

Тип раствора	G^{ex}
Идеальный	$0 (g_i = 0)$
Регулярный	$x(1 - x)g_{00}$
Атермальный	$x(1 - x)g_{01}T$
Квазирегулярный	$x(1 - x)(g_{00} + g_{01}T)$
Субрегулярный	$x(1 - x)(g_{00} + g_{01}x)$

Примером регулярного раствора может являться раствор веществ со сходным размером частиц, химическими свойствами и строением (например толуол-бензол, пропанол-бутанол)

Примером атермального раствора является раствор полимера в мономере, то есть раствор веществ близкой химической природы, но с очень разными размерами частиц.

- Как будут выглядеть зависимости $\Delta_{mix}G$ от состава для разных типов растворов?

1. Идеальный раствор ($g_i = 0$)

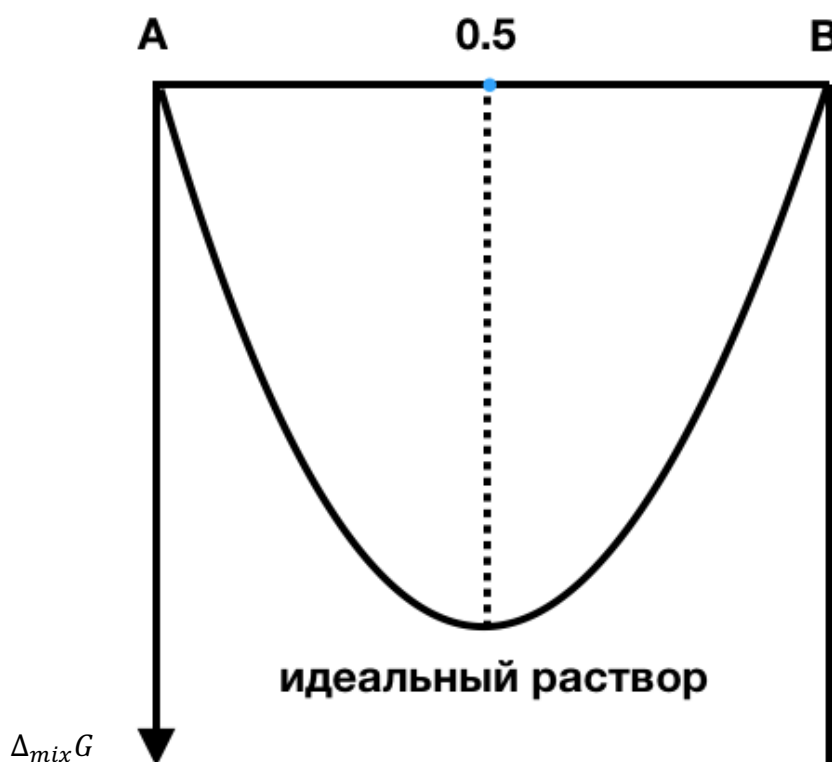


Рис.9.2. Профиль $\Delta_{mix}G$ системы А–В для идеального раствора

2. Регулярный раствор ($g_{00} < 0$)

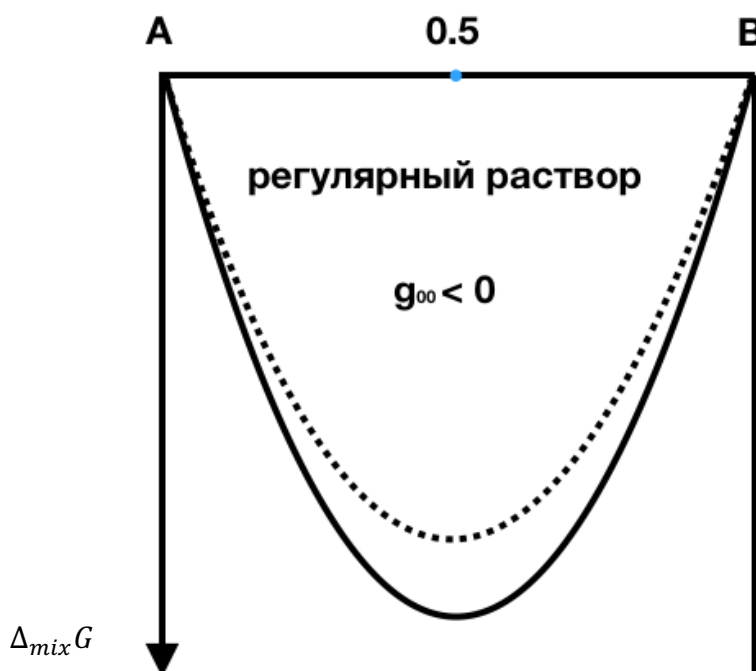


Рис.9.3. Профиль $\Delta_{mix}G$ системы А–В для регулярного раствора ($g_{00} < 0$)

3. Регулярный раствор ($g_{00} > 0$)

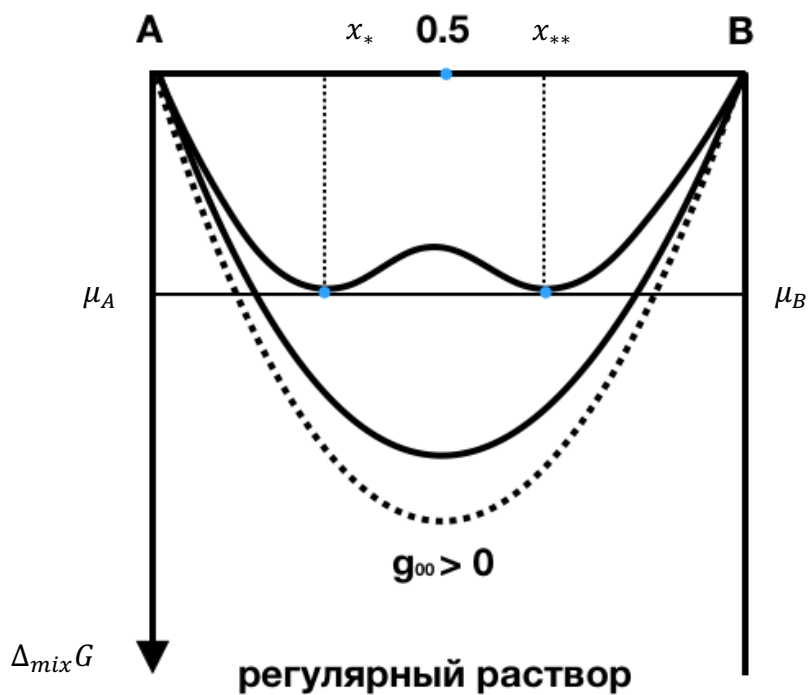


Рис.9.4. Профиль $\Delta_{mix}G$ системы А–В для регулярного раствора ($g_{00} > 0$)

Примечание: вид верхней кривой вызван расслаиванием жидкости. К тому же, отрезки, отсекаемые на осях, общей касательной, равны химическим потенциалам А и В. Причем:

$$\mu_A(x_*) = \mu_A(x_{**})$$

$$\mu_B(x_*) = \mu_B(x_{**})$$

Рассмотрим более подробно явление расслаивания жидкости.

Для начала вспомним определение парциальных мольных свойств

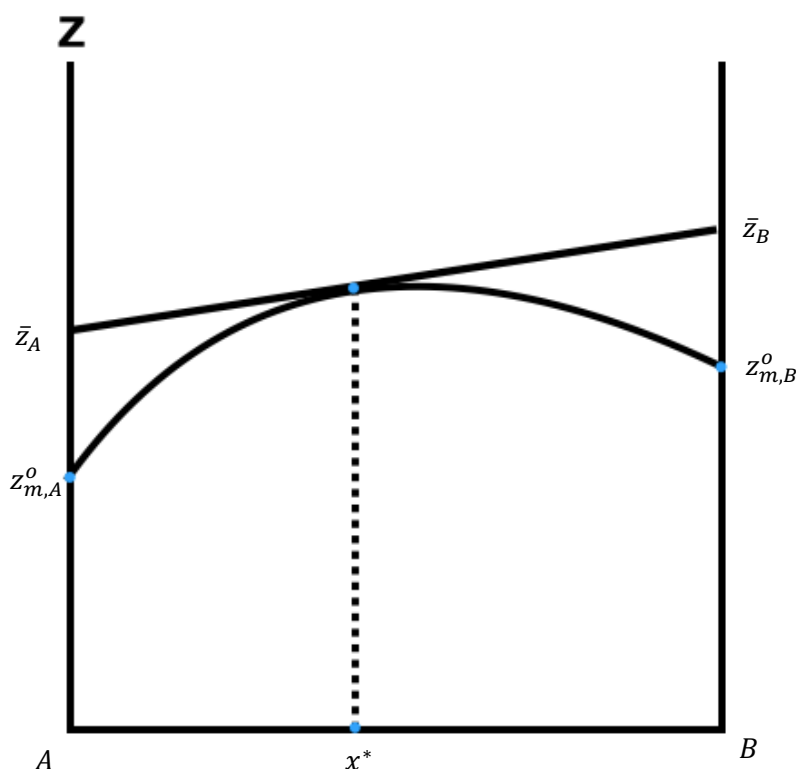


Рис.9.5. Интегральные и парциальные мольные свойства

Для энергии Гиббса раствора парциальным мольным свойством будет химический потенциал, что отмечено на рис.9.4.

Теперь мы можем рассмотреть профиль энергии Гиббса раствора, в котором происходит расслоение (рис.9.6.). Точки К – точки локального минимума, точки Р – точки перегиба, точка М – локального максимума. Сопоставим полученную кривую с диаграммой $\mu_A - x$ (рис.9.7)

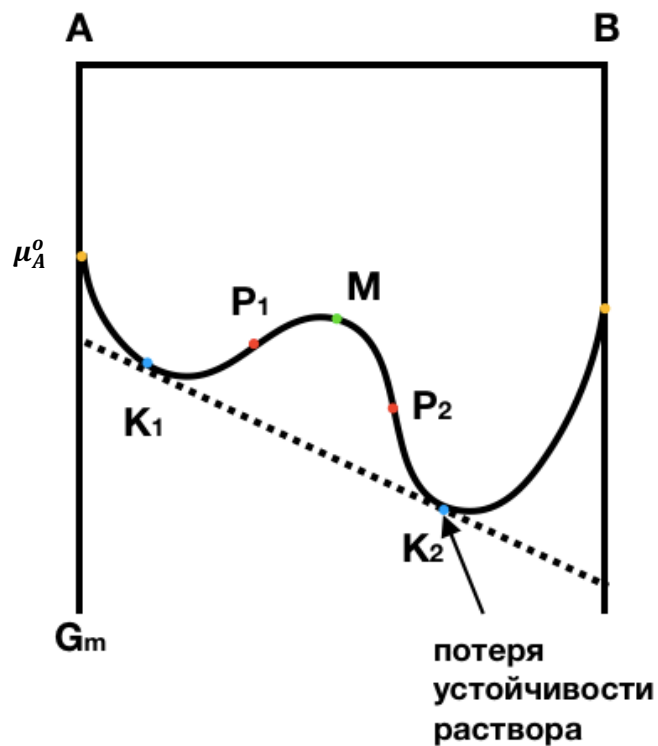


Рис.9.6. Энергия Гиббса при
расслаивании жидкости

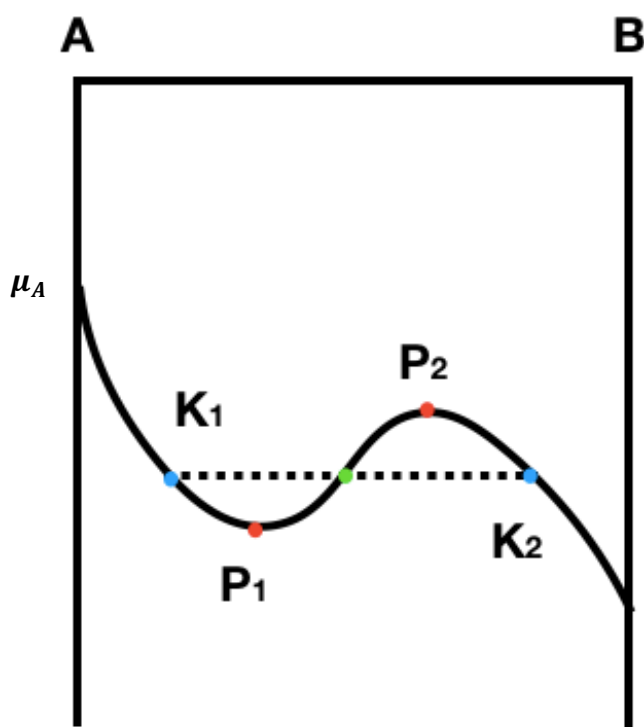


Рис.9.7. Кривая зависимости $\mu_A - x$

- K_1 и K_2 – точки бинодали (область абсолютной устойчивости раствора)
- P_1 и P_2 – точки спинодали (область абсолютной неустойчивости раствора)
- Между K_1P_1 и K_2P_2 реализуется область метастабильного существования раствора

9.4. Функция стабильности

Все подобные аномалии описываются с использованием понятия стабильности. Рассмотрим его более подробно.

Энергия Гиббса в состоянии равновесия обладает следующими свойствами:

$$dG_{T,p,n} = 0, \quad d^2G_{T,p,n} > 0 \text{ (признак минимума)}$$

Если записать это в полной форме, то мы получим выражение следующего вида:

$$\sum_i^{k-1} \sum_j^{k-1} \frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} dx_i dx_j > 0$$

Запишем данное выражение в форме матрицы:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_{k-1}} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial x_2 \partial x_1} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial x_{k-1}^2} \end{vmatrix} > 0$$

Из курса линейно алгебры мы знаем, что для выполнения неравенства, нужно соблюсти условие неотрицательности всех диагональных миноров матрицы:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} > 0$$

- $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}$ называется **функцией стабильности** или **функцией Даркена**.

Именно с помощью функции стабильности можно оценить устойчивость раствора и анализировать какие-либо осцилляции, происходящие в нем.

9.5. Термодинамическое определение идеального раствора

Раствор, называемый идеальным, должен соответствовать следующим требованиям:

- $\Delta_{mix} S_m = -R \sum_i x_i \ln x_i$
- $\Delta_{mix} H = 0$
- $\Delta_{mix} V = 0$ (= 0 для всех типов растворов из таблицы)

Последние два условия выводятся из

А) уравнения Гиббса-Гельмгольца: $H = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_{p,n}$

Б) соотношения из фундаментального уравнения Гиббса: $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n}$

- Для регулярного раствора справедливо:

$$G^{ex} = x(1-x)g_{00} \Rightarrow \Delta_{mix} H = x(1-x)g_{00}$$

- Для атермального раствора справедливо:

$$G^{ex} = x(1-x)g_{01}T \Rightarrow \Delta_{mix} H = 0$$

Лекция 10. Экспериментальные методы определения термодинамических свойств растворов.

Для определения активности интересующего компонента в изучаемой фазе (пусть фаза состоит из компонентов А и В), необходимо привести изучаемую фазу в состояние равновесия с контрольной фазой. Основное требование к контрольной фазе – её свойства известны и их можно выразить через свойства компонентов в системе сравнения.

Замечание: интересующий компонент присутствует как в контрольной фазе, так и в системе сравнения.

Поскольку изучаемая и контрольная фаза находятся в состоянии равновесия, все аналитические выражения должны выводиться из частного условия равновесия. То есть при $T=\text{const}$, $P=\text{const}$:

$$\mu_A^{\text{изучаемая}} = \mu_A^{\text{контрольная}}$$

Для простоты понимания, вспомним связь потенциала растворителя и энергии Гиббса:

$$\mu_A^o = \frac{G}{n_A} = G_m,$$

где μ_A^o - потенциал чистого вещества А.

При образовании раствора потенциал понижается:

$$\mu_A = \mu_A^o + RT \ln a$$

Для простоты рассматривается идеальный раствор, то есть:

$$\gamma_A = 1$$

Таким образом, мы имеем право записать.

$$\mu_A = \mu_A^o + RT \ln x$$

При введении вещества в раствор, температура кристаллизации будет ниже, чем у чистого растворителя; температура кипения будет выше, чем у чистого раствора; давление пара растворителя над раствором по отношению к чистому веществу будет ниже.

Определение 10.1. Коллигативные свойства раствора - свойства, которые не зависят от природы растворенных частиц, а зависят только от их количества

Коллигативные свойства работают только для разбавленных растворов.

Группы коллигативных свойств

1) **Понижение давления пара над раствором** (эквивалент закона Рауля):

$$x_B = \frac{P_A^S - P_A}{P_A^S}$$

2) **Понижение температуры кристаллизации** раствора по сравнению с чистым растворителем;

$$\Delta T_m = K_{кр} * m,$$

где $K_{кр}$ - криоскопическая постоянная, справочная величина; m - моляльность раствора.

3) **Повышение температуры кипения** раствора по сравнению с чистым растворителем:

$$\Delta T_b = K_{эб} * m,$$

где $K_{кр}$ - эбуллиоскопическая постоянная, справочная величина; m - моляльность раствора.

4) **Осмоз:**

$$\pi = CRT,$$

где π - осмотическое давление; $R=0,082$ (л*атм*моль⁻¹*К⁻¹)

10.1. Экспериментальные методы определения активности:

1) Из коллигативного свойства понижения давления пара над раствором можно сформулировать один из методов определения активности – **метод определения пара**. Он следует из следующих соотношений, характерных для активности, если система симметричная:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^s}$$

Если же система асимметричная:

$$a_i = \frac{P_i}{K_{T,i}}$$

где $K_{T,i}$ - константа Генри.

2) **Использование изменения температуры замерзания** для определения a_A активности растворителя. Для этого необходимо знать частное условие равновесие в виде равенства химических потенциалов:

$$\mu_A^l = \mu_A^s$$

Если при кристаллизации выделяется чистый растворитель, то условие равновесия примет следующий вид:

$$\mu_A^l = \mu_A^{s,0},$$

где $\mu_A^{s,0}$ - чистое твёрдое вещество.

Введём в данное выражение активность:

$$\mu_A^{l,0} + RT \ln a_A^l = \mu_A^{s,0}$$

Чтобы избавиться от функций, численные значения которых неизвестны, выразим одно через другое переносом:

$$RT \ln a_A^l = \mu_A^{s,0} - \mu_A^{l,0} = -\Delta_m G_A$$

Графически разность двух потенциалов может быть представлена как $\Delta_m G_A$.

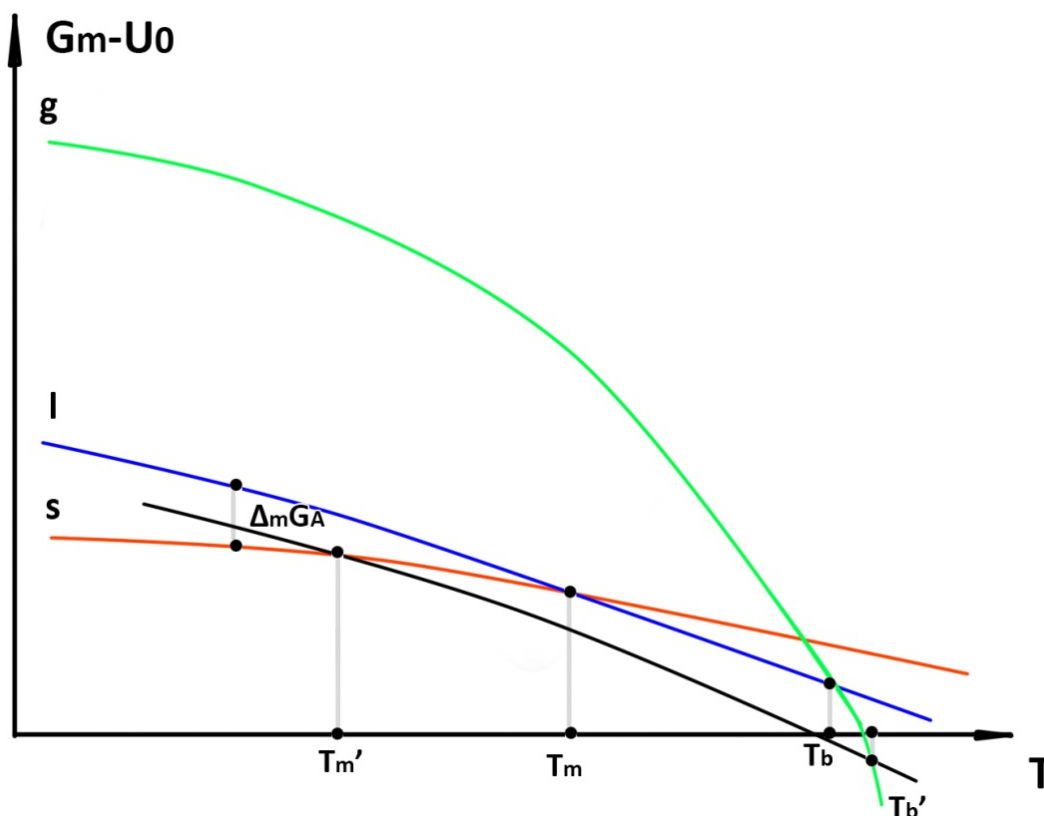


Рис.10.1. График $G_m - U_0(T)$. Зависимость G_m мольной энергии Гиббса, отсчитанной относительно уровня U_0 внутренней энергии при абсолютном нуле от T температуры. Здесь твёрдая фаза - красная линия s ; жидкая фаза - синяя линия l ; газообразная фаза - зелёная линия g ; химический потенциал A в растворе - чёрная линия. Чем больше значение S энтропии, тем больше угол наклона графика. T_m - температура плавления; T_b - температура кипения.

Таким образом:

$$\ln a_A^l = \frac{-\Delta_m G_A}{RT}$$

Для нахождения этой величины экспериментально используют дифференциальный сканирующий калориметр. Поскольку $\Delta_m G_A$ мы можем представить как:

$$\Delta_m G_A = \Delta_m H_A - T \Delta_m S_A$$

Энтропия для обратимого фазового перехода может быть записана следующим образом:

$$\Delta_m S_A = \frac{\Delta_m H_A}{T_m}$$

Подставим в исходное выражения для энергии Гиббса плавления, получим:

$$\Delta_m G_A = \Delta_m H_A \left(1 - \frac{T}{T_m}\right)$$

Это означает, что для определения $\Delta_m G_A$ необходимо знать только $\Delta_m H_A$ и T_m . $\Delta_m H_A$ энтальпия плавления и T_m температура плавления - справочные величины. Если растворитель экзотический и он не указан в справочниках, используют дифференциальный сканирующий калориметр.

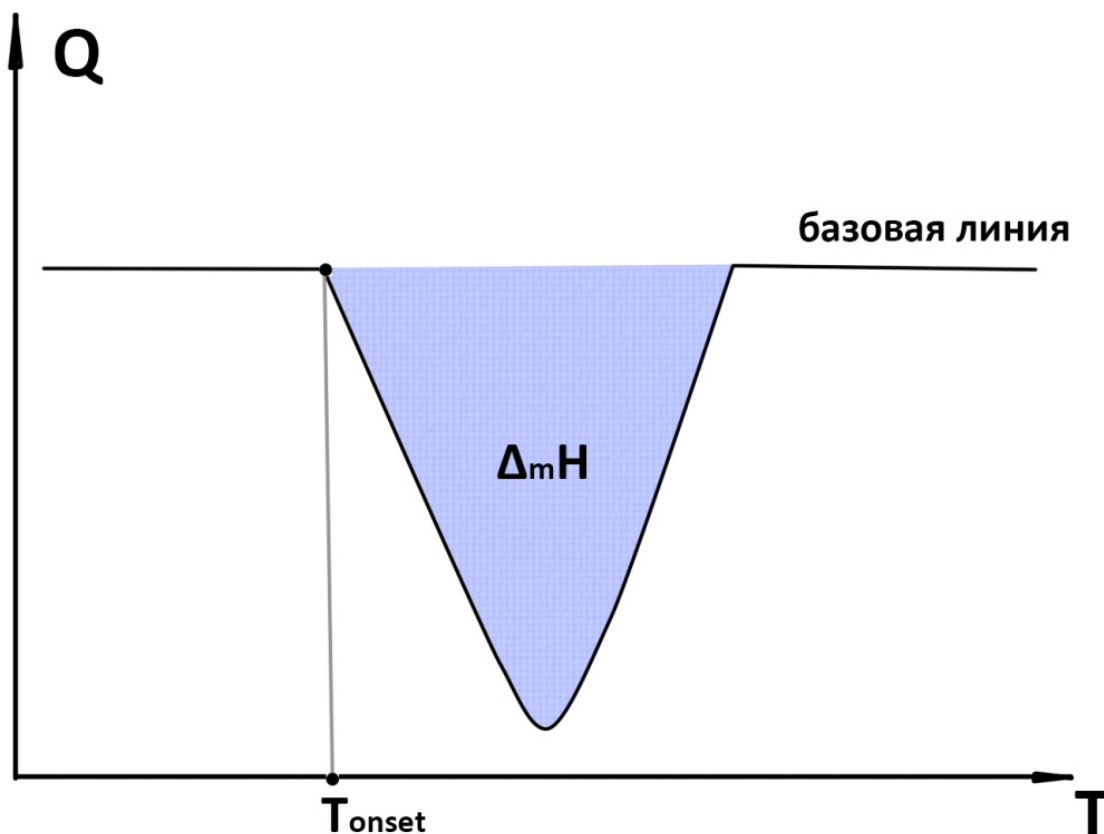


Рис.10.2. Пример графика $Q(T)$, получаемый при использовании дифференциального сканирующего калориметра. Здесь T_{onset} - температура плавления. Площадь образованного пика будет соответствовать энтальпии плавления.

Подставляем полученные таким образом величины в начальное выражение:

$$\ln a_A = \frac{-\Delta_m G_A}{RT} = \frac{\Delta_m H_A \left(1 - \frac{T}{T_m}\right)}{RT}$$

Таким образом из опыта может быть получен набор значений при x_A (растворимость) различных T , то есть определён коэффициент активности γ_A .

3) Измерение осмотического давления. Устройство осмометра:

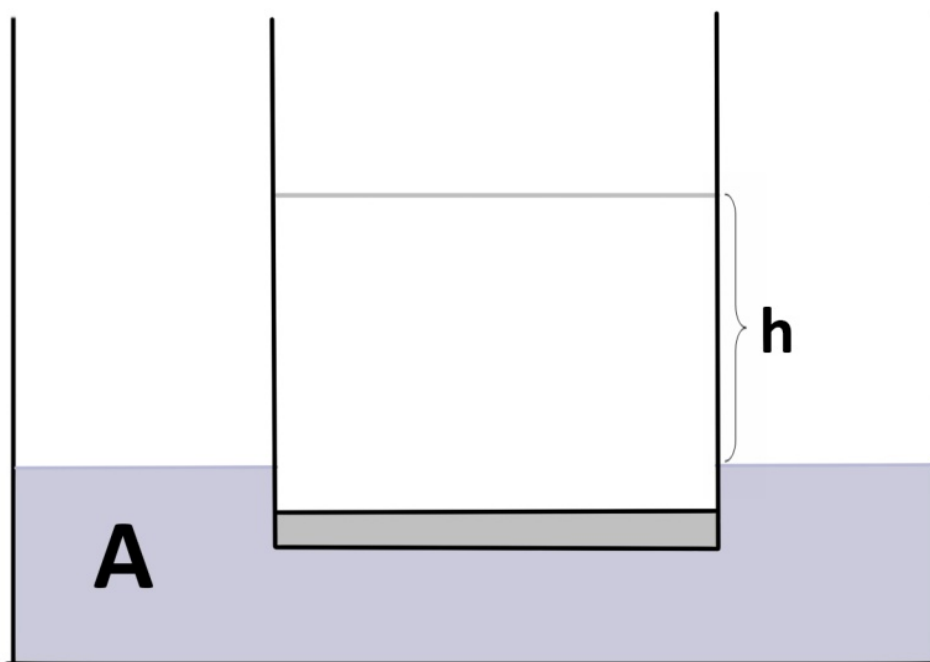


Рис.10.3. В кювету, в которой находится растворитель А, помещают трубку с проницаемой для А мембраной. В результате уровень жидкости в опущенной трубке повышается.

Из курса физики мы знаем, что:

$$\pi = \rho gh$$

Особенность данного метода - раствор и растворитель находятся под разными давлениями.

Из условия фазового равновесия:

$$\mu_A^{0,l} = \mu_A^l$$

Но здесь, поскольку раствор находится под другим давлением, справедливо равенство вида:

$$\mu_A^l = \mu_A^{0,l,*}(T, P^0 + \pi) + RT \ln a_A$$

Надо выразить $\mu_A^{0,l}(P^0)$ через $\mu_A^{0,l,*}(P^0 + \pi)$, то есть найти стандартный химический потенциал:

$$\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial G_{m,A}}{\partial P}\right)_{T,n}$$

Из фундаментального уравнения Гиббса:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

Следует, что:

$$\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial P}\right)_{T,n} = V_{m,A}$$

где $V_{m,A}$ - мольный объём чистого вещества А.

Проинтегрируем выражение и получим:

$$\mu_A^{0,l}(P^0) + \int_{P^0}^{P^0+\pi} V_m dP = \mu_A^{0,l,*}(P^0 + \pi)$$

Можем принять, что мольный объём не зависит от давления. Тогда выражением принимает следующий вид:

$$\mu_A^{0,l}(P^0) + V_{m,A}(P^0 + \pi) = \mu_A^{0,l,*}(P^0 + \pi)$$

Таким образом:

$$\mu_A^{0,l}(P^0) - \mu_A^{0,l,*}(P^0 + \pi) = -\pi V_{m,A}$$

Выразим активность:

$$\ln a_A = \frac{-\pi V_{m,A}}{RT}$$

Данный метод широко используется при определении термодинамических свойств растворов биополимеров или высокомолекулярных соединений.

10.2. Методы определения летучести

$$1) \ln \gamma_f = \frac{-1}{RT} \int_0^P (V^{id} - V) dP$$

где V^{id} - расчёт по уравнению состояния идеального газа; V - измеримый объём реального газа.

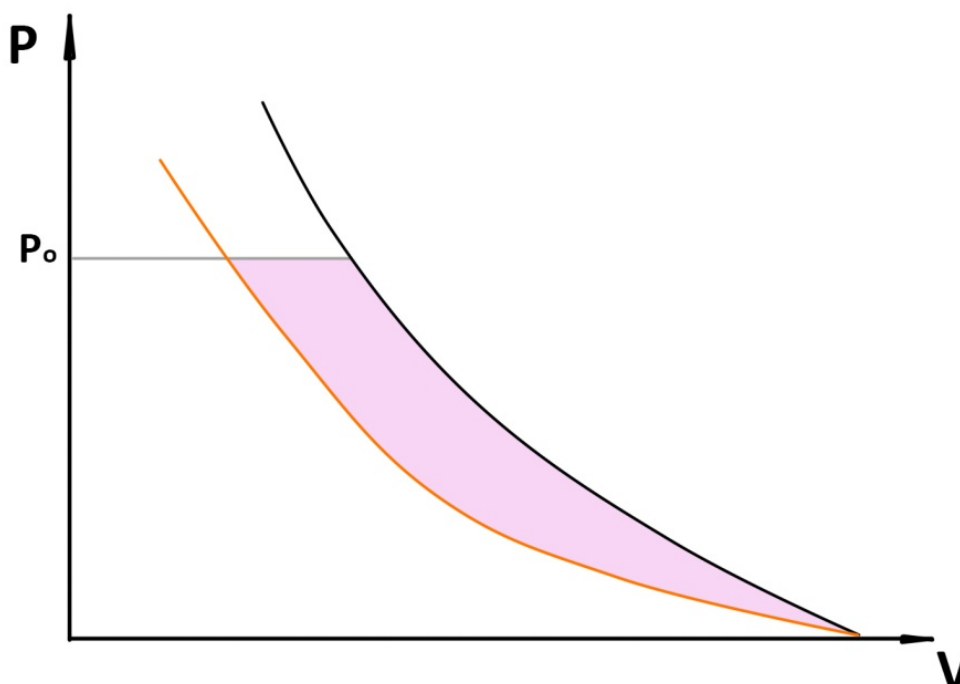


Рис.10.4. Графический метод определения интеграла $\int_0^P (V^{id} - V) dP$. Красная линия - поведение реального газа; чёрная линия - поведение идеального газа. Красная область - значение интеграла.

2) Введение функции:

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V$$

Тогда:

$$RT \ln \gamma_f = RT \ln P + \int_0^P \alpha dP$$

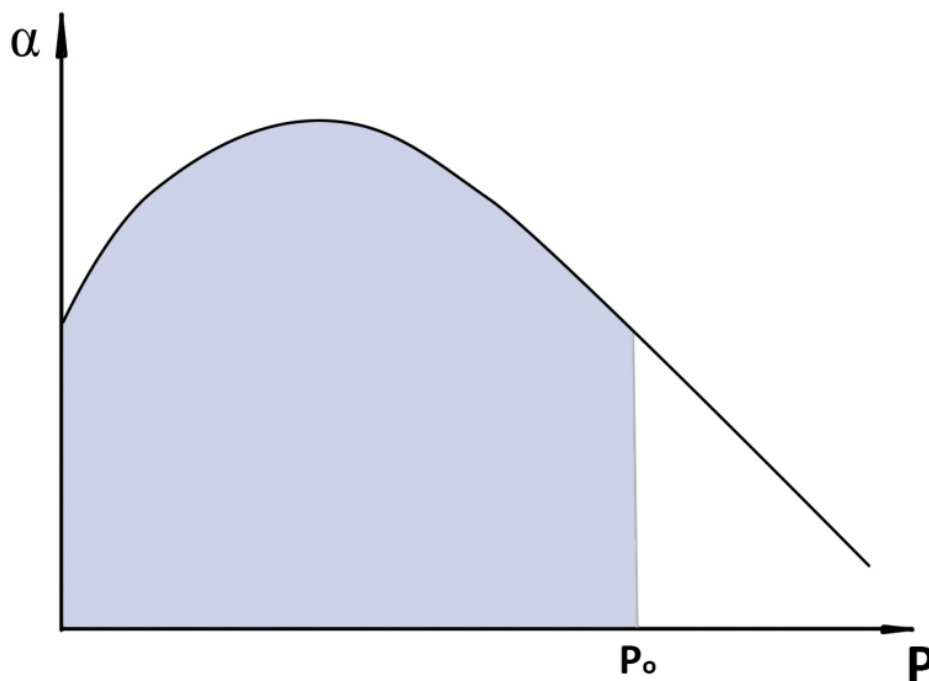


Рис.10.5. Графический метод определения интеграла $\int_0^P \alpha \, dP$. Синяя область - значение интеграла.

3) Через парциальное давление вещества:

$$P_i = \sqrt{f P_i^{id}}$$

Данная формула является самой простой и удобной для того, чтобы прикинуть значение летучести.

10.3. Построение фазовых диаграмм

Способы построения фазовых диаграмм:

- 1) Экспериментальные (методы термического анализа), изучается топология фазовых диаграмм;
- 2) Расчетные ($\min G_{T,P,n}$ или частные условия равновесия), изучается топология поверхности энергии Гиббса системы.

Любая фазовая диаграмма и все особенности её топологии есть результат проецирования топологических особенностей поверхности энергии Гиббса системы на плоскость термодинамических переменных.

Вывод правила фаз Гиббса:

Устанавливает соотношение между C - числом степеней свободы, K - числом компонентов и Φ - числом фаз и возможных дополнительных условий. В термодинамике, C число степеней свободы задаётся числом переменных, необходимых для описания системы (внешние переменные, количество которых ограничено) из которых вычитают число уравнений связи между переменными. Таким образом, C можно определить как количество параметров, которые можно варьировать, не изменяя состав системы.

Переменные, необходимые для системы (**внешние переменные**) определяются контактом системы с окружением.

Типы контактов:

- Термический (1);
- Механический (1);
- Диффузионные (k);
- Дополнительные контакты (m).

То есть для одной фазы $2+k+m$, а всего $\Phi(2+k+m)$

Типы уравнений связи:

- Условие равновесия, налагаемое на систему (термическое - 1 уравнение; механическое - 1 уравнение; фазовое - k уравнений; дополнительные условия равновесия - сколько дополнительных условий связи, то есть m), то есть всего $(\Phi-1)(2+k+m)$;
- Условие, определяющиеся уравнением Гиббса-Дюгема (для каждой фазы одно).

То есть всего $(\Phi-1)(2+k+m)+\Phi+m^*$.

Подводя итоги, получим, что:

$$C = \Phi(2+k+m) - (\Phi-1)(2+k+m) - \Phi - m^* = 2+k+m - \Phi - m^*$$

Правило фаз Гиббса - логическое следствие уравнений равновесий.

10.4.Расчёты фазовых равновесий

1)Используя общее условие равновесия, то есть $\min G_{T,P,n}$, рассчитывается с помощью графика;

2)Используя частные условия равновесия. То есть используя равенство химических потенциалов:

$$\mu'_A = \mu''_A$$

Либо используя равенство дифференциалов химических потенциалов вдоль кривой фазового равновесия:

$$d\mu'_A = d\mu''_A$$

Далее рассчитывается аналитически.

Расчёт фазовых диаграмм однокомпонентных систем из общего условия равновесия

Пусть в системе образуются g газообразные, l жидкие и s твёрдые фазы. Тогда:

$$\mu_A^0 = G_{m,A}$$

Поскольку энергия Гиббса такой системы может быть записана как:

$$G = n_s G_{m,s} + n_l G_{m,l} + n_g G_{m,g}$$

Чтобы найти минимум G требуется найти минимум для каждой из фаз.

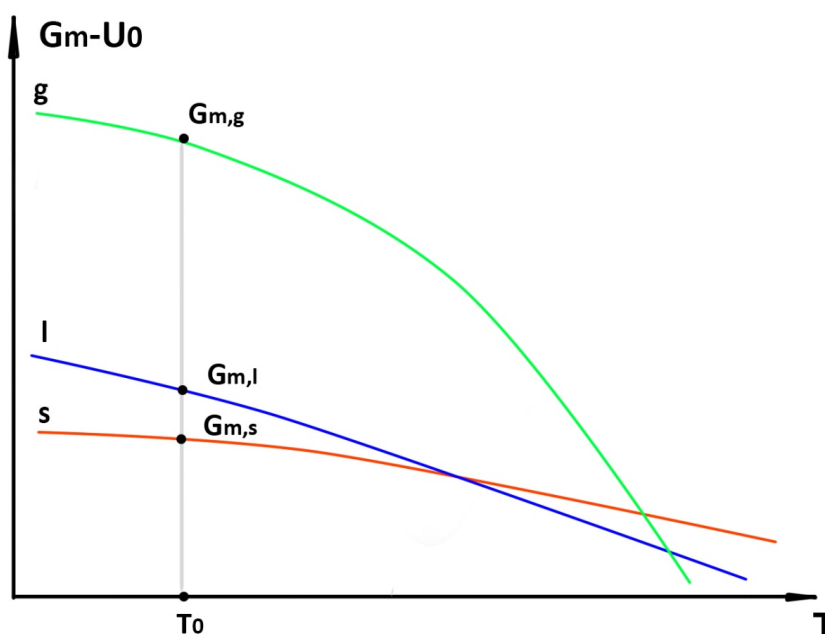


Рис.10.5. Зависимость мольной энергии Гиббса, отсчитанной относительно уровня U_0 внутренней энергии при абсолютном нуле от температуры. Здесь твёрдая фаза – красная линия s ; жидкая фаза – синяя линия l ; газообразная фаза – зелёная линия g . График строится при $P=\text{const}$. В данном случае, для достижения минимальной G нужно, чтобы $n_s=n_A$, $n_l=n_g=0$.

Лекция 11. Фазовые диаграммы однокомпонентной и бинарной системы.

11.1.Общий принцип построения фазовых диаграмм.

Имея несколько графиков $G(T)$ при различных P следует выполнить построение $P(T)$ такого графика. Далее, параллельным переносом, объединить все полученные графики $P(T)$.

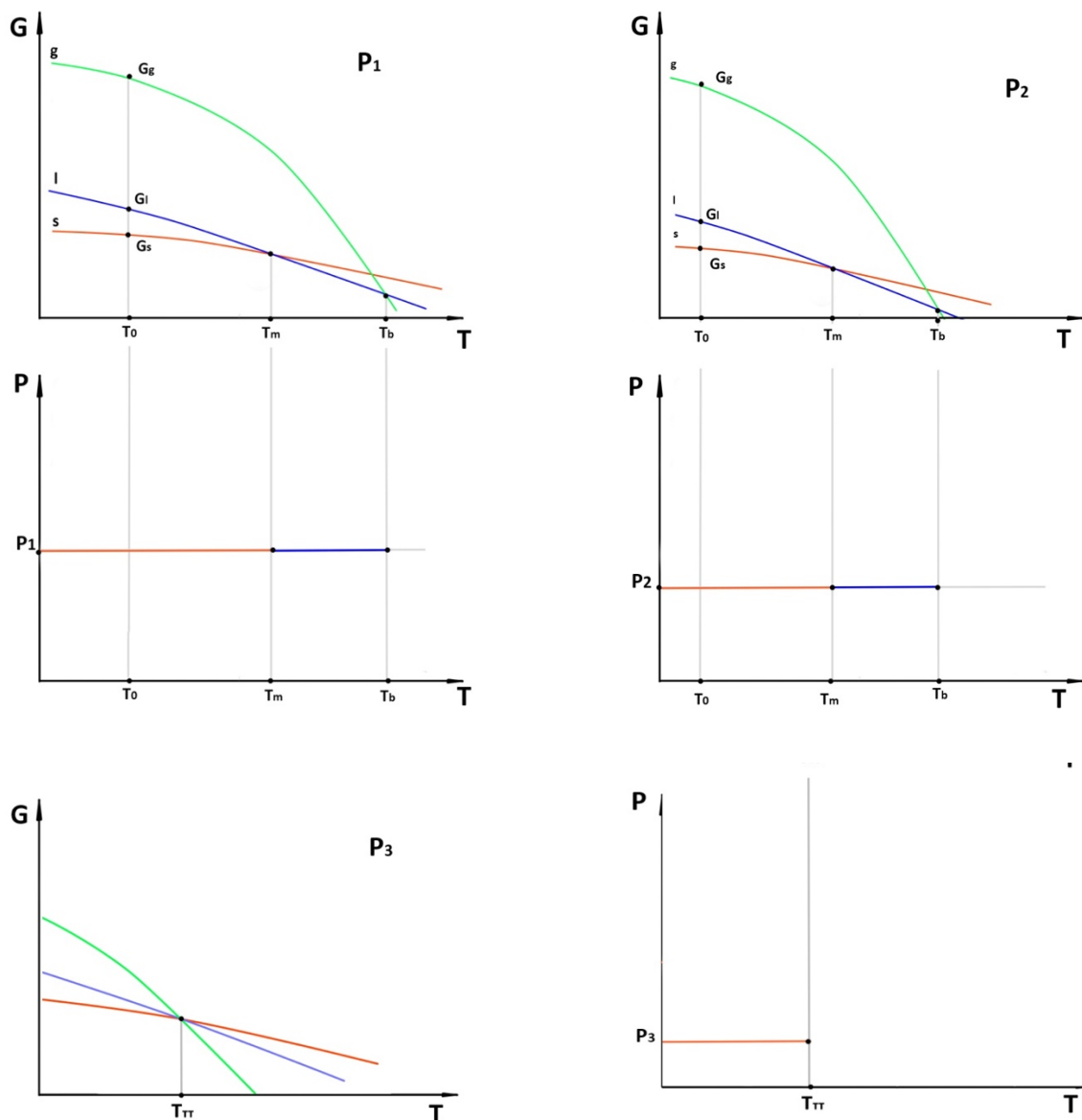


Рис.11.1.Графическое решение для гетерогенного равновесия однокомпонентной системы. График $G(T)$ при различных значениях P и соответствующие графики $P(T)$. Здесь $P_1 > P_2 > P_3$, T_m —температура плавления, T_b —температура кипения, T_{tr} —тройная точка

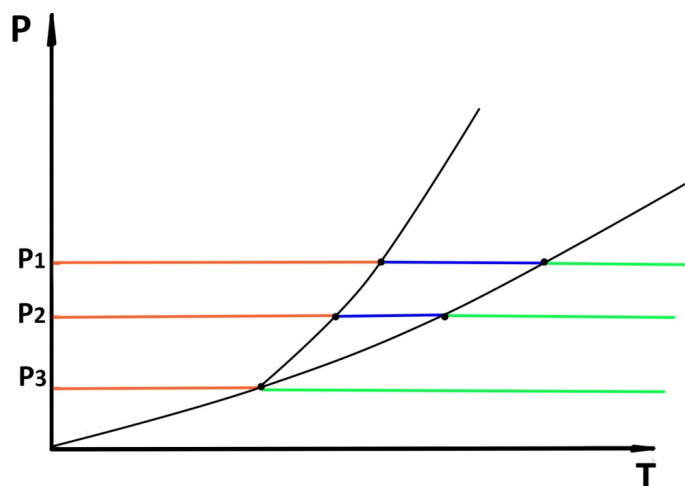


Рис.11.2.Общий график $P(T)$, итоговый вид фазовой диаграммы системы. Чёрными точками отмечены границы сосуществования различных.

11.2.Расчёт фазовой диаграммы однокомпонентной системы из частных условий равновесия

1) Случай равенства химических потенциалов:

$$\mu'_A = \mu''_A$$

2) Случай равенства дифференциалов химических потенциалов вдоль кривой фазового равновесия:

$$d\mu'_A = d\mu''_A$$

Для однокомпонентной системы чаще используют второй случай. Мы помним, что для однокомпонентной системы справедливо равенство вида:

$$\mu_A^0 = \frac{G}{n} = G_{m,A}$$

Это значит, что с помощью фундаментального уравнения Гиббса уравнения второго случая может быть переписано в следующем виде:

$$-S'dT + V'dP = -S''dT + V''dP$$

Поскольку нас интересует зависимость $P(T)$, из этого уравнения необходимо извлечь производную $\frac{dP}{dT}$, которая будет задавать вид кривых на фазовой диаграмме. Для этого выполним математическое преобразование:

$$(-S' + S'')dT = (V'' - V')dP$$

Отсюда следует, что:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'}$$

Если использовать оператор фазового перехода, то равенство может быть записано как:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{tr}S}{\Delta_{tr}V}$$

Данное уравнение называется **уравнением Клаузиуса**. С помощью данного уравнения может быть определён тангенс угла наклона линии $P(T)$ для разных типов фазовых равновесий.

- При переходе **из твёрдого состояния в жидкое** энтропия может только возрасть, а объём может как возрасть, так и уменьшаться. Эти линии имеют незначительный наклон, они практически прямолинейны.

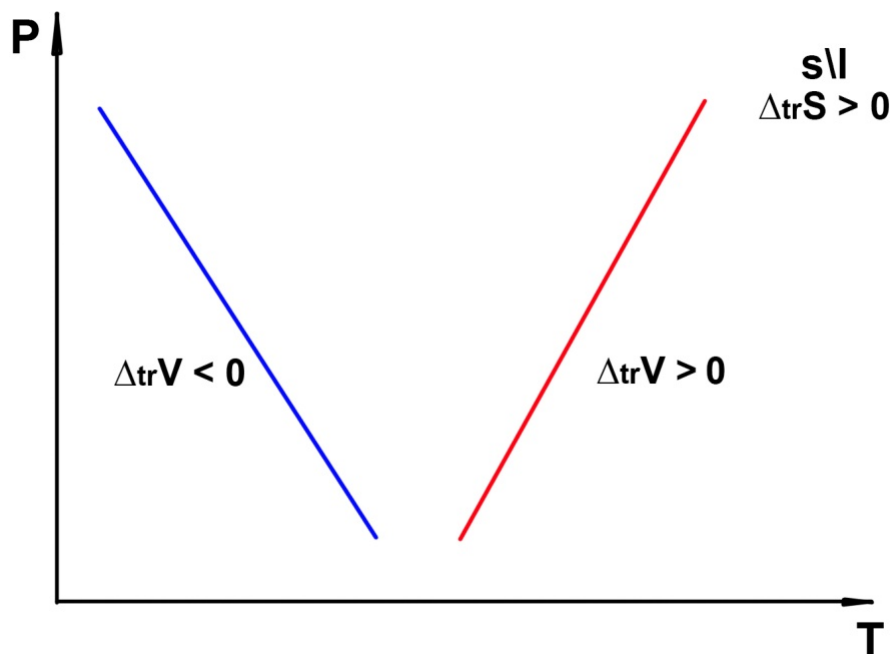


Рис.11.3. График фазовых равновесий $P(T)$. Здесь $s\backslash l$ - плавление; красная линия - $\Delta_{tr}V > 0$; синяя линия - $\Delta_{tr}V < 0$.

- Рассмотрим равновесие перехода **газа и жидкости**. Если мы используем уравнение Клаузиуса в следующем виде:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{tr}S}{\Delta_{tr}V}$$

То можно выполнить следующее математическое преобразование:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}\Delta_{tr}V}$$

Поскольку в данном случае мы рассматриваем равновесие между жидкостью и газом, то можно принять:

$$V_g - V_l \approx V_g$$

Приняв такое допущение, получим равенство:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}V_g}$$

Если принять, что газ идеальным, то есть описывается уравнением состояния идеального газа:

$$PV = nRT$$

То можно принять ещё одно допущение, тогда равенство может быть преобразована следующим образом:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{tr}HP}{T_{tr}RT_{tr}}$$

Таким образом получаем, что:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{tr}H}{RT_{tr}^2} dT$$

В более компактном виде это выражение записывается как:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT_v^2}$$

Данное соотношение известно, как **уравнение Клаузиуса-Клайперона**.

- Для сублимации уравнение записывается аналогичным образом:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{sub} H}{RT_{sub}^2}$$

И в том, и в другом случае, зависимость носит логарифмический характер.

Вблизи тройной точки линии сублимации и испарения изображаются с различным наклоном, поскольку энтальпия испарения и энтальпия сублимации не совпадают (линия сублимации имеет больший наклон).

Использование уравнение Клаузиуса-Клайперона для количественного решения

Необходимо получить интегральную форму данного уравнения. Рассмотрим два случая:

- 1) Возьмём неопределённый интеграл:

$$\ln P = \frac{-\Delta_{tr} H}{R} \frac{1}{T_{tr}} + const$$

То есть для оценки энтальпии фазового перехода необходимо знать несколько точек $H(1/T)$.

- 2) Возьмём определённый интеграл:

$$\ln \frac{P(T_2)}{P(T_1)} = \frac{-\Delta_{tr} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

То есть для оценки энтальпии фазового перехода достаточно знать две точки $H(1/T)$ при двух различных температурах. Зная энтальпию фазового перехода, можно оценить давление при интересующей температуре.

В справочной литературе можно встретить уравнения двух видов:

- 1) Первый вид:

$$\ln P = \frac{-A}{T} + B$$

- 2) Второй вид: - уравнение Антуана:

$$\ln P = \frac{-A^*}{T + C^*} + B^*$$

Уравнение Антуана описывает поведение кривой существенно лучше, чем уравнение, полученное в результате взятия определённого интеграла, поскольку там мы не учли зависимость энтальпии от температуры.

11.3. Фазовые переходы

Градации фазовых переходов:

1) **Первого рода** (плавление; испарение; возгонка; твердофазные переходы). Первые производные энергии Гиббса изменяются скачкообразно (то есть наблюдается скачки S энтропии и V объёма). По этому причине для фазовых переходов первого рода:

$$\Delta_{tr}H \neq 0;$$

2) **Второго рода** (переход в сверхпроводящее состояние; переход через точку Кюри). Вторые производные энергии Гиббса изменяются скачкообразно (то есть наблюдается скачок термических коэффициентов: C_p , α , β , γ). В чистом виде встречается только при переходе проводника в сверхпроводящее состояние вне магнитного поля. Для фазовых переходов второго рода справедливо, что:

$$\Delta_{tr}H = 0;$$

3) λ -переходы - переходы у веществ, калорическое уравнение состояние у которых имеет сингулярную точку. Данные тепловые переходы не сопровождаются тепловым эффектом. Для λ -переходов справедливо, что:

$$\Delta_{tr}H = 0.$$

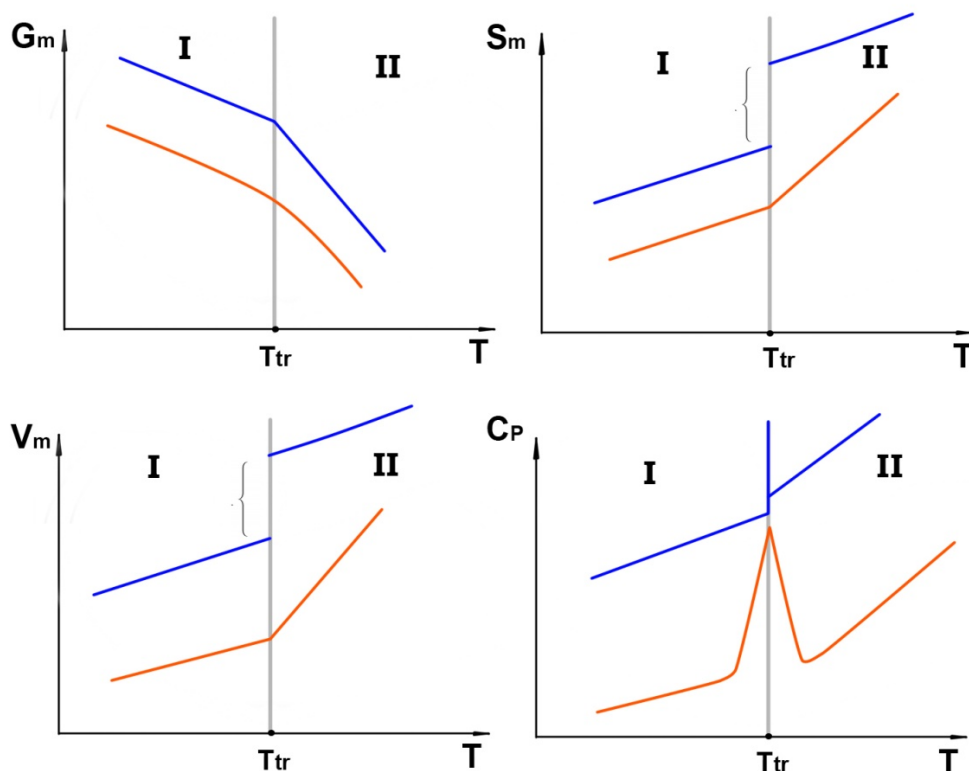


Рис.11.4. Графики $G_m(T)$, $S_m(T)$, $V_m(T)$ и $C_p(T)$ для фазовых переходов первого и второго рода. Здесь переходы первого рода - синяя линия; переходы второго рода - красная линия; T_{tr} - температура фазового перехода.

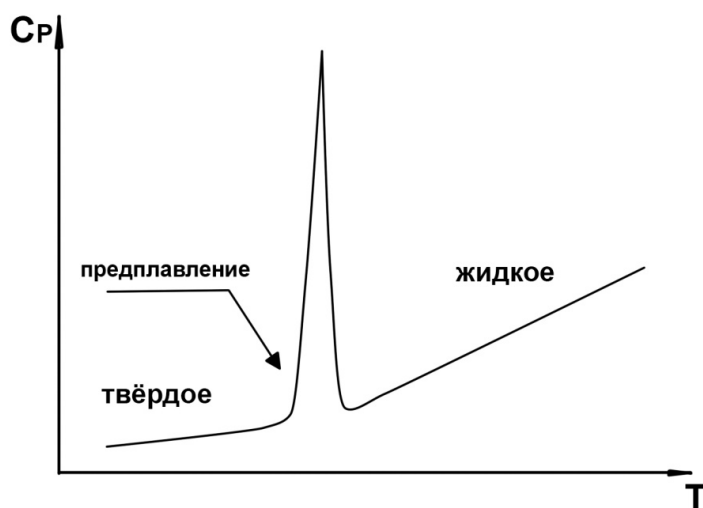


Рис.11.5. График $C_p(T)$ для фазовых переходов первого рода, который получен экспериментальным путём.

При измерении теплоёмкости в фазовом переходе первого рода, получаемый график будет отличаться от полученного расчётным методом. Это связано с явлением, которое называется **предплавлением** - время на перестраивание решётки твёрдого вещества.

11.4. Аналитическое описание фазовых переходов второго рода

Поскольку фазовый переход второго рода характеризуется тем, что энтропия изменяется непрерывно, то есть в точке фазового перехода мы можем записать:

$$dS' = dS''$$

Так как $S(T,P)$ энтропия является функцией температуры и давления, это означает, что её полный дифференциал может быть записан как:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

Мы знаем, что:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \text{ и } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Подставим в исходный дифференциал:

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

Таким образом, для фазового перехода мы можем записать равенство вида:

$$\frac{C_P'}{T} dT - (\alpha V)' dP = \frac{C_P''}{T} dT - (\alpha V)'' dP$$

После математических преобразований получим:

$$\frac{C_P' - C_P''}{T} dT = [(\alpha V)' - (\alpha V)''] dP$$

Отсюда следует уравнение:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{tr} C_P}{T \Delta_{tr}(\alpha V)}$$

Данное уравнение называется **уравнение Эренфеста** для описания фазовых переходов второго рода.

11.5. Двухкомпонентные системы

Утверждение: если энергия Гиббса какой-либо фазы системы совпадает с поверхностью рассеянной энергии, то такая фаза является устойчивой.

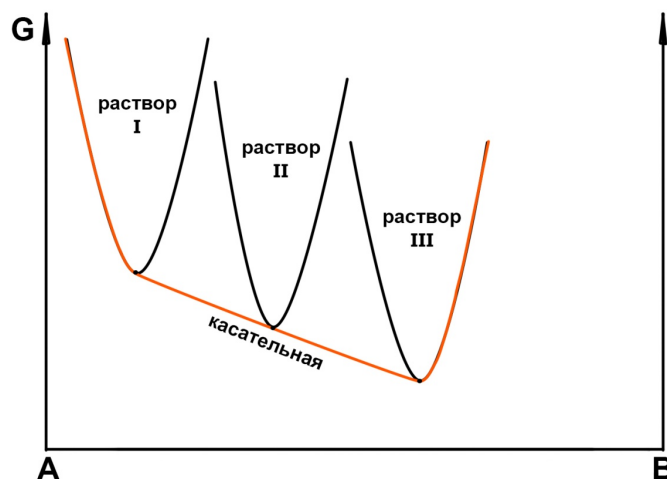


Рис.11.6. График зависимости G энергии Гиббса от состава в двухкомпонентной системе А-В. В данной системе образуется несколько растворов - раствор 1, раствор 2, раствор 3. Здесь выпуклая оболочка - красная кривая.

Определение 11.1: Рассеянная энергия - выпуклая оболочка семейства кривых, характерных для образующихся в системе А-В растворов.

Определение 11.2: Выпуклая оболочка - калорическое уравнение состояния гетерогенной системы, все фазы которой соприкасаются с некоторой касательной.

11.6. Расчёт фазовой диаграммы бинарной системы эвтектического типа

Есть А, В, которые не смешиваются в твердом состоянии и неограниченно растворимы в жидком состоянии.

Для того, чтобы фазовую диаграмму такой системы, надо знать: $G_{m,A}^{0,s}$, $G_{m,A}^{0,l}$, $G_{m,B}^{0,s}$, $G_{m,B}^{0,l}$, $G^L(x, T)$. Рассматриваем пять энергетических диаграмм. Здесь $T_{m,A}$ - температура плавления А; $T_{m,B}$ - температура плавления В; красная линия - T_E - температура эвтектики. Вводятся температуры T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 такие, что: $T_1 > T_{m,A}, T_{m,B}$; $T_{m,B} < T_2 < T_{m,A}$; $T_E < T_3 < T_{m,A}, T_{m,B}$; $T_4 = T_E$; $T_5 < T_E$. Для решения данной задачи необходимо определиться с положением точек, описывающих свойства чистых веществ А и В в твердом и жидком состоянии при данной температуре.

Если температура выше температуры плавления обоих компонентов, то более устойчивое состояние - жидкое (то есть на графике точка $G_{m,i}^{0,l}$ будет находиться ниже, чем $G_{m,i}^{0,s}$). Поскольку твёрдые фазы не смешиваются между собой, точки $G_{m,A}^{0,s}$ и $G_{m,B}^{0,s}$ соединены между собой прямой линией. Так как жидкие фазы образуют раствор, то точки $G_{m,i}^{0,s}$ соединяются между собой параболой.

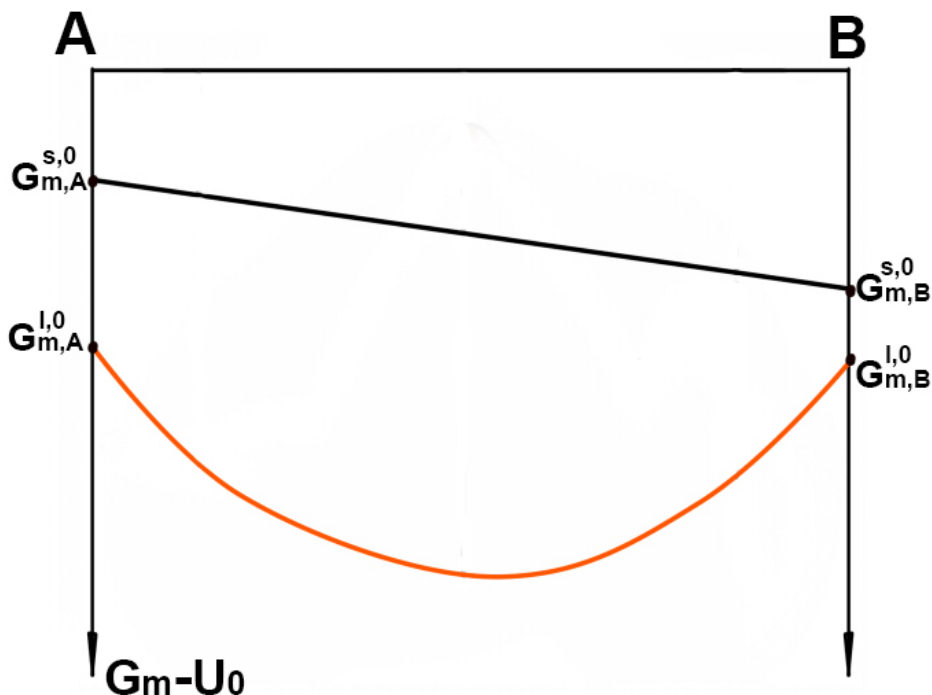


Рис.11.7. Графическая зависимость G_m-U_0 от состава бинарной системы. Случай, когда температура выше температуры плавления обоих компонентов. Для достижения минимальной G_m необходимо, чтобы все фазы были в жидком состоянии. Здесь красная линия - выпуклая оболочка.

Поскольку выпуклая оболочка совпадает с энергией Гиббса одной из фаз, эта фаза устойчива.

Рассмотрим график для температуры T_2 . Поскольку $T_{m,B} < T_2 < T_{m,A}$, то точка $G_{m,A}^{0,l}$ будет находиться выше, чем $G_{m,A}^{0,s}$. При этом, точка $G_{m,B}^{0,l}$ будет находиться ниже, чем $G_{m,B}^{0,s}$. Геометрические образы, которые описывают свойства смеси, не меняются.

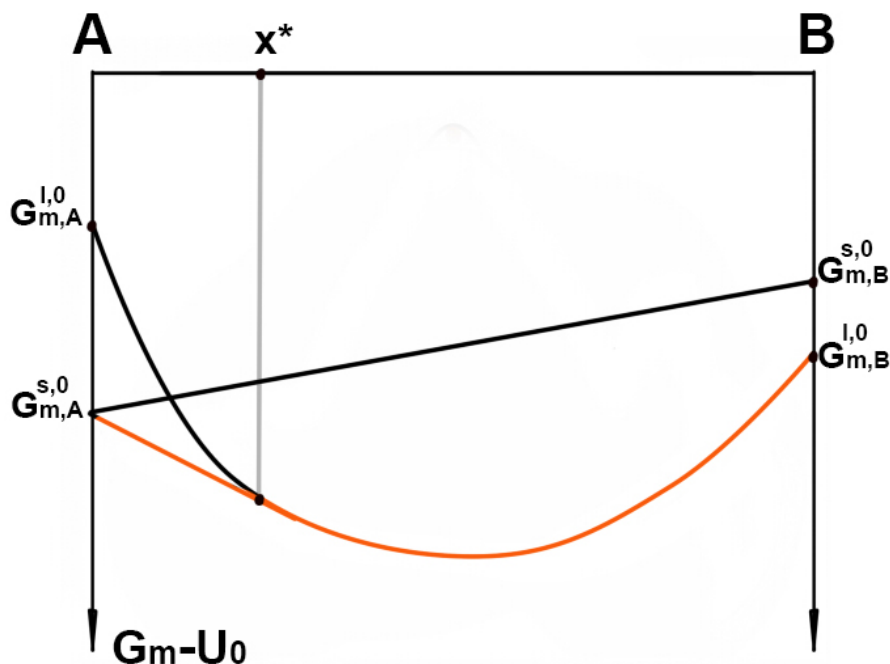


Рис.11.8. Графическая зависимость G_m-U_0 от состава бинарной системы. Случай, когда температура $T_{m,B} < T_2 < T_{m,A}$.

Для достижения минимальной G_m необходимо, чтобы все фазы были в жидком состоянии. Здесь красная линия - выпуклая оболочка; x^* - точка, которая определяется положением касательной к кривой энергии Гиббса жидкости, проходящей через энергии Гиббса твёрдой фазы. В данном случае, правее точки x^* устойчивая фаза жидкость, а левее - A + жидкость.

Поскольку в данном случае температура $T_E < T_3 < T_{m,A}, T_{m,B}$, то есть ниже температуры плавления обоих компонентов, то более устойчивой будет твёрдая фаза. Это означает, что точка $G_{m,i}^{0,l}$ будет находиться выше, чем $G_{m,i}^{0,s}$.

В данном случае, между точками x_1 и x_2 устойчивая фаза жидкость, левее точки x_1 — A + жидкость, правее точки x_2 — жидкость + B.

Теперь температура $T_E = T_4$, то точка $G_{m,i}^{0,l}$ будет находиться выше, чем $G_{m,i}^{0,s}$. В данном случае, все три фазы находятся в равновесии в точке x_E .

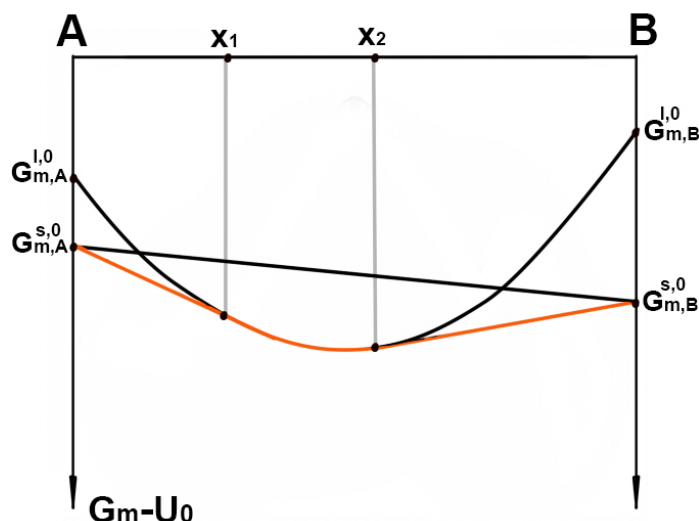


Рис.11.9. Графическая зависимость G_m-U_0 от состава бинарной системы. Случай, когда температура $T_E < T_3 < T_{m,A}, T_{m,B}$. Для достижения минимальной G_m необходимо, чтобы все фазы были в жидком состоянии. Здесь красная линия - выпуклая оболочка; x^* - точка, которая определяется положением касательной к кривой энергии Гиббса жидкости, проходящей через энергии Гиббса твёрдой фазы.

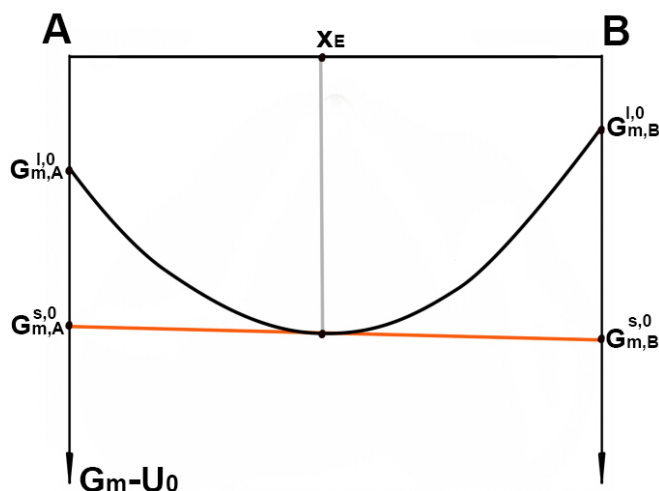


Рис.11.10. Графическая зависимость G_m-U_0 от состава бинарной системы. Случай, когда температура $T_E = T_4$. В точке x_E в равновесии находятся все три фазы. Здесь красная линия - выпуклая оболочка.

При рассмотрении температуры $T_5 < T_E$, точка $G_{m,i}^{0,l}$ будет находиться выше чем на рисунке 11.11, а точка $G_{m,i}^{0,s}$ - ниже, чем на рисунке 11.11. Таким образом, получаем следующее изображение:

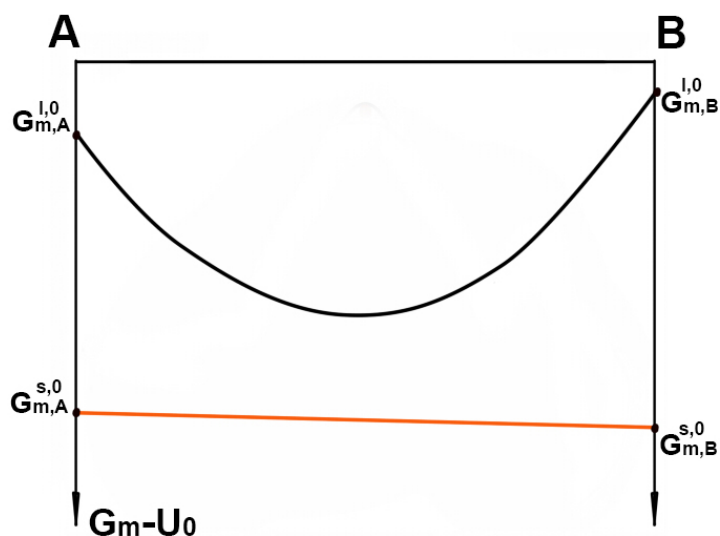


Рис.11.11. Графическая зависимость $G_m - U_0$ от состава бинарной системы. Случай, когда температура $T_E = T_4$. В точке x_E в равновесии находятся все три фазы. Здесь красная линия - выпуклая оболочка.

Соединим все точки проекции между собой и получим диаграмму:

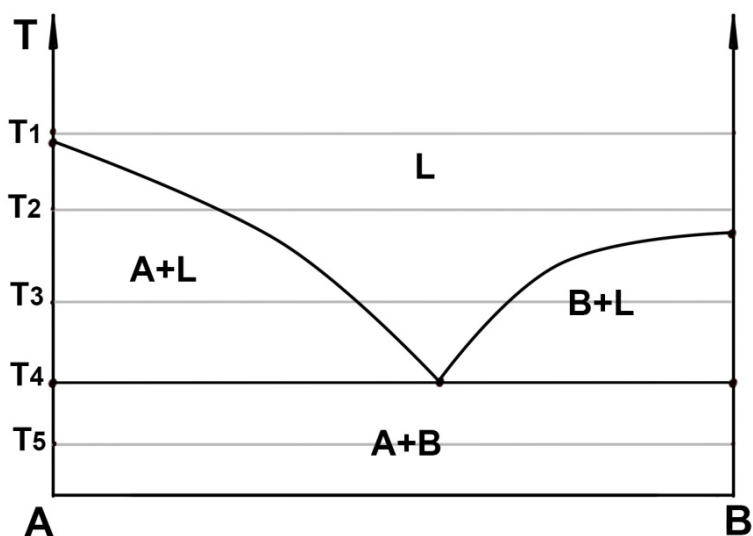


Рис.11.12. Проекция энергетических диаграмм на график зависимости T от состава бинарной системы. Здесь $T_{m,A}$ - температура плавления вещества А; $T_{m,B}$ - температура плавления вещества В.

Такого рода диаграммы можно встретить довольно-таки редко. Намного чаще приходится работать с системами, в которых образуется первичный раствор.

Лекция 12. Расчёт фазовых диаграмм термодинамических систем.

Расчёт фазовой диаграммы системы с простой эвтектикой из частных условий равновесий. В данном случае под частными условиями равновесий подразумевают равенство химических потенциалов:

$$\mu_i' = \mu_i''$$

Вспомним, как выглядит фазовая диаграмма для бинарной системы эвтектического типа:

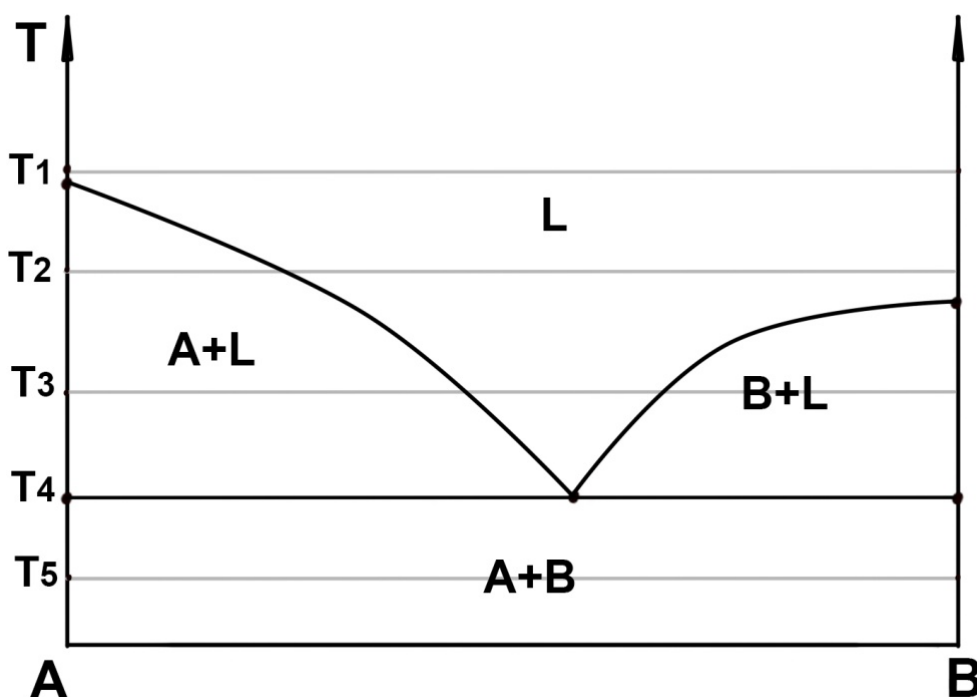


Рис.12.1. Общий вид фазовой диаграммы для бинарной системы эвтектического типа.

1) Для компонента А частное условие равновесия записывается в виде:

$$\mu_A^s = \mu_A^l,$$

где l - жидкая фаза; s- твёрдая фаза.

Для компонента В все выкладки и расчёты аналогичны компоненту А. Так как вещества А и В не растворяются в твёрдом состоянии, то справедливо равенство:

$$\mu_A^{s,0} = \mu_A^{l,0} + RT \ln a_A^l$$

Поскольку активность можно представить как:

$$a_A = \gamma_A x_A,$$

где γ_A - коэффициент активности; x_A - мольная доля А.

А коэффициент активности является функция $\gamma_A(T, x)$, то, не зная конкретного вида данной зависимости нельзя решить исходную задачу.

2) По этой причине принимаются допущение, что:

$$\gamma_A = 1$$

Таким образом, из уравнения Гиббса-Дюгема, поскольку коэффициенты активности и химические потенциалы меняются взаимно, получаем:

$$\gamma_B = 1$$

3) Это значит, что рассматриваемый раствор - идеальный раствор. С учётом этого переписываем равенство:

$$\mu_A^{s,0} = \mu_A^{l,0} + RT \ln x_A^l$$

Здесь:

$$\mu_A^{s,0} - \mu_A^{l,0} = -\Delta_m G_A$$

Таким образом получаем следующее уравнение:

$$RT \ln x_A^l = -\Delta_m G_A$$

После математических преобразований получаем:

$$\ln x_A^l = -\frac{\Delta_m G_A}{RT}$$

4) Продифференцируем данное выражение по температуре при условии постоянства давления:

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_m G_A}{T} \right)$$

Вспомним форму уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P$$

И преобразуем записанное ранее выражением следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta_m H_A}{RT^2}$$

Данное уравнение имеет название - **уравнение Шрёдера** или **уравнение идеальной растворимости**.

Заключения, которые можно сделать из уравнения Шрёдера:

- 1) Так как $\Delta_m H_A > 0$, то с ростом температуры растворимость веществ, которые образуют идеальный раствор, возрастает;
- 2) Растворимость разных веществ в одном и том же растворителе будет одинаковым, если образуется идеальный раствор;

Все эти выкладки справедливы только для идеальных растворов.

12.1. Вывод уравнения для оценки понижения температуры кристаллизации

- 1) Проинтегрируем уравнение Шрёдера:

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta_m H_A}{RT^2}$$

При этом принимают допущения, что $\Delta_m H_A$ не является функцией температуры.

Определяем пределы интегрирования:

$$\int_{x_A=1}^{x_A} \ln x dx = \int_{T_{m,A}}^T \frac{\Delta_m H_A}{RT^2} dT$$

$$\ln x_A = \frac{-\Delta_m H_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m,A}} \right)$$

После некоторых математических манипуляций получим:

$$\ln x_A = \frac{-\Delta_m H_A}{R} \frac{\Delta T}{TT_{m,A}}$$

где ΔT - температура понижения кристаллизации.

2) Принимаем допущение, что:

$$x_A \gg x_B$$

Это означает, что температура, с которой мы работаем в данном случае, близка к температуре плавления. Отсюда следует, что:

$$T \approx T_{m,A} \text{ и } \frac{n_B}{n_B+n_A} \approx \frac{n_B}{n_A}$$

Таким образом:

$$x_B = \frac{-\Delta_m H_A}{R} \frac{\Delta T}{T_{m,A}^2}$$

Выразим отсюда ΔT :

$$\Delta T = \frac{x_B \ln T_{m,A}^2}{\Delta_m H_A}$$

3) Введём в наши расчёты шкалу моляльности:

$$n_B = m \text{ и } n_A = \frac{1000}{Mr_A}$$

Тогда полученное ранее выражение можно переписать следующим образом:

$$\Delta T = \frac{R Mr_A T_{m,A}^2}{1000 \Delta_m H_A} m = K m$$

где K - криоскопическая постоянная.

При выводе данной формулы были приняты следующие допущения:

- 1) Раствор идеальный;
- 2) Раствор очень разбавленный;
- 3) $\Delta_m H_A$ не является функцией температуры.

12.2.Расчёт фазовых равновесий в бинарной системе при условии образования растворов в твёрдом и жидком состоянии

Данную задачу можно решить двумя способами:

1) Рассмотреть графическое решение и найдём минимум $G_{T,P,n}$;

Возьмём следующие температуры: $T_1 > T_{m,A}, T_{m,B}$; $T_{m,B} > T_2 > T_{m,A}$; $T_3 < T_{m,A}, T_{m,B}$,

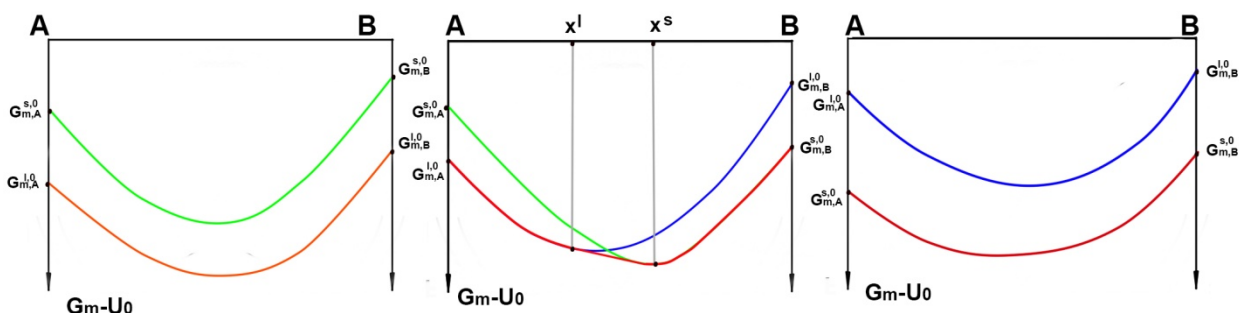


Рис.12.2. Графическая зависимость G_m-U_0 от состава бинарной системы. На рисунке а - T_1 ; на рисунке б - T_2 ; на рисунке в - T_3 . Здесь синяя линия - жидкий раствор; зелёная линия - твёрдый раствор; красная линия - выпуклая оболочка. Левее точки x^l устойчив жидкий раствор; правее точки x^s устойчив твёрдый раствор; между точками x^l и x^s - S+L.

Итоговая диаграмма будет иметь следующий вид.

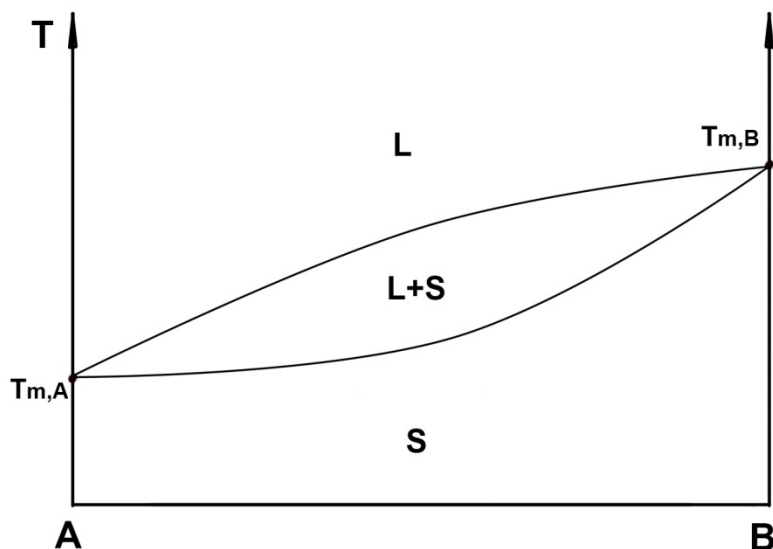


Рис.12.3. Фазовая диаграмма типа "чечевица" для бинарной системы, в которой образуются растворы в твёрдом и жидком состоянии.

2) Аналитическое решение. Надо принять, что:

$$\begin{cases} \mu_A^s = \mu_A^l \\ \mu_B^s = \mu_B^l \end{cases}$$

Другими словами:

$$\begin{cases} \mu_A^{s,0} + T \ln x_A^s = \mu_A^{l,0} + RT \ln x_A^l \\ \mu_B^{s,0} + T \ln x_B^s = \mu_B^{l,0} + RT \ln x_B^l \end{cases}$$

Если известны зависимости $\gamma_A(T, x)$ и $\gamma_B(T, x)$, то тогда задачу можно решить численно. Поскольку в данном случае у нас нет такой возможности, примем допущение - пусть данные растворы будут идеальными. Если растворы идеальны, то $\gamma_A=1$ и $\gamma_B=1$.

Так как между собой они связаны некоторым соотношением, мы имеем право сказать, что:

$$x_A + x_B = 1$$

Перепишем ранее полученную систему:

$$\begin{cases} \mu_A^{s,0} + T \ln(1 - x^s) = \mu_A^{l,0} + RT \ln(1 - x^l) \\ \mu_B^{s,0} + T \ln x^s = \mu_B^{l,0} + RT \ln x^l \end{cases}$$

Ранее мы показали, что:

$$RT \ln x_A^l = -\Delta_m G_A$$

Подставим это в нашу систему:

$$\begin{cases} \mu_A^{s,0} - \mu_A^{l,0} = -\Delta_m G_A = RT \ln \frac{1 - x^l}{1 - x^s} \\ \mu_B^{s,0} - \mu_B^{l,0} = -\Delta_m G_B = RT \ln \frac{x^l}{x^s} \end{cases}$$

Предполагается, что:

$$\Delta_m C_P = 0$$

Тогда, благодаря ранее полученному соотношению:

$$\Delta_m G_i(T) = \Delta_m H_i \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}} \right)$$

Равенство придет к следующему виду:

$$\begin{cases} \Delta_m H_A \left(1 - \frac{T}{T_{m,A}}\right) = RT \ln \frac{1 - x^l}{1 - x^s} \\ \Delta_m H_B \left(1 - \frac{T}{T_{m,B}}\right) = RT \ln \frac{x^l}{x^s} \end{cases}$$

Решая данную систему уравнений, находим составы при заданной температуре.

12.3. Расчёт фазовых диаграмм с конгруэнтно плавящимися соединениями

Данную задачу можно решить двумя методами:

- 1) Провести расчёт из общего условия равновесия, то есть найти минимальную $G_{T,P,n}$;

Для простоты, в данном случае примем, что образованное соединение будет иметь состав $A_{0,5}B_{0,5}$.

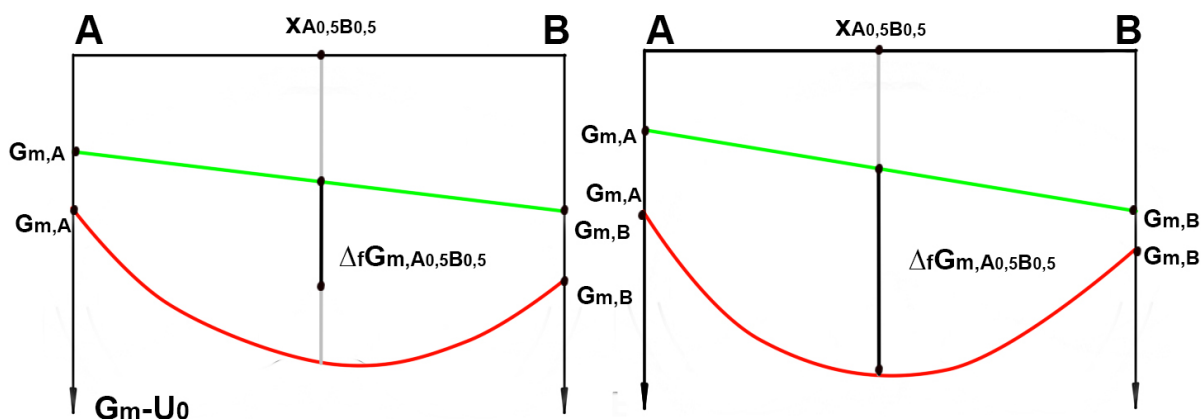


Рис.12.4. Графическая зависимость G_m-U_0 от состава бинарной системы. Здесь $T_3 > T_{m,A}, T_{m,B}, T_{m, A_{0,5}B_{0,5}}; T_2 = T_{m, A_{0,5}B_{0,5}}; T_{m, A_{0,5}B_{0,5}} > T_1 > T_{m,A}, T_{m,B}$; синяя линия - жидкий раствор; зелёная линия - твёрдый раствор; чёрная линия - образование точечной фазы. На рисунке а - T_3 ; б- T_2 , случай конгруэнтного плавления.

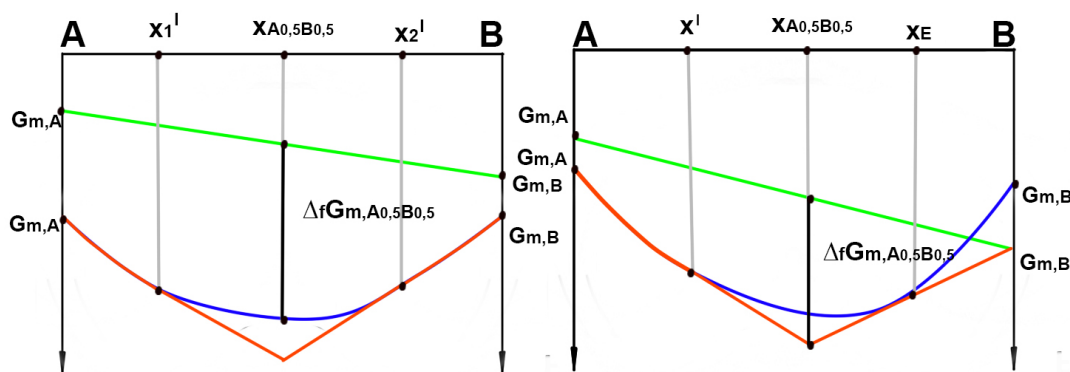


Рис.12.5. Графическая зависимость G_m-U_0 от состава бинарной системы. Здесь $T_3 > T_{m,A}$, $T_{m,B}$, T_m , $A_{0,5}B_{0,5}$; $T_2 = T_m$, $A_{0,5}B_{0,5}$; T_m , $A_{0,5}B_{0,5} > T_1 > T_{m,A}$, $T_{m,B}$; синяя линия - жидкий раствор; зелёная линия - твёрдый раствор; чёрная линия - образование точечной фазы. На рисунке а - T_1 ; б - $T_{1E} = T_E$.

Точечная фаза может быть определена как относительно твёрдых, так и относительно жидких компонентов. По определению, энергия Гиббса стандартная - энергия Гиббса образования из простых веществ в стандартном состоянии. Стандартное состояние - наиболее устойчивое состояние при стандартном давлении и заданной температуре.

Итоговая схема будет иметь следующий вид:

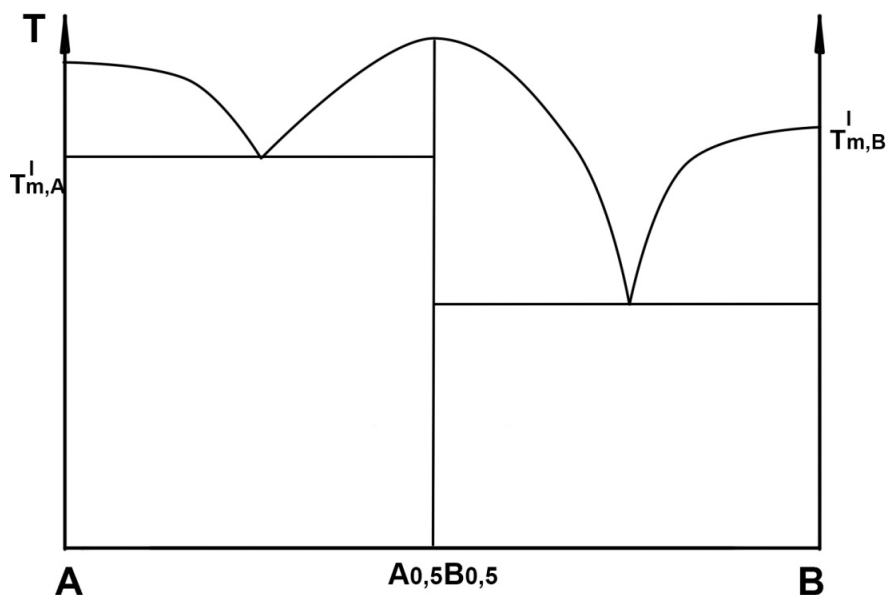


Рис.12.6. Фазовая диаграмма системы с конгруэнтно плавящимися соединениями.

2) Аналитическое решение. Расчёт кривой ликвидуса данного соединения.

Для точечной фазы нельзя ввести понятия химического потенциала, поскольку состав постоянные, то есть нельзя дифференцировать.

Для решения данной задачи необходимо воспользоваться условием аддитивности, то есть:

$$G_m^s = (1 - x^s)\mu_A^s + x^s\mu_B^s$$

где x^s - состав точечной фазы.

Используем условие равновесия:

$$x^s\mu_A^s = x^l\mu_A^l$$

$$x^s\mu_B^s = x^l\mu_B^l$$

Объединим условия равновесия с уравнением, написанным исходя из свойств аддитивности:

$$G_m^s = (1 - x^s)\mu_A^l + x^s\mu_B^l$$

Поскольку химический потенциал в жидкой фазе является функцией состава, мы можем расписать их следующим образом:

$$G_m^s = (1 - x^s)(\mu_A^{0,l} + RT\ln x_A^l) + x^s(\mu_B^{0,l} + RT\ln x_B^l)$$

Выполним математическое преобразование:

$$G_m^s - [(1 - x^s)\mu_A^{0,l} + x^s\mu_B^{0,l}] = RT[(1 - x^s)\ln(1 - x^l) + x^s\ln x^l]$$

Здесь первое слагаемое - энергия Гиббса образования соединения $A_{0,5}B_{0,5}$ из жидких компонентов А и В. Таким образом, будет справедлива запись:

$$\Delta_f H^s - T\Delta_f S^s = RT[(1 - x^s)\ln(1 - x^l) + x^s\ln x^l]$$

После некоторых преобразований, получаем:

$$T = \frac{\Delta_f H^s}{S^s + RT[(1 - x^s)\ln(1 - x^l) + x^s\ln x^l]}$$

Лекция 13. Условия химического равновесия

13.1. Общее условие равновесия

Рассмотрим фазовую диаграмму раствора А-В (пусть А кипит ниже В) в самом простом виде (т.н. «чечевица» или «сигара») и выберем три основные температуры T_1 , T_2 , T_3 , удовлетворяющие следующим условиям (T_b – температура кипения):

$$T_1 > T_{b,B} > T_{b,A}$$

$$T_{b,A} < T_2 < T_{b,B}$$

$$T_3 < T_{b,A} < T_{b,B}$$

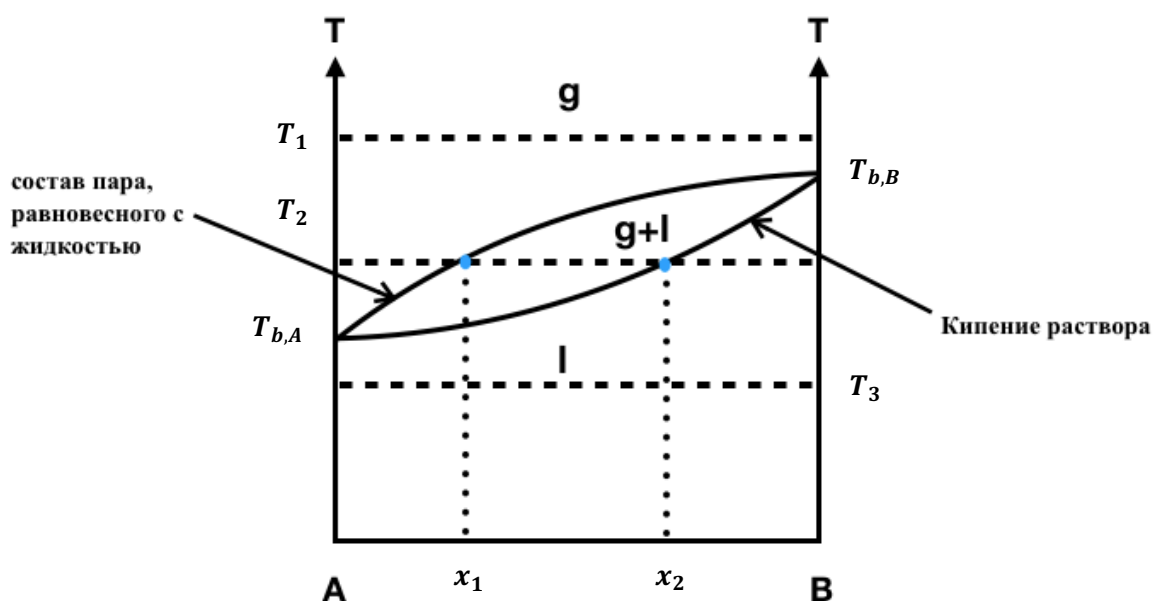


Рис 13.1. Фазовая диаграмма системы А-В

Далее отдельно рассмотрим зависимости энергии Гиббса системы от состава при выбранных температурах и сопоставим поверхности рассеяния энергии (выпуклую оболочку) для того, чтобы определить: какая фаза наиболее стабильна в данных условиях.

Исходя из полученных данных мы сможем построить фазовую диаграмму системы А-В, которая представлена на рисунке 13.1.

Рассмотрим кривую зависимости свободной энергии от состава раствора и проанализируем, какое состояние будет наиболее стабильным при разных выбранных температурных условиях



Рис.13.2. Зависимость G_m от состава(x) при $T=T_1$

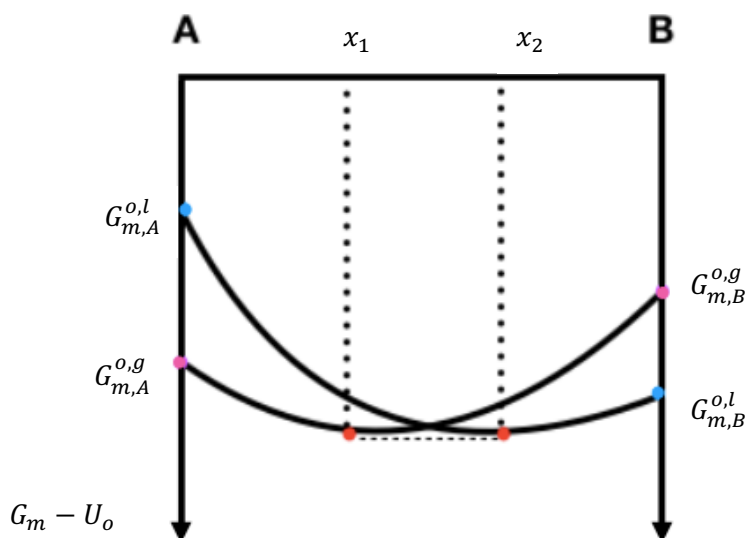


Рис.13.3. Зависимость G_m от состава(x) при $T=T_2$

Примечание к рисунку 13.3: выпуклая оболочка до x_1 совпадает с энергией Гиббса пара, а после x_2 совпадает с энергией Гиббса раствора. В области составов $x_1 < x < x_2$ поверхность рассеяния энергии идет по касательной к точкам, соответствующий x_1 и x_2 .



Рис.13.4. Зависимость G_m от состава(x) при $T=T_3$

Далее рассмотрим системы с азеотропом: нижним и верхним.

- Важно понимать: азеотроп–всегда локальный минимум/максимум!(позже будет доказано в строгой форме)

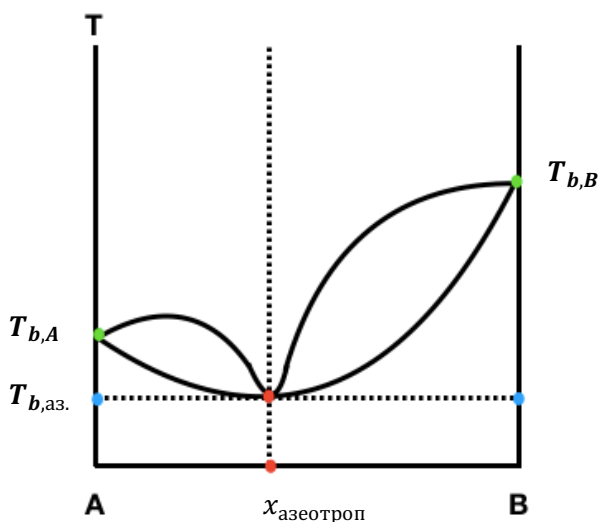


Рис.13.4. Фазовая диаграмма системы с нижним азеотропом

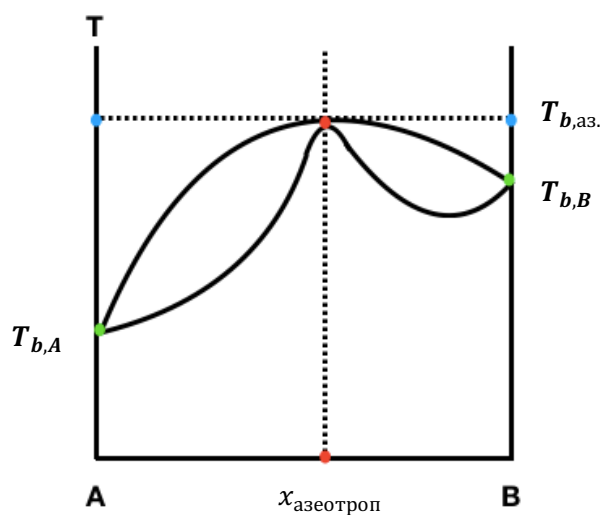


Рис.13.5. Фазовая диаграмма системы с верхним азеотропом

Данные фазовые диаграммы выводятся исходя из профиля свободной энергии

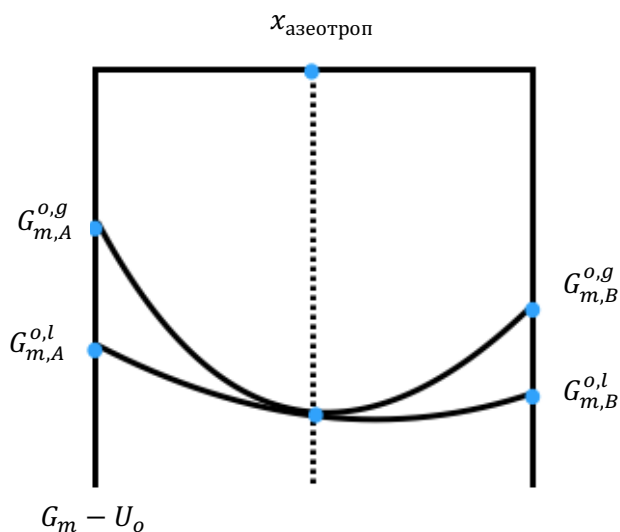


Рис.13.6. G_m - x для системы с нижним азеотропом

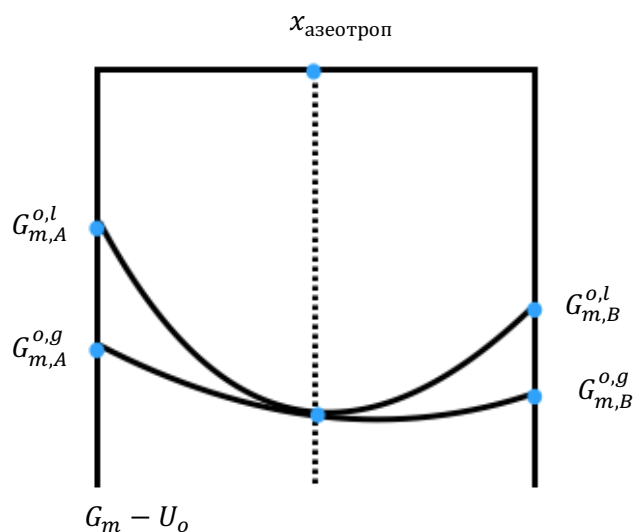


Рис.13.7. G_m - x для системы с верхним азеотропом

13.2. Частные условия равновесия

Пусть в системе А-В наблюдается равновесие жидкость-пар, тогда согласно частным условиям равновесия будут равны полные дифференциалы химических потенциалов компонентов в равновесных фазах:

$$\begin{cases} d\mu_A^{(g)} = d\mu_A^{(l)} \\ d\mu_B^{(g)} = d\mu_B^{(l)} \end{cases}$$

В целом, фазами, находящимися в равновесии, могут быть и любые другие, поэтому далее рассмотрим общий случай с двумя сосуществующими в равновесии фазами (I) и (II)

Вспомним, от чего зависит химический потенциал компонента :

$$\mu_A = \mu_A(T, P, x_B), \text{ далее для краткости } x_B \equiv x$$

Тогда, полный дифференциал данной функции будет иметь следующий вид:

$$d\mu_A = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{T,p} dx$$

Для начала вспомним и выведем явным образом, что из себя представляют частные производные хим.потенциала по разным его переменным:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial}{\partial n_A} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right)_T = \left(-\frac{\partial S_A}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B} = -\bar{S}_A$$

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial}{\partial n_A} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right)_p = \left(\frac{\partial V_A}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B} = \bar{V}_A$$

Подставим полученные формулы в выражение для полного дифференциала химического потенциала компонента А(для фаз (I) и (II) будем иметь идентичные выражения):

$$d\mu_A^{(I)} = d\mu_A^{(II)}$$

$$-\bar{S}_A^{(I)} dT + \bar{V}_A^{(I)} dp + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{T,p}^{(I)} dx^{(I)} = -\bar{S}_A^{(II)} dT + \bar{V}_A^{(II)} dp + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{T,p}^{(II)} dx^{(II)}$$

Откуда с помощью группировки слагаемых мы получаем:

Обобщенное уравнение фазового равновесия Ван-дер-Ваальса:

$$-(\bar{S}_A^{(I)} - \bar{S}_A^{(II)})dT + (\bar{V}_A^{(I)} - \bar{V}_A^{(II)})dp = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{T,p}^{(II)} dx^{(II)} - \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{T,p}^{(I)} dx^{(I)}$$

Проводя аналогичные операции, получим такое же уравнение для компонента В

$$-(\bar{S}_B^{(I)} - \bar{S}_B^{(II)})dT + (\bar{V}_B^{(I)} - \bar{V}_B^{(II)})dp = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x}\right)_{T,p}^{(II)} dx^{(II)} - \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x}\right)_{T,p}^{(I)} dx^{(I)}$$

Для того, чтобы перейти от общего случая к частному выберем ситуацию, когда (I)=газ, (II)=жидкость, тогда для компонента А верны следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{T,p} = \left[\text{вспомним: } \mu_A = G - x \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right) \right] = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,p} - x \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,p}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{T,p} = -x \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p}$$

Далее, принимая $T=\text{const}$:

$$\left(\bar{V}_A^{(g)} - \bar{V}_A^{(l)}\right) dp = -x^{(l)} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p}^{(l)} dx^{(l)} + x^{(g)} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p}^{(g)} dx^{(g)}$$

Вдоль кривой фазового равновесия выполняется следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p}^{(l)} dx^{(l)} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p}^{(g)} dx^{(g)}$$

$$\left(\bar{V}_A^{(g)} - \bar{V}_A^{(l)}\right) dp = (x^{(g)} - x^{(l)}) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p} dx$$

$$\frac{dp}{dx} = \frac{(x^{(g)} - x^{(l)}) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p}}{\left(\bar{V}_A^{(g)} - \bar{V}_A^{(l)}\right)}$$

Если раствор термодинамически устойчив, то функция стабильности Даркена принимает положительные значения :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p} > 0$$

Для идеальных газов: $\bar{V}_A^{(g)} = V_{A,m} = \frac{RT}{p}$ (по закону Амага)

$$V_{A,m} \gg \bar{V}_A^{(l)} \Rightarrow \left(\bar{V}_A^{(g)} - \bar{V}_A^{(l)}\right) > 0$$

Из выведенных соотношений в явном виде вытекают:

1й Закон Гиббса-Коновалова:

«Пар обогащен компонентом, добавление которого увеличивает общее давление системы»

2й Закон Гиббса-Коновалова

«В точках экстремума на кривой зависимости p-x состояние пара и жидкости совпадают»

Примечание: второй закон Гиббса-Коновалова доказывает, что азеотроп всегда находится в экстремуме (минимуме или максимуме) на фазовой кривой

13.3. Зависимость растворимости от давления

Ранее, мы уже выводили уравнение Шрёдера (уравнение идеальной растворимости):

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_m H_A}{RT^2}$$

Выведем теперь выражение для зависимости растворимости компонента(B) от давления исходя из обобщенного уравнения фазового равновесия Ван-дер-Ваальса:

Считаем, что $T=\text{const}$ ($dT=0$), $x^{(s)}=1$ ($dx^{(s)}=0$), тогда:

$$(\bar{V}_B^{(s)} - \bar{V}_B^{(l)})dp = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x}\right)_{T,p}^{(l)} dx^{(l)}$$

Т.к. В-индивидуальный компонент в (s) (взяли такую систему), то $\bar{V}_B^{(s)} = V_{m,B}^{(s)}$

Для идеальных растворов: $\mu_B^{(l)} = \mu_B^{o,(l)} + RT \ln x^{(l)}$ ($\gamma_B = 1, a_B = x^{(l)}$)

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x}\right)_{T,p}^{(l)} = RT \left(\frac{\partial \ln x}{\partial x}\right)^{(l)} = \frac{RT}{x^{(l)}}$$

$$(V_{m,B}^{(s)} - \bar{V}_B^{(l)})dp = \frac{RT}{x^{(l)}} dx^{(l)} = RT d(\ln x^{(l)})$$

В идеальном растворе: $\bar{V}_B^{(l)} = V_{m,B}^{(l)}$, тогда:

$$(V_{m,B}^{(s)} - V_{m,B}^{(l)})dp = RT d(\ln x^{(l)})$$

$$-\Delta_m V_B dp = RT d(\ln x^{(l)})$$

В конце, получим **уравнение Ван-Лаара**:

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial p}\right)_T^{(l)} = -\frac{\Delta_m V_B}{RT}$$

13.4. Химические равновесия в гомогенных системах

Для расчета химических равновесий можно идти двумя возможными путями:

1. Исходя из **общего условия равновесия**: поиск $\min G_{T,p,n}$

Примечание: мы полагаем, что все возможные компоненты системы существуют, однако вопрос учета каждого компонента решается относительно его устойчивости и количества

$$G_{T,p,n} = \sum_j n_j G_{m,j}$$

Из этого можно определить количества компонентов n_j при равновесии и следовательно решить в явном виде задачу расчета химических равновесий

2. Исходя из **частного условия равновесия**:

$$\sum_i \nu_i \mu_i^* = 0$$

В этом случае мы привязаны к конкретной химической реакции (так как используем понятие химического потенциала конкретного компонента), следовательно использовать данный метод для решения задачи химического равновесия можно в случае, если мы принимаем, что идет только один процесс (либо он доминирующий).

Рассмотрим вид зависимости энергии Гиббса от химической переменной (рис.13.8), учитывая, что: $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p,n}$, $\Delta_r G = -A$ (химическое сродство)

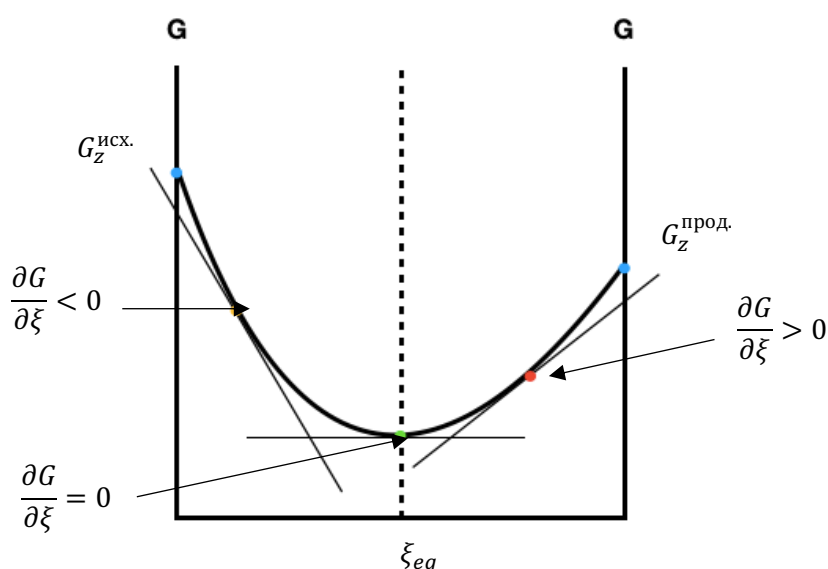


Рис.13.8. Кривая зависимости G-ξ

Как можно увидеть из графика (рис.13.8) в области ξ до ξ_{eq} ($\Delta_r G = 0$) знак изменения энергии Гиббса реакции отрицательный и самопроизвольна прямая реакция, в области после ξ_{eq} : $\Delta_r G > 0$, значит самопроизвольна обратная реакция.

13.5. Уравнение изотермы химической реакции.

Рассмотрим для примера газофазную реакцию: $2A+B=3C+D$

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i^* = 3\mu_C^* + \mu_D^* - 2\mu_A^* - \mu_B^* = \\ &= 3\left(\mu_C^{o,*} + RT \ln \frac{p_C}{p^\circ = 1}\right) + \left(\mu_D^{o,*} + RT \ln \frac{p_D}{p^\circ = 1}\right) - \\ &- 2\left(\mu_C^{o,*} + RT \ln \frac{p_C}{p^\circ = 1}\right) - \left(\mu_C^{o,*} + RT \ln \frac{p_C}{p^\circ = 1}\right) = \\ \Delta_r G &= (3\mu_C^{o,*} + \mu_D^{o,*} - 2\mu_A^{o,*} - \mu_B^{o,*}) + RT \ln \frac{\tilde{p}_D \tilde{p}_C^3}{\tilde{p}_A^2 \tilde{p}_B}\end{aligned}$$

После группировки и переобозначения величин получим общий вид
уравнения изотермы химической реакции:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i \tilde{p}_i^{\nu_i}$$

Лекция 14. Константы равновесия изотермических реакций

14.1. Химические (гомогенные) равновесия

Ранее мы вывели уравнение изотермы химической реакции (1-ую форму записи)

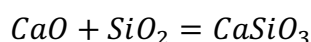
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i \tilde{p}_i^{v_i}$$

- $\Delta_r G$ отвечает за направленность процесса : в зависимости от знака самопроизвольно идет прямая (< 0) либо обратная (> 0) реакция
- $\Delta_r G^\circ$ является характеристикой реакции: берется из справочных данных
- $RT \ln \prod_i \tilde{p}_i^{v_i}$ это наша возможность повлиять на направление процесса (с помощью варьирования приведенного давления компонентов)

На основных примерах рассмотрим важные закономерности:

Если реакция **твердофазная**, то $\tilde{p}_i \rightarrow a_i$. Соответственно, если мы принимаем $a_i = 1$, то слагаемое с логарифмом обращается в 0 и мы имеем $\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\circ$

Пример №1

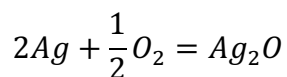


- $a_{CaO}, a_{SiO_2}, a_{CaSiO_3} = 1$ (так как ни одно вещество в данных условиях не образует растворов)

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\circ = f(T)$$

Соответственно, для решения задачи химического равновесия необходимо найти температуру, при которой $\Delta_r G_T^\circ < 0$ (и процесс пойдет!)

Пример №2



$$a_{Ag} = 1, a_{Ag_2O} = 1, a_{O_2} = \tilde{p}_{O_2}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \frac{a_{Ag_2O}}{a_{Ag}^2 a_{O_2}^{\frac{1}{2}}} = \Delta_r G_T^\circ - \frac{1}{2} RT \ln \tilde{p}_{O_2} \text{ (на воздухе } \tilde{p}_{O_2} = 0.21)$$

Примечание: в англоязычных учебниках часто пишут: $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$

Однако Q в данном случае не теплота!!!

Мы ответили на вопросы: как влиять на направление процесса и как найти температуру, при которой реакция пойдет, однако осталось неясным: где же «спрятана» константа равновесия химической реакции. Для решения этой задачи воспользуемся условием равновесия:

$$\Delta_r G = 0 \text{ (при равновесии)}$$

$$\tilde{p}_i \rightarrow \tilde{p}_i^{eq}$$

$$0 = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \prod_i (\tilde{p}_i^{eq})^{v_i}$$

Как нам уже известно, величина, стоящая под знаком логарифма, является ничем иным, как константой равновесия газофазной реакции.

Примечание: индекс «r» обозначает, что константа равновесия выражена через давление (p-pressure) и ни в коем случае не означает «равновесия»

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln \prod_i (\tilde{p}_i^{eq})^{v_i} = -RT \ln K_p$$

Путь определения равновесного состава:

$\Delta_r G_T^\circ$ (справочник) $\rightarrow K_p \rightarrow$ равновесный состав

Важно: если реакция проходит не в газовой фазе, то константу равновесия следует выражать через активности. Однако, стандартная энергия Гиббса реакции связана описанными выше соотношениями только с K_a и K_p , поэтому константы равновесия выраженные через другие величины следует сначала привести к K_a и K_p .

14.2. Константы равновесия

Газофазные реакции

$$K_p$$

Используем концентрационные шкалы

$$y_i - \text{мольная доля} \rightarrow K_y$$

$$c_i - \text{молярность} \rightarrow K_c$$

Согласно закону Дальтона:

$$p_i = y_i * p_\Sigma (\text{суммарное давление})$$

Реакции в конденсированной фазе

$$K_a$$

Используем концентрационные шкалы

$$x_i - \text{мольная доля} \rightarrow K_x | K_{y_x}$$

$$c_i - \text{молярность} \rightarrow K_c | K_{y_c}$$

$$m_i - \text{моляльность} \rightarrow K_m | K_{y_m}$$

Считая газ идеальным, можно воспользоваться уравнением состояния идеального газа:

$$PV = nRT$$

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

$$1. K_p = \prod_i (\tilde{p}_i^{eq})^{v_i} = \prod_i \left(\frac{y_i \cdot p_{\Sigma}}{p^{\circ} = 1} \right)^{v_i} =$$

$$= \prod_i y_i^{v_i} \prod_i \left(\frac{p_{\Sigma}}{p^{\circ} = 1} \right)^{v_i} = K_y (\tilde{p}_{\Sigma})^{\Delta v}$$

Δv – разность стех. коэфф.

$$2. K_p = \prod_i (\tilde{p}_i^{eq})^{v_i} = \prod_i \left(\frac{c_i RT}{p^{\circ} = 1} \right)^{v_i} =$$

$$= \prod_i c_i^{v_i} \prod_i \left(\frac{RT}{p^{\circ} = 1} \right)^{v_i} = K_c \left(\frac{RT}{p^{\circ}} \right)^{\Delta v}$$

$$a_i = \gamma_x \tilde{x}_i$$

$$a_i = \gamma_c c$$

$$a_i = \gamma_m \tilde{m}_i$$

$\tilde{x}_i, \tilde{c}_i, \tilde{m}_i$ – приведенные величины

Как можно заметить: численное значение активности зависит от выбора системы отсчета

$$1. K_a = \prod_i (a_i^{eq})^{v_i} = \prod_i (\gamma_{x_i} x_i)^{v_i} =$$

$$= \prod_i \gamma_{x_i}^{v_i} \prod_i x_i^{v_i} = K_{\gamma_x} * K_x$$

Численно $K_a = K_x$ в случае идеального раствора ($K_{\gamma_x} = 1$)

Аналогично:

$$2. K_a = K_{\gamma_c} * K_c$$

$$3. K_a = K_{\gamma_m} * K_m$$

Важное примечание: среди всех констант равновесия только константа K_c имеет размерность (вывод смотри выше в графе «газофазные реакции, пункт 2»)

14.3. Зависимость констант равновесия от различных факторов

$$\sum_i \nu_i * \mu_i^{*,o} = \Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_{p(a)}$$

Как можно заметить из приведенных выше соотношений: константа химического равновесия зависит от тех же факторов, что и стандартный химический потенциал.

Рассмотрим эти факторы, вспоминая материал лекции о химическом потенциале.

- Для газовых систем (как идеальных, так и реальных):

$$\mu_i^\circ = \mu_i^\circ(T) \Rightarrow K_p \text{ зависит только от } T$$

- Для конденсированных систем (как идеальных, так и реальных)

$$\text{для симметричной нормировки: } \mu_i^\circ = \mu_i^\circ(T, p)$$

$$\text{для асимметричной нормировки: } \mu_i^\circ = \mu_i^\circ(T, K_r)$$

Следовательно, K_a зависит от T, p и природы растворителя (K_r)

14.4. Зависимость $K_p(K_a)$ от T

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p$$

Для того, чтобы проанализировать зависимость $K_p(K_a)$ от температуры, возьмем производную:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} * \frac{\Delta_r G_T^\circ}{T}$$

Вспомним уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)$$

После подстановки получим **уравнение изобары химической реакции**

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Используя соотношение $\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta_r(pV)$, и аналогичные рассуждения для K_c получим **уравнение изохоры химической реакции:**

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2}$$

Анализируя выведенные уравнения изобары и изохоры химической реакции, мы можем прийти к важным соотношениям (называемым так же **правилами Ле-Шателье**)

- Если $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r U^\circ > 0$, то K_p и $K_c \uparrow$ при увеличении T
- Если $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r U^\circ < 0$, то K_p и $K_c \downarrow$ при увеличении T

14.5. Интегральная форма уравнения изобары химической реакции

Мы принимаем, что $\Delta_r H^\circ$ не зависит от температуры, поэтому можем произвести интегрирование:

$$\int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

После несложных преобразований получим **интегральную форму изобары химической реакции**:

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Если же выразить из этого выражения стандартную энтальпию реакции, то мы получим **нетермохимический способ расчета $\Delta_r H^\circ$**

$$\Delta_r H^\circ = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)}$$

Примечание: рассчитанную таким образом $\Delta_r H$ относят к середине исследуемого интервала температур

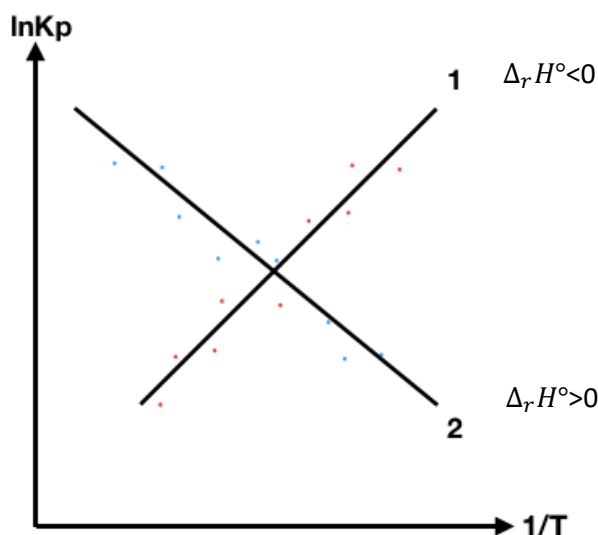


Рис.14.1. Зависимость $\ln K_p - 1/T$ при разных значениях $\Delta_r H^\circ$

14.6. Зависимость K_p и K_a от давления

Как было оговорено ранее K_p является функцией только температуры и от давления не зависит. В свою же очередь K_a зависит от давления (помимо температуры и природы растворителя).

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_a$$

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta_r G_T^\circ}{\partial p}\right)_T$$

Вспоминая фундаментальное уравнение Гиббса: $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

Откуда получим зависимость следующего вида:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_r V}{RT}$$

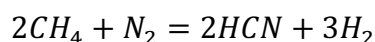
Примечания:

- Как уже было оговорено ранее, K_a зависит так же от природы растворителя, что реализуется в конденсированных системах с асимметрической нормировкой(системой сравнения)
- Присутствие катализатора не может повлиять на константу равновесия(и, следовательно, сдвинуть равновесие), однако может изменить скорость процесса. Это связано с тем, что катализатор не расходуется в ходе реакции, следовательно, при вычислении энергии Гиббса реакции он не учитывается.

В чем можно ошибиться при расчете константы равновесия химической реакции?

Рассмотрим пример Г.Ф.Воронина (профессора кафедры физической химии, бывший заведующий лабораторией химической термодинамики):

Исследуем выход синильной кислоты по реакции из доступных газов: метана и азота при 1000-2000К



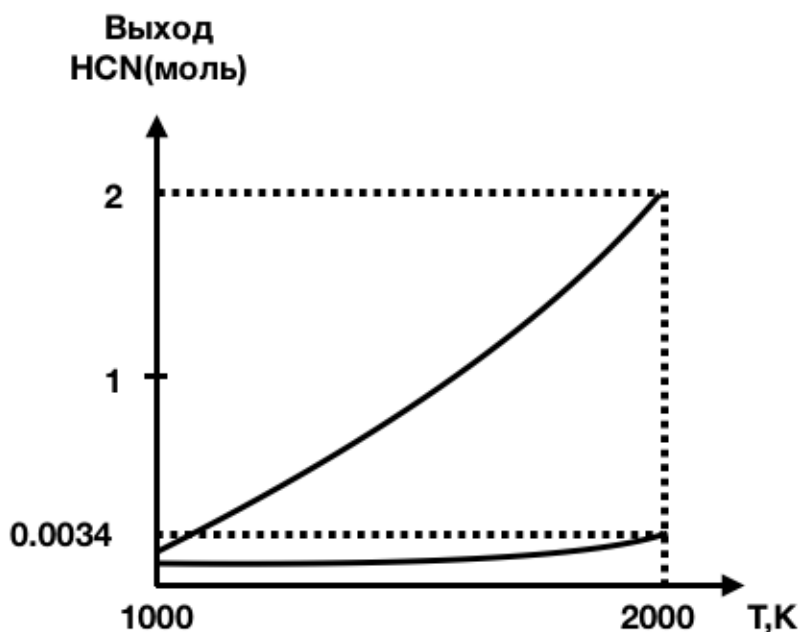


Рис.14.2. Зависимость выхода HCN от температуры

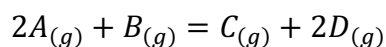
1. Принимая, что данная реакция является доминирующей (или единственной) мы приходим к верхней кривой (см. рис.14.2) и получаем противоречивые результаты: при 2000 К выход синильной кислоты близок к 100% (2 моля), что не является правдой при сопоставлении полученного результата с реальными данными. Это связано с тем, что мы не учли побочные реакции и при расчете энергии Гиббса реакции не смогли правильно проанализировать зависимость константы равновесия реакции от температуры

2. Если же учитывать образование всех возможных продуктов (пользуясь вычислительными пакетами программ, в данном случае IVTANTERMO) мы получим выход синильной кислоты 0.0034 моль при 2000 К (нижняя кривая, рис.14.2), что согласуется с эмпирическими данными.

14.7. Алгоритм расчета равновесного состава с использованием K_p

Рассуждения, приведенные ниже, справедливы лишь в случае, когда рассматриваемая реакция является единственной (либо основной) протекающей

Рассмотрим газофазную реакцию следующего вида:



Для нее запишем таблицу, в которой зафиксируем количества компонентов реакции в разные моменты времени

	n_A	n_B	n_C	n_D
$t=0$	n_A	n_B	n_C	—
$t=t_{eq}$	$n_A - 2\xi$	$n_B - \xi$	$n_C + \xi$	2ξ
y_i	$\frac{n_A - 2\xi}{n_A + n_B + n_C}$	$\frac{n_B - \xi}{n_A + n_B + n_C}$	$\frac{n_C + \xi}{n_A + n_B + n_C}$	$\frac{2\xi}{n_A + n_B + n_C}$

Воспользуемся законом Дальтона:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

Тогда, учитывая, что в $\sum_i n_i = n_A + n_B + n_C$, то:

$$K_p = \frac{\tilde{p}_C * \tilde{p}_D^2}{\tilde{p}_A^2 * \tilde{p}_B} = \frac{(n_C + \xi) * \tilde{p}_\Sigma * (2\xi)^2 * (\tilde{p}_\Sigma)^2 * \sum_i n_i * (\sum_i n_i)^2}{\sum_i n_i * (\sum_i n_i)^2 * (n_A - 2\xi)^2 * (\tilde{p}_\Sigma)^2 * (n_B - \xi) * \tilde{p}_\Sigma}$$

$$= \frac{4\xi^2 * (n_C + \xi)}{(n_A - 2\xi)^2 * (n_B - \xi)}$$

Таким образом мы получили вид константы равновесия газовой химической реакции(описанной выше), выраженную через количества компонентов и химическую переменную.

Лекция 15. Введение в химическую кинетику

15.1. Введение в химическую кинетику

Сопоставим основные понятия химической термодинамики и химической кинетики:

Химическая термодинамика

1. Объекты изучения:

- Система
- Компоненты
- Составляющие

2. Виды систем:

- Изолированная
- Закрытая
- Открытая

3. Виды процессов:

- Изобарный
- Изохорный
- Изотермический

4. Концентрационные шкалы:

- Мольные доли
- Молярность
- Моляльность

5. Модель-аналитическая зависимость
характеристической функции от
естественных переменных

Химическая кинетика

1. Объекты изучения:

- Система
- Составляющие

2. Виды систем:

- Закрытая
- Открытая

3. Виды процессов:

- Изохорный
- Изотермический

4. Концентрационные шкалы:

- Молярность

5. Модель-аналитическая зависимость
скорости реакции от концентраций
участников процесса

15.2. Сопоставление простых и элементарных реакций со сложными реакциями

Простые и элементарные реакции

- Скорость реакции по веществу:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \text{ либо } r_i = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt}$$

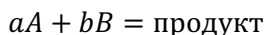
(В зависимости от реакционного пространства выбирается: V или S)

- Общая скорость реакции:

$$r = \frac{r_A}{\nu_A} = \frac{r_B}{\nu_B} = \dots = \frac{r_i}{\nu_i}$$

Где r_i -скорость реакции по веществу, а ν_i -стехиометрический коэффициент в уравнении реакции

- Постулативно вводится: скорость реакции пропорциональна концентрации веществ (реагентов) в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.



- Закон действующих масс:

$$r = k * [A]^a * [B]^b$$

$a + b$ = молекулярность r – ии

k – истинная константа скорости

Примечания:

1) $k_{ист}$ является функцией только температуры

2) Размерность $k_{ист}$ зависит от показателей степени

3) Размерность скорости реакции может быть [моль/л], [моль/см²]

Простые и элементарные реакции

- Скорость реакции по веществу:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \text{ либо } r_i = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt}$$

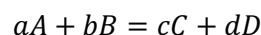
(В зависимости от реакционного пространства выбирается: V или S)

- Общая скорость реакции:

Понятие общей скорости в сложных реакциях практически не используется

Исключением является система, находящаяся в квазистационарном состоянии

- Скорость реакции может быть описана полиномиальной зависимостью (однако это лишь способ аппроксимации)



- Скорость реакции:

$$r = k * [A]^{b/2} * [B]^a * [C]^d$$

$\frac{b}{2}, a, d$ – порядок реакции по веществу

k – эффективная константа скорости

$\frac{b}{2} + a + d$ = общий порядок r – ии

Примечания:

1) Показатели степеней не связаны со стехиометрическими коэффициентами

2) Порядок реакции по веществу может иметь любое значение, включая дробное или отрицательное и не имеет физического смысла

3) $k_{эфф}$ может зависеть от T, c и p

Типы реакций

1. Простая реакция- одностадийный процесс, проходящий без образования короткоживущих частиц

2. Элементарная реакция-одностадийный процесс, который может проходить с образованием короткоживущих частиц

3. Сложная реакция-многостадийный процесс, который может включать образование короткоживущих частиц

Примечание: в одностадийных процессах стехиометрическое уравнение реакции описывает механизм реакции

Виды задач, решаемых в кинетике и химической термодинамике:

1. Химическая термодинамика:

- Прямая задача: по известным свойствам мы находим условия равновесия
- Обратная задача: из условий равновесия мы строим модель системы

2. Кинетика:

- Прямая задача: по зависимости концентрации от времени восстанавливаем выражение для скорости реакции и можем спрогнозировать состояние системы в любой момент времени
- Обратная задача: из результатов кинетических исследований получаем численные значения констант скоростей и получаем представление о механизме процесса

Субстратность реакции-количество реагирующих веществ, учитывающихся в данной реакции

$2A \rightarrow \text{продукты}$ — односубстратная реакция

$2A + B \rightarrow \text{продукты}$ — двухсубстратная реакция

15.3. Реакции нулевого порядка



Примеры:

- Фотохимические реакции
- Гетерогенно-каталитические реакции

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_0 * [A]^0 = k_0$$

Примечание: индекс «0» при k указывает на порядок реакции, данный индекс будет указываться и далее для реакции более высокого порядка

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_0$$

$$-k_0 dt = d[A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k_0 \int_0^t dt$$

$$[A] - [A]_0 = -k_0(t - 0)$$

Таким образом закон зависимости концентрации А от времени выглядит следующим образом:

$$[A] = [A]_0 - k_0 t$$

Используя уравнение материального баланса, найдем зависимость концентрации продукта Р от времени:

$$[P] + [A] = [A]_0$$

$$[P] = [A]_0 - [A] = k_0 t$$

$$\tau_{1/2} - \text{время полупревращения} : [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - k_0 \tau_{1/2}$$

$$\frac{[A]_0}{2} = k_0 \tau_{1/2}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k_0}$$

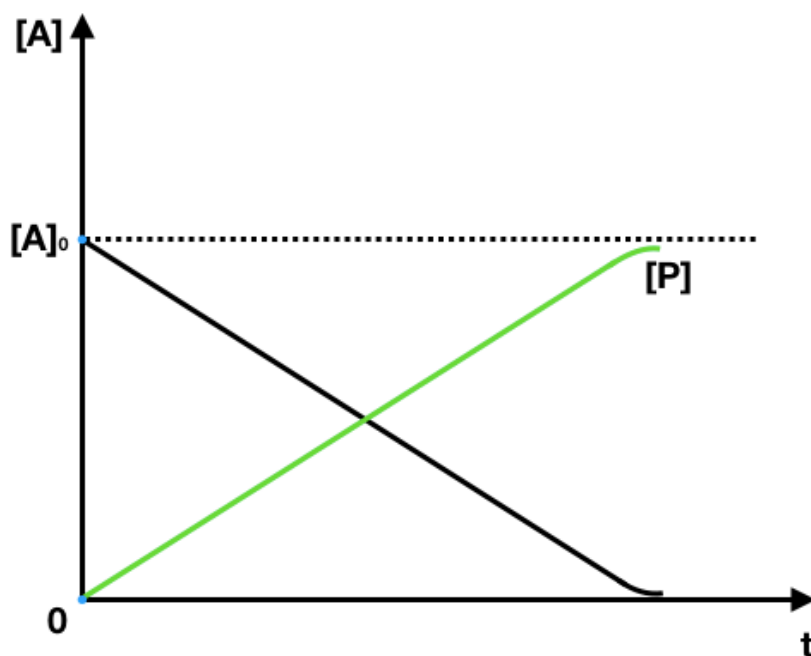


Рис.15.1. Зависимость [A] и [P] от времени для реакции 0-го порядка

- Обратная задача – на практике – предположить координаты, в которых будет линейризоваться кинетическое уравнение в интегральной форме: в данном случае в координатах $[A]$ - t

$$[A] = f(t) \rightarrow tg\alpha \rightarrow k_0$$

- Размерность константы скорости реакции нулевого порядка совпадает с размерностью скорости [моль/л]

Примечание: на концах графика $[A]$ - t (и $[P]$ - t) меняется порядок реакции(пропадает линейность функции)

15.4. Реакции первого порядка



Примеры:

- Радиоактивный распад
- Изомеризация

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^1 = k_1[A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{dt} = -k_1 \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t$$

$$[A] = [A]_0 * e^{-k_1 t}$$

$$[P] = [A]_0 - [A]$$

$$[P] = [A]_0(1 - e^{-k_1 t})$$

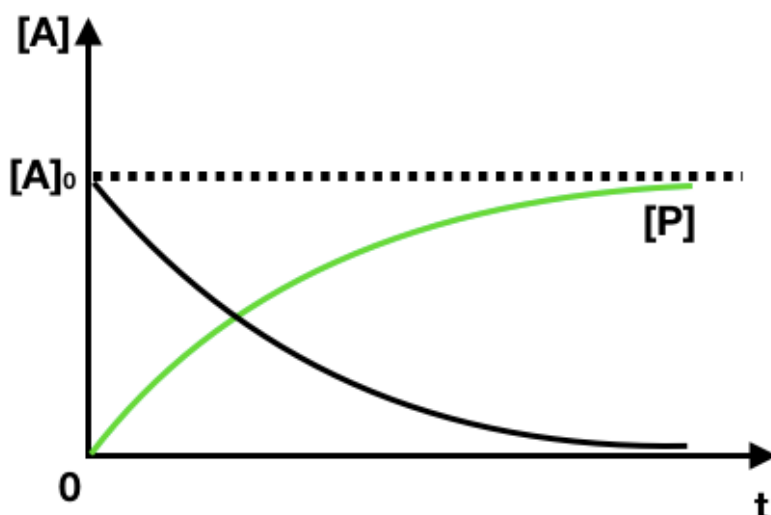


Рис.15.2. Зависимость $[A]$ и $[P]$ от времени для реакции 1-го порядка

$$\frac{[A]_0}{2} = [A] = [A]_0 * e^{-k_1 \tau_{1/2}}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

- Особенностью реакции первого порядка является независимость времени полупревращения от начальной концентрации, что проиллюстрировано на рис.15.3.

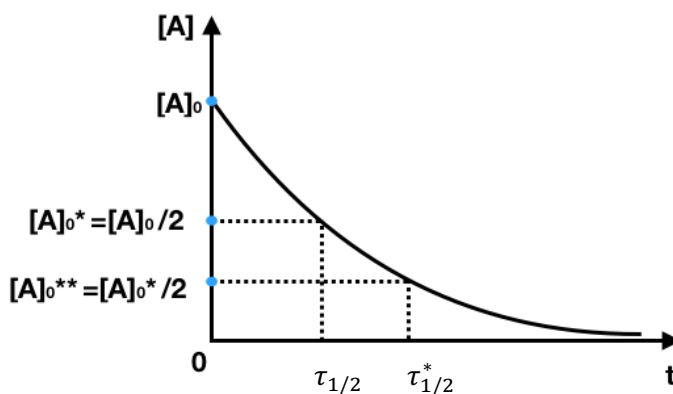


Рис.15.3. Пример независимости $\tau_{1/2}$ от $[A]_0$

Для удобства расчетов вводится величина **время релаксации**-время, за которое концентрация вещества уменьшается в e раз

$$t_{\text{релакс}} \propto \frac{1}{k_1}$$

Обратная задача:

- график $[A]$ - t для реакции 1-го порядка линеаризуется в координатах $\ln[A]$ - t , что проиллюстрировано на рис.15.4.
- из угла наклона прямой, можно получить информацию о k_1

$$\ln[A] = \ln [A]_0 - k_1 t$$

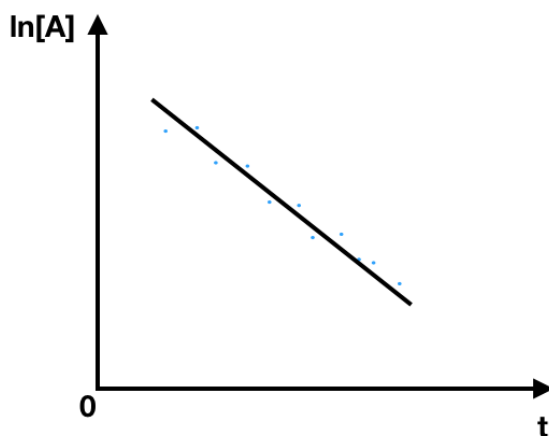
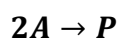


Рис.15.4.График зависимости $\ln[A]$ - t

15.5.Реакции второго порядка

1.Односубстратные реакции:



$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -2k_2[A]^2 = -k_2^*[A]^2 \quad (k_2^* = 2k_2)$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t -k_2^* dt$$

$$-\frac{1}{[A]} \Big|_{[A]_0}^{[A]} = -k_2^* t$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_2^* t$$

Выразим время полупревращения:

$$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + k_2^* \tau_{1/2}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 * k_2^*}$$

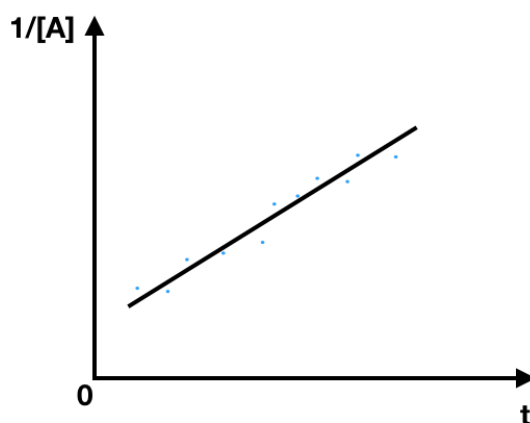


Рис.15.5. График зависимости $1/[A]$ -t

2. Двухсубстратные реакции



Так как скорость реакции неудобно выражать через $\frac{d[A]}{dt}$ или $\frac{d[P]}{dt}$, то разумно воспользоваться химической переменной ξ

В момент времени t :

$$[A] = [A]_0 - \xi$$

$$[B] = [B]_0 - \xi$$

$$[P] = \xi$$

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = k_2[A][B] = k_2([A]_0 - \xi) * ([B]_0 - \xi)$$

$$\int_0^{\xi} \frac{d\xi}{([A]_0 - \xi) * ([B]_0 - \xi)} = \int_0^t k_2 dt$$

Для решения интегралов подобного вида необходимо разбить его на два слагаемых, но для этого нужно найти нормировочный множитель(N):

$$\frac{N}{([A]_0 - \xi)} - \frac{N}{([B]_0 - \xi)} = \frac{N * (([B]_0 - \xi) - ([A]_0 - \xi))}{([A]_0 - \xi) * ([B]_0 - \xi)} = \frac{N * ([B]_0 - [A]_0)}{([A]_0 - \xi) * ([B]_0 - \xi)}$$

$$N = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0}$$

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left[\int_0^\xi \frac{d\xi}{([A]_0 - \xi)} - \int_0^\xi \frac{d\xi}{([B]_0 - \xi)} \right] = k_2 t$$

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left[-\ln([A]_0 - \xi)|_0^\xi - (-\ln([B]_0 - \xi)|_0^\xi) \right] = k_2 t$$

Откуда мы получим интегральную форму кинетического уравнения двухсубстратной реакции второго порядка:

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left(\frac{[A]_0}{([A]_0 - \xi)} * \frac{([B]_0 - \xi)}{[B]_0} \right) = k_2 t$$

Лекция 16. Кинетика химических реакций

16.1. Методы определения порядка реакции

Методы определения порядка реакции подразделяются на следующие группы:

- **Интегральные методы** (используется интегральная форма кинетического уравнения)

1) Метод подбора

2) Метод Оставальда-Нойеса

- **Дифференциальные методы** (используется дифференциальная форма кинетического уравнения):

1) Метод Вант-Гоффа

2) Метод изолирования

Рассмотрим каждый из методов более подробно

I. Интегральные методы

А) Метод подбора (пригоден только для реакций целочисленного порядка)

- Аналитический способ :

1) Предполагается порядок реакции $n=0, 1, 2, \dots$

2) Обрабатываются экспериментальные данные, получаются соответствующие значения констант скоростей (k_0, k_1, k_2)

3) Выбирается та константа скорости, которая изменяется не систематически

- Графический способ:

1) Проводится поиск координат, в которых линеаризуется кинетическое уравнение

Б) Метод Оствальда-Нойеса

Пусть α – степень превращения, тогда τ_α – время превращения на эту часть

Удобнее всего использовать $\alpha = \frac{1}{2}$, однако выбор других значений не запрещается.

Допустим, что порядок реакции равен n

Тогда кинетическое уравнение в дифференциальной форме будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_n [A]^n$$

Приведем его к интегральной форме:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = - \int_0^t k_n dt$$

$$\frac{[A]^{1-n}}{1-n} \Big|_{[A]_0}^{[A]} = -k_n t$$

$$\frac{1}{1-n} [[A]^{1-n} - [A]_0^{1-n}] = -k_n t$$

$$\frac{[A]_0^{1-n}}{1-n} \left[\frac{[A]^{1-n}}{[A]_0^{1-n}} - 1 \right] = -k_n t$$

Исходя из определения степени превращения $\alpha = \frac{[A]}{[A]_0}$ можем сделать замену:

$$\frac{[A]_0^{1-n}}{1-n} [\alpha^{1-n} - 1] = -k_n \tau_\alpha$$

$$\frac{1}{(n-1)[A]_0^{n-1}} [\alpha^{1-n} - 1] = k_n \tau_\alpha$$

Далее есть 2 способа решения: графический и аналитический

1. Графическое решение

Прологарифмируем (по любому основанию) обе части уравнения

$$-lg(n-1) - (n-1)lg[A]_0 + lg[\alpha^{1-n} - 1] = lgk_n + lg\tau_\alpha$$

Далее мы либо строим зависимость $lg[A]_0 - lg\tau_\alpha$ (см.рис.16.1) и получаем значение порядка реакции из тангенса угла наклона прямой, либо зависимость $[A] - t$ (см. рис.16.2), откуда по нескольким значениям $[A]_0$ находим соответствующие им значения τ_α , что позволяет найти порядок реакции.

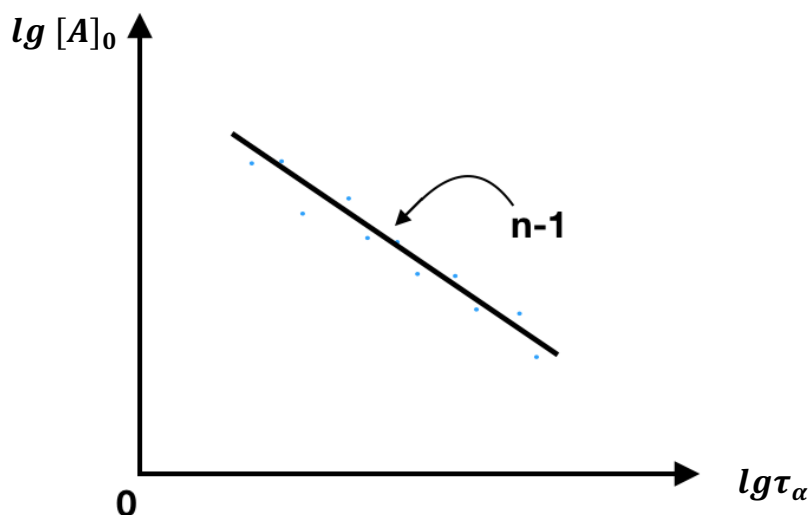


Рис.16.1. График зависимости $\lg [A]_0 - \lg \tau_\alpha$

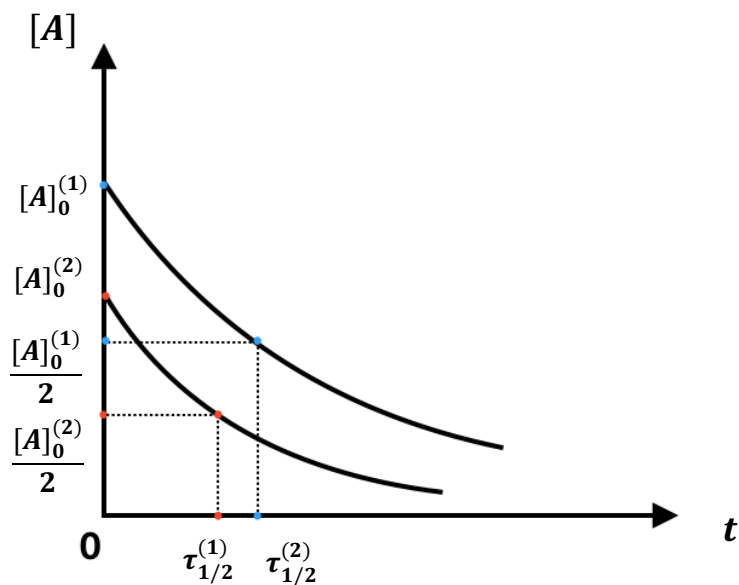


Рис.16.2. График зависимости $[A] - t$

2. Аналитическое решение

Для решения возьмем две разные начальные концентрации $[A]_0$ и, принимая $\alpha = \text{const}$, получим соответствующие значения τ_α

$$\frac{1}{(n-1)[A]_{0,1}^{n-1}} [\alpha^{1-n} - 1] = k_n \tau_\alpha([A]_{0,1}) \quad (1)$$

$$\frac{1}{(n-1)[A]_{0,2}^{n-1}} [\alpha^{1-n} - 1] = k_n \tau_\alpha([A]_{0,2}) \quad (2)$$

Разделим одно уравнение на другое:

$$\frac{[A]_{0,2}^{n-1}}{[A]_{0,1}^{n-1}} = \frac{\tau_\alpha([A]_{0,1})}{\tau_\alpha([A]_{0,2})} = \left(\frac{[A]_{0,2}}{[A]_{0,1}} \right)^{n-1}$$

Далее для выражения **n** прологарифмируем полученное уравнение (по любому основанию):

$$\lg \frac{\tau_\alpha([A]_{0,1})}{\tau_\alpha([A]_{0,2})} = (n-1) \lg \frac{[A]_{0,2}}{[A]_{0,1}}$$

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{\tau_\alpha([A]_{0,1})}{\tau_\alpha([A]_{0,2})}}{\lg \frac{[A]_{0,2}}{[A]_{0,1}}}$$

Примечание: определить необходимые численные значения можно из графика, приведенного на рис.16.2

II. Дифференциальные методы

A) Метод Вант-Гоффа

Данный метод определения порядка реакции построен на измерении скорости реакции при разных значениях концентраций реагирующих веществ, что позволяет решить

систему уравнений и найти значения соответствующих показателей степеней и определить выражение для скорости реакции

$$r = k_n * [A]^m * [B]^d * [C]^s$$

$$\lg r = \lg k_n + m \lg [A] + d \lg [B] + s \lg [C]$$

Следовательно, для определения численных значений k_n, m, d, s необходимо произвести минимум 4 измерения скорости реакции.

Б)Метод изолирования

В методе изолирования для определения порядка реакции используют свойство включения концентрации в константу скорости реакции при ее очень малом изменении, что достигается при взятии в избытке одного или нескольких компонентов.

Главное условие: не должен меняться механизм процесса!

16.2.Рекомендации к постановке эксперимента

Для грамотного анализа экспериментальных данных необходимо выбрать участок кривой $[A] - t$, в котором будет проводиться измерение скорости реакции.

Далее обсудим, чем плох и хорош выбор каждого из возможных участков: начала, середины и конца кривой

- Выбирать участок близкий к началу временного промежутка **нельзя** по двум причинам:

1) За одно и то же изменение времени, соответствующее ему изменение концентрации, будет больше по сравнению со средним и конечным участком, что скажется на точности измерения

2) Вблизи $t=0$ все реакции идут по псевдонулевому порядку, что при выборе данного участка кривой может фатально отразиться на определении порядка реакции

- Выбирать конец кривой так же нецелесообразно по причине крайне малого изменения концентрации даже за большое время, что может быть ограничено приборной точностью.

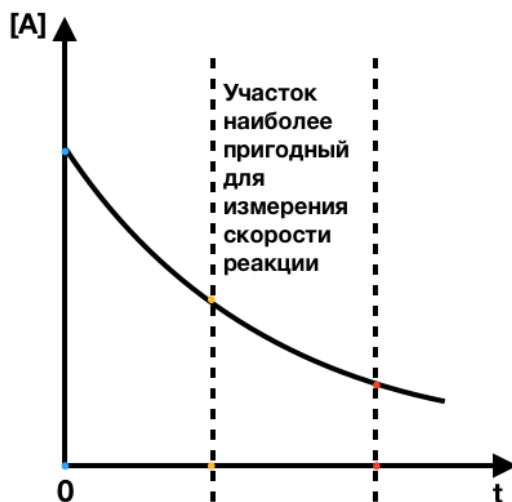


Рис.16.3. График зависимости $[A] - t$

Вывод: наиболее пригодным для измерения скорости реакции будет средний участок кинетической кривой

16.3. Кинетика сложных реакций

Сложные реакции можно разделить на три типа:

- Обратимые реакции $A \rightleftharpoons B$
- Параллельные реакции $C \leftarrow A \rightarrow B$
- Последовательные реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$

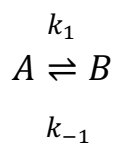
Для простоты расчетов каждый тип мы будем рассматривать на примере односубстратных реакций

Постулативно введем основные принципы химической кинетики, на которых будут основаны все наши дальнейшие рассуждения

- Принцип независимости
- Принцип детального равновесия(или микроскопической обратимости)
- Принцип лимитирующей стадии

Далее более подробно рассмотрим каждый тип сложных реакций

16.4.Обратимые реакции



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B]$$

Пусть при $t = 0 : [A]_0 = a_0, [B]_0 = b_0$

Тогда при $t = t(\text{опр. момент}) : [A] = a_0 - x, [B] = b_0 + x$

Перейдем к единой переменной $x : d[A] = -dx$

$$-\frac{dx}{dt} = -k_1(a_0 - x) + k_{-1}(b_0 + x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a_0 - k_{-1} b_0 - k_1 x - k_{-1} x$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \left(\frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_1 + k_{-1}} - x \right)$$

Слагаемое $\frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_1 + k_{-1}}$ переобозначим как x_{eq} , так как при равновесии скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции (путем несложных математических вычислений можно прийти к тому, что $x_{eq} = \frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_1 + k_{-1}}$)

$$\frac{dx}{(x_{eq} - x)} = (k_1 + k_{-1}) dt$$

$$\frac{dx}{(x_{eq} - x)} = k_{эфф} dt \quad (k_{эфф} = k_1 + k_{-1})$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(x_{eq} - x)} = k_{эфф} \int_0^t dt$$

$$\ln \left(\frac{x_{eq}}{x_{eq} - x} \right) = k_{эфф} t$$

$$\frac{x_{eq} - x}{x_{eq}} = e^{-k_{эфф} t}$$

$$x = x_{eq} (1 - e^{-k_{эфф} t})$$

$$[A] = a_0 - x_{eq} (1 - e^{-k_{эфф} t})$$

$$[B] = b_0 + x_{eq} (1 - e^{-k_{эфф} t})$$

Важно отметить, что в зависимости от соотношения констант скоростей прямой и обратной реакций меняется расположение кривых $[A]-t$ и $[B]-t$ после достижения равновесия, что проиллюстрировано на рис.16.4 и 16.5

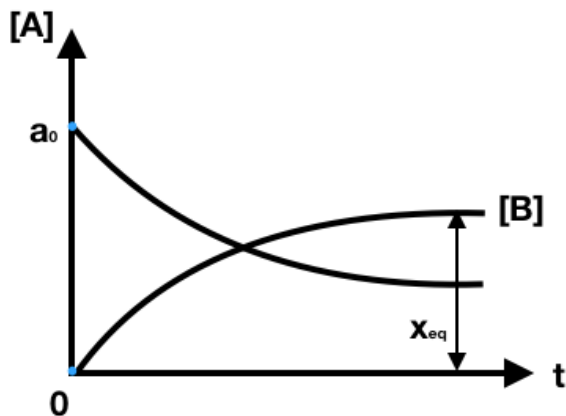


Рис.16.4. График зависимости
 $[A], [B] - t, \frac{k_1}{k_{-1}} > 1, b_0 = 0$

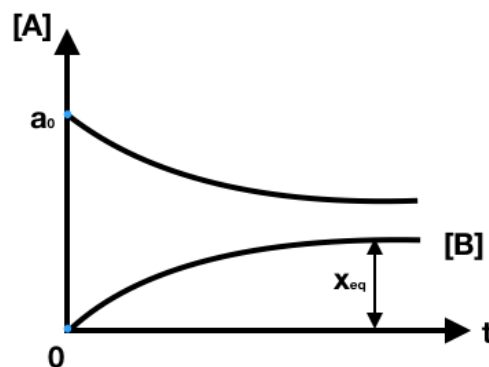


Рис.16.5. График зависимости
 $[A], [B] - t, \frac{k_1}{k_{-1}} < 1, b_0 = 0$

16.5. Обратная задача для обратимых реакций

Так как из экспериментальных данных мы получаем сумму констант скоростей прямой и обратной реакции, для их индивидуального определения нам не хватает информации.

Существует 3 основных способа решения данной проблемы:

1. Использование макро-константы равновесия

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

(откуда мы получаем еще одно уравнение, из которого получим обе константы)

Вспомним, что с $\Delta_r G^\circ$ (справочные данные) связаны только K_a и K_p , следовательно, остальные константы K_c, K_m, K_γ, K_x необходимо сначала выразить через K_a или K_p

Конкретно для газофазных реакций справедливо соотношение:

$$K_p = K_c \left(\frac{RT}{p^\circ} \right)^{\Delta \nu}$$

$\Delta \nu = 0$ для реакции вида: $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)} \Rightarrow K_p = K_c$

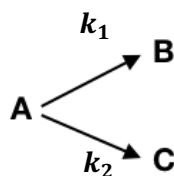
2. Особая постановка эксперимента

Эксперимент ставится так, чтобы получить значение x_{eq} , что позволяет вычислить значения констант прямой и обратной реакции математически

3. Использование современных приборов

В современной технике встроен пакет программ, позволяющий рассчитать k_1 и k_{-1} с помощью *нелинейного метода наименьших квадратов*

16.6. Параллельные реакции



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A] = -(k_1 + k_2)[A] = -k_{\text{эфф}}[A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_{\text{эфф}} dt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_{\text{эф}} t}$$

Теперь разберем, как выглядит кинетическое уравнение для продукта реакции (для продукта С расчеты не приводятся ввиду полной аналогичности с разницей в константу)

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-k_{\text{эф}} t}$$

$$\int_0^{[B]_0} d[B] = k_1[A]_0 \int_0^t e^{-k_{\text{эф}} t} dt$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-k_{\text{эф}} t})$$

$$[C] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-k_{\text{эф}} t})$$

16.7. Обратная задача для параллельных реакций

Как и в обратимых реакциях мы имеем проблему недостатка информации для определения констант по отдельности

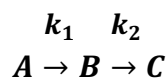
- Для односубстратных реакций: $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$ следовательно мы непосредственно получаем дополнительное уравнение для решения системы
- Для не односубстратных реакций следует использовать так называемый *метод исключения времени*, в котором мы ищем соотношение скоростей образования продуктов, откуда после вычисления получаем соотношение констант скоростей

Особенность параллельных реакций: скорость определяющей стадией процесса является наиболее быстрая стадия (т.к. реакции идут параллельно)

Лекция 17. Кинетика описания сложных реакций

17.1. Последовательные реакции

Разберем более подробно кинетику описания последовательных реакций



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B]$$

Решение данного неоднородного дифференциального уравнения будем искать в виде:

$$[B] = C(t) * e^{-k_2 t}, \text{ где } C(t) - \text{произвольная функция от } t$$

$$\frac{d[B]}{dt} = C'(t) * e^{-k_2 t} - k_2 * C(t) * e^{-k_2 t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 C(t) * e^{-k_2 t}$$

После приравнивания друг другу данных выражений и приведения подобных слагаемых получим выражение:

$$C'(t) = k_1[A]_0 e^{(k_2-k_1)t}$$

$$C(t) = const + \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} e^{(k_2-k_1)t}$$

Для определения константы интегрирования необходимо использовать начальные условия: $[B]=0$ при $t=0$

$$[B] = \left(const + \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} e^{(k_2-k_1)t} \right) e^{-k_2 t}$$

$$0 = const + \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} \Rightarrow const = \frac{k_1[A]_0}{k_1 - k_2}$$

$$[B] = \left(\frac{k_1[A]_0}{k_1 - k_2} + \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} e^{(k_2-k_1)t} \right) e^{-k_2 t} = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Проверим, что выполняются условия на краях: $[B]=0$ при $t=0$ и $[B]=0$ при $t=\infty$ (что видно из графика зависимости $[B]$ - t (см.рис.17.1.)

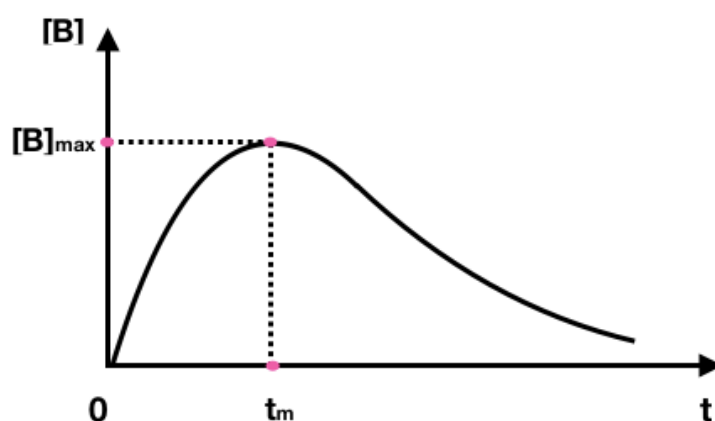


Рис.17.1.Кривая зависимости $[B] - t$

Определим условия экстремума:

$$\frac{d[B]}{dt} = 0$$

$$-k_1 e^{-k_1 t_m} + k_2 e^{-k_2 t_m} = 0$$

$$t_m = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

- Можно сделать вывод, что *положение максимума определяется только значением констант.*

Более подробно проанализируем выражение для [B]

1. Если $k_1 \gg k_2$

Переходя к пределу, мы пренебрегаем слагаемым, содержащим экспоненту в степени $-k_1 t$, а разность констант, стоящую в знаменателе, редуцируем до $-k_1$.

$$[B] = -[A]_0(0 - e^{-k_2 t}) = [A]_0 e^{-k_2 t}$$

После проведения всех преобразований, получим выражение, которое напоминает зависимость $[A] - t$ с той лишь разницей, что в показателе экспоненты стоит $-k_2 t$ вместо $-k_1 t$

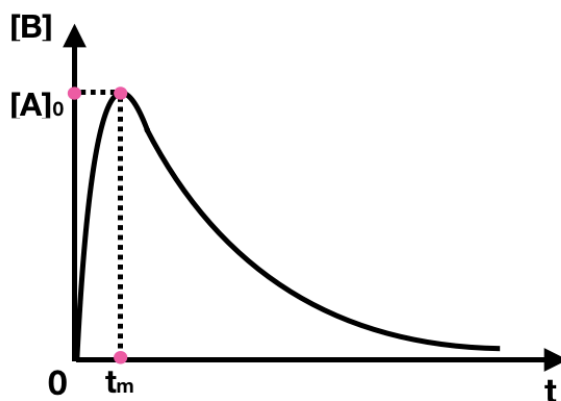


Рис.17.2. Вид зависимости $[B] - t$ при $k_1 \gg k_2$

2. Если $k_1 \ll k_2$

В данном случае, пренебрегаем экспонентой, показатель которой содержит k_2 , а знаменатель редуцируем до k_2

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2} e^{-k_1 t} = \frac{k_1[A]}{k_2}$$

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} \Leftrightarrow k_2[B] = k_1[A]$$

$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{\frac{1}{2}}(A)}, k_2 = \frac{\ln 2}{\tau_{\frac{1}{2}}(B)}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_{\frac{1}{2}}(B)}{\tau_{\frac{1}{2}}(A)}$$

- Данная форма зависимости получила название **вековое равновесие**

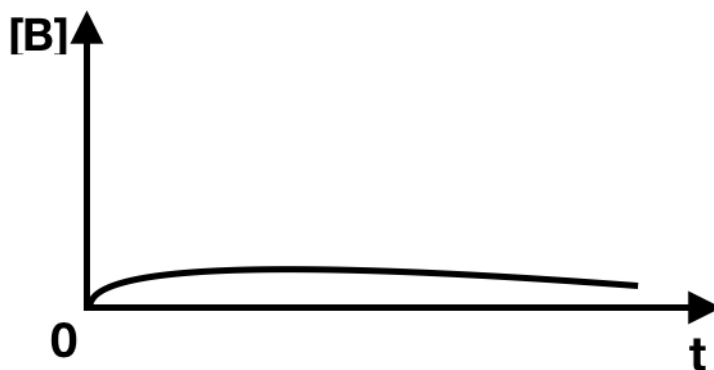


Рис.17.3. Вид зависимости $[B] - t$ при $k_2 \gg k_1$

Как можно заметить из графика $[B] - t$ при $k_2 \gg k_1$:

- Значение $[B]$ всегда мало ($[B] \approx 0$)
- Изменение $[B]$ также мало ($\frac{d[B]}{dt} \approx 0$), [но это малая величина, а не 0]

17.2. Решение задачи для конечного продукта С

Можно предложить два способа определения вида зависимости $[C] - t$

1. Использование интегральной формы (сложный вариант)

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = \frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \rightarrow \text{интегрирование}$$

2. Использование условия материального баланса (простой вариант)

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

$$[C] = [A]_0 - [A]_0 e^{-k_1 t} - \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

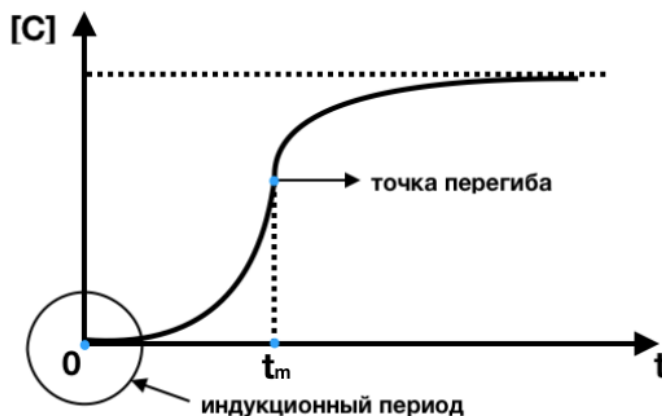


Рис.17.4. График зависимости $[C] - t$

Как можно легко доказать, значение времени в точке перегиба будет соответствовать времени достижения максимальной концентрации промежуточного вещества В:

$$\frac{d^2[C]}{dt^2} = k_2 \frac{d[B]}{dt} = 0$$

Как видно из **рис.17.4**, в начальный момент времени наблюдается так называемый **индукционный период** реакции-время, когда вещества накопилось еще очень мало, но процесс уже идет.

17.3. Обратная задача для последовательных реакций

Условно можно выделить два типа обратных задач для последовательных реакций:

- **Научная задача** : использование нелинейного метода наименьших квадратов

$$W = \sum_i (C_i^{exp} - C_i^{calc})^2$$

W – минимизируемая функция

C_i^{exp} – экспериментальные данные зависимости $C(t)$

C_i^{calc} – результаты расчета по модели (которую даем мы сами)

- **Учебная задача :** поиск дополнительного уравнения для решения системы и нахождения значений констант

$$t_m = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

1.Использование наличия четкого максимума

$$t_m \rightarrow [B] \rightarrow [B]_{max} \Rightarrow \frac{[B]_{max}}{[A]_0} = \gamma^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}, \text{ где } \gamma = \frac{k_2}{k_1}$$

Примечание: вывод данного выражения крайне долгий, поэтому в лекции опущен.

2.Использование зависимости $[A] - t$ и измерение $[A]_{max}$

Как мы показали ранее : $\frac{[B]_{max}}{[A]_{max}} = \frac{k_1}{k_2}$

3.Использование краевых условий ($t \rightarrow 0$)

Для случая: $k_1 > k_2$, при $t \rightarrow 0$ допустимо разложение экспоненты в ряд

$$[B]_{t \rightarrow 0} = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (1 - k_1 - (1 - k_2))t = k_1[A]_0 t$$

Следовательно, вблизи нуля будет наблюдаться линейная зависимость $[B]/[A]_0 - t$ и из тангенса угла наклона можно получить численное значение k_1 (см.рис.17.5.)

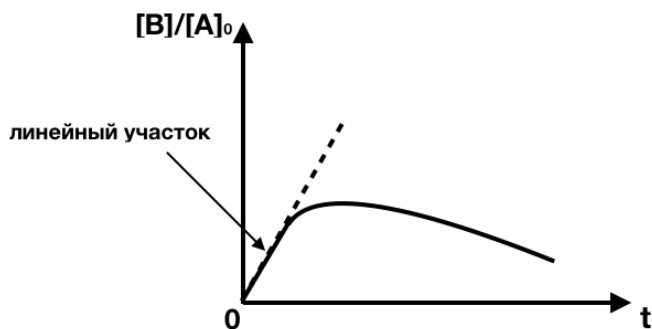


Рис.17.5. График зависимости $[B]/[A]_0 - t$

4. Использование краевых условий ($t \gg 0$)

Рассмотрим случай, когда $k_1 > k_2$: для больших t начиная с определенного значения можно пренебречь экспонентой, содержащей в показателе k_1 и выражение для $[B]$ преобразуется следующим образом:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t}$$

$$\ln \frac{[B]}{[A]_0} = \ln \frac{k_1}{k_1 - k_2} - k_2 t$$

Следовательно, в области больших значений t мы имеем линейную зависимость $\ln \frac{[B]}{[A]_0} - t$ и из тангенса угла наклона можем извлечь значение k_2 (см. рис.17.6.)

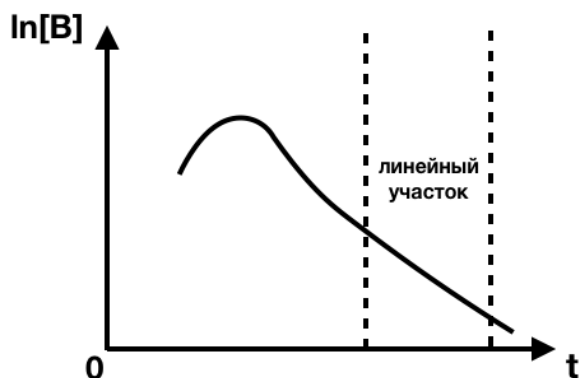


Рис.17.6. График зависимости $\ln \frac{[B]}{[A]_0} - t$

17.4. Приближенные методы химической кинетики

1) Метод квазистационарности (метод Боденштейна)



(есть 1 стадия, лимитирующая процесс)

2) Квазиравновесное приближение



(все стадии, кроме одной, обратимы)

Примечание: для использования данных приближений необходимо наличие хотя бы одной лимитирующей стадии

Рассмотрим каждый метод более подробно:

1. Квазистационарное приближение предложено в 1913 году физиком Боденштейном, а далее в 50-е годы математически обосновано математиком академиком Тихоновым.

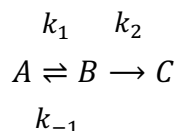
Теорема Тихонова гласит: *система дифференциальных уравнений, описывающая динамику сложной реакционной системы, может быть сведена к редуцированной системе уравнений, в которой дифференциальные уравнения, относящиеся к быстрым переменным, заменяются алгебраическими.*

- Быстрые переменные – концентрации высокоактивных (короткоживущих) частиц

Если B – короткоживущая частица: $\frac{d[B]}{dt} = \dots \rightarrow \frac{d[B]}{dt} = 0 \rightarrow$ алгебра

Квазистационарное приближение пригодно только для элементарных реакций, поэтому для его применения сначала необходимо разбить сложную реакцию на набор элементарных

2. Квазиравновесное приближение



Если в квазистационарном приближении конкурировали скорости образования В и расходования С, то в квазиравновесном приближении конкурируют скорости расходования В (промежуточного вещества) по двум направлениям

Приближение заключается в том, что далее мы пользуемся условием равновесия:

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow [B] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] = k_{эфф} [A]$$

Таким образом мы получили зависимость скорости образования конечного продукта от концентрации исходного вещества

17.5. Влияние температуры на скорость химической реакции

Бертло предложил следующий вид зависимости скорости реакции от температуры:

$$r = Ae^{BT} [A_i]^j,$$

где А и В-константы, не зависящие от температуры

Однако данное предположение не было принято научным сообществом, что оставило вопрос открытым. Далее Вант-Гофф предложил уравнение, описывающее зависимость r - T :

$$r = Ae^{-\frac{B}{T}}[A_i]^j,$$

где A и B - константы, не зависящие от температуры

Каким же образом Вант-Гофф пришел к данному выражению? Вспомним уравнение изохоры химической реакции, которое мы выводили ранее:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2}, \text{ при этом } K \equiv K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} \text{ (для обратимых реакций)}$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{U_1^\circ}{RT^2} - \frac{U_2^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \text{const} + \frac{U^\circ}{RT^2}$$

$$\ln K = Ae^{-\frac{U^\circ}{RT}}$$

Однако, Вант-Гофф не смог довести данное выражение до конца, что все так же оставило проблему зависимости скорости химической реакции от температуры нерешенной

В практику же вошло совершенно другое уравнение, носящее имя Вант-Гоффа:

$$\frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \text{ где } \gamma = 2 \div 4$$

Что в упрощенной форме звучит так: *при повышении температуры на 10 градусов скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза*

Аррениусом были выдвинуты следующие положения его теории, на основе которых становится возможным подойти к нахождению зависимости r - T :

- В реакцию вступают частицы, имеющие избыточную энергию-энергию активации
- Распределение частиц по энергии подчиняется уравнению Больцмана:

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- Активные и обычные частицы находятся в состоянии химического равновесия:

$$\frac{[A]^*}{[A]} = k$$

- Скорость превращения активных частиц в продукты не зависит от температуры, а определяется только концентрацией A^*

$$r = k^* [A]^*$$

Откуда, с помощью несложных математических преобразований, получается уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 * e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Предэкспоненциальный множитель в уравнение Аррениуса предполагался изначально независимым от температуры. Однако, в теориях кинетики будет показано, что на самом деле зависимость константы скорости от температуры содержит в себе полиномиальный множитель (что очень хорошо объясняет поведение кривой k - T для тримолекулярных реакций, см. рис.17.10)

$$k = k_0^* * T^n * e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

На рисунках 17.7-17.10 показаны основные виды кривых зависимости k - T

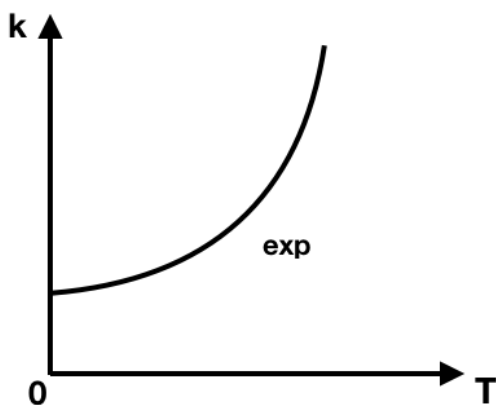


Рис.17.7.Обычный
график зависимости $k - t$

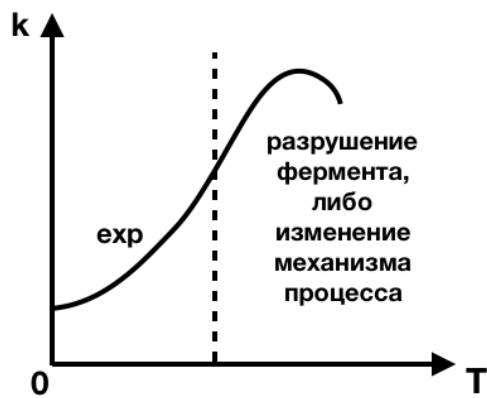


Рис.17.8.График зависимости $k - t$
для ферментативных реакций

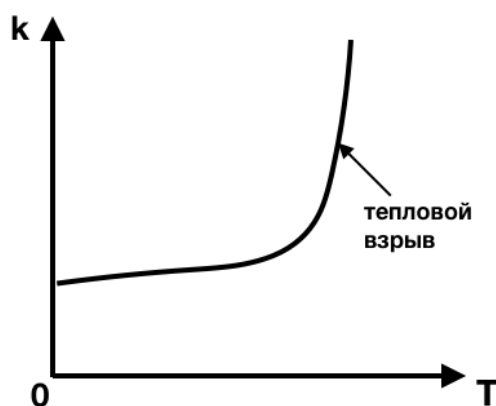


Рис.17.9.График зависимости
 $k - t$ для цепных реакций

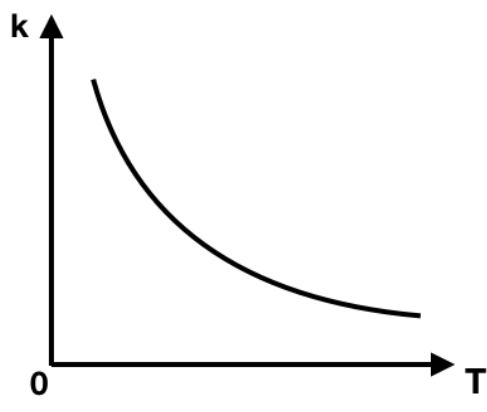


Рис.17.10.График зависимости $k - t$
для тримолекулярных реакций

Лекция 18. Методы определения энергии активации. Кинетики реакций.

18.1. Методы определения энергии активации простых и элементарных реакций

Энергия активации E_a бывает:

- истинная – относящуюся только к простым и элементарным реакциям

Истинная энергия активации строго положительна и не зависит от температуры (const)

- кажущаяся – относящаяся к сложным реакциям

Кажущаяся энергия активации может быть отрицательной и зависеть от температуры

Для определения энергии активации простых и элементарных реакций можно прологарифмировать уравнение Аррениуса и исследовать зависимость $\ln k - \frac{1}{T}$ (см. рис. 18.1)

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Основной недостаток данного метода – необходимость определения порядка реакции

С константой скорости связаны следующие величины:

- τ_α , причем как мы выводили ранее $\tau_\alpha \sim \frac{1}{k}$, следовательно, из графика $\ln \tau_\alpha - \frac{1}{T}$ можно определить значение k без знания порядка реакции (см. рис. 18.2)
- r_0 (измеряем начальные скорости при разных T). Анализируя зависимость $\ln r_0 - \frac{1}{T}$ можно получить информацию о k из тангенса угла наклона прямой (см. рис. 18.3)

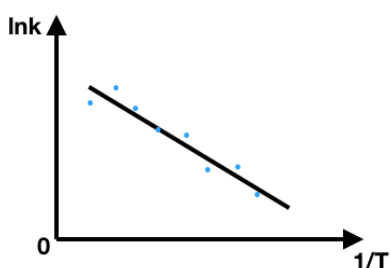


Рис. 18.1. Зависимость $\ln k - \frac{1}{T}$

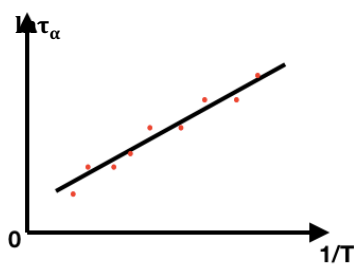


Рис. 18.2. Зависимость $\ln \tau_\alpha - \frac{1}{T}$

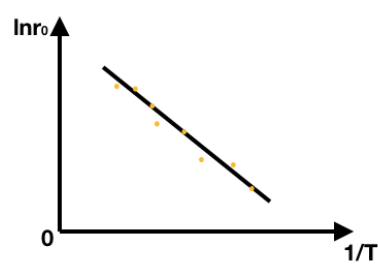


Рис. 18.3. Зависимость $\ln r_0 - \frac{1}{T}$

18.2. Энергия активации сложных реакций

1. Обратимые реакции

$$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$$
$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (K = K_p = K_c)$$
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{k_1}{k_{-1}}$$
$$-\frac{1}{R} \frac{\Delta_r G^\circ}{T} = \ln k_1 - \ln k_{-1}$$
$$-\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} \right) = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT}$$

Вспомним уравнение Гиббса-Гельмгольца: $H = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p$, поэтому:

$$\frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = \frac{E_{a,\text{прям.}}}{RT^2} - \frac{E_{a,\text{обр.}}}{RT^2}$$

$$\Delta_r H^\circ = E_{a,\text{прям.}} - E_{a,\text{обр.}}$$

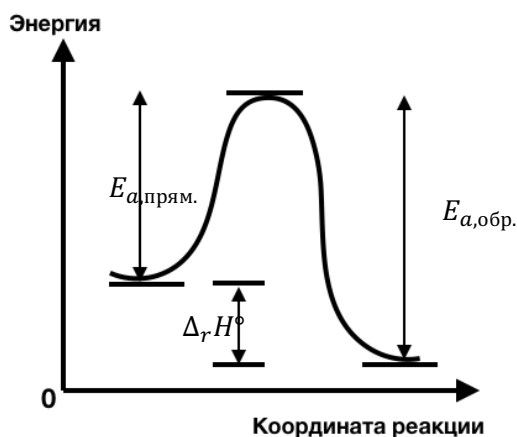
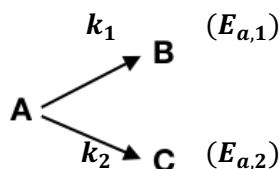


Рис.18.4. Энергетический профиль реакции

Примечание: данное выражение можно записывать, используя внутреннюю энергию U вместо H , так как в данном случае (обратимые реакции приведенного вида) $\Delta v = 0$, следовательно: $\Delta H = \Delta U + \Delta v RT = \Delta U + 0 = \Delta U$.

2. Параллельные реакции



$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A] = -k_{\text{эфф}}[A]$$

$$\frac{d \ln k_{\text{эфф}}}{dT} = \frac{E_{a,\text{эфф.}}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln(k_1 + k_2)}{dT} = \frac{1}{k_1 + k_2} \left(\frac{dk_1}{dT} + \frac{dk_2}{dT} \right) = \frac{1}{k_1 + k_2} \left(k_1 \frac{d \ln k_1}{dT} + k_2 \frac{d \ln k_2}{dT} \right)$$

Примечание: здесь мы воспользовались правилом дифференцированием сложной функции. Далее домножили числитель и знаменатель $\frac{dk_1}{dT}$ на k_1 и выделим производную $\frac{d \ln k_1}{dT}$, так же поступили и со второй константой.

$$\frac{E_{a,\text{эфф.}}}{RT^2} = \frac{1}{k_1 + k_2} \left(k_1 \frac{E_{a,1}}{RT^2} + k_2 \frac{E_{a,2}}{RT^2} \right)$$

$$E_{a,\text{эфф.}} = \frac{k_1 E_{a,1} + k_2 E_{a,2}}{k_1 + k_2}$$

Формула для описания энергии активации для последовательных реакций слишком сложна, как и ее вывод, поэтому в данном курсе не рассматривается

18.3. Кинетика реакций в конденсированной фазе

I. Реакции в растворах

Основная особенность данных реакций – появление диффузионных ограничений

Реакции в растворах делятся на следующие типы:

- Лимитирующая стадия – *диффузия*
- Скорости диффузии и химической реакции *сопоставимы*
- Лимитирующая стадия – собственно *химическая реакция*

1. Диффузионные ограничения

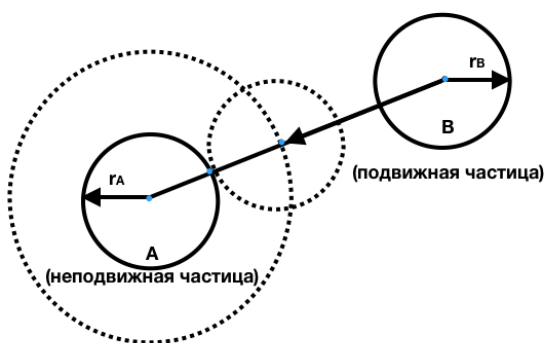


Рис.18.5. Диффузионное взаимодействие частиц А и В

Рассмотрим модель взаимодействия двух частиц, одна из которых неподвижна. При $r = r_A + r_B$ происходит взаимодействие, следовательно, скорость реакции будет определяться скоростью потока частиц В (см. рис.18.5)

$$J_B(\text{скорость потока}) = 4\pi r^2 D_B \frac{dC_B^S}{dr}$$

- D_B – коэффициент диффузии В
- C_B^S – концентрация В вблизи А

Поток в данном случае представлен профилем сферы

Далее мы должны преобразовать данное выражение для скорости потока так, чтобы в нем содержались величины, которые мы умеем измерять, либо которые можно найти в справочнике

$$\frac{dC_B^S}{dr} = \frac{J_B}{4\pi r^2 D_B}$$

$$C_B^S = \text{const} - \frac{J_B}{4\pi r D_B}$$

Определим константу интегрирования из граничных условий: $r \rightarrow \infty : C_B^S \rightarrow C_B^0$

$$\text{const} = C_B^0$$

$$C_B^S = C_B^0 - \frac{J_B}{4\pi r D_B}$$

Теперь учтем, что частица А может быть подвижной (появится D_A) и то, что в процессе участвует не одна частица А, а C_A^0 :

$$C_B^S = C_B^0 - \frac{J_B}{4\pi r (D_A + D_B)}$$

Так как реакция происходит при столкновении частиц, то есть при $r = r_A + r_B$, значит после столкновения $C_B^S = 0$:

$$0 = C_B^0 - \frac{J_B}{4\pi (r_A + r_B) (D_A + D_B)}$$

$$J_B = 4\pi (r_A + r_B) (D_A + D_B) C_B^0$$

Соответственно, с поправкой на количество частиц А (C_A^0), скорость реакции будет выглядеть следующим образом:

$$r = J_B C_A^0 = 4\pi (r_A + r_B) (D_A + D_B) C_A^0 C_B^0$$

$$k_{\text{эфф}} = 4\pi (r_A + r_B) (D_A + D_B)$$

Данное выражение называется **первым уравнением Смолуховского**

Важно заметить, что радиусы, фигурирующие в формулах, не являются кристаллографическими, а относятся к сольватированным частицам.

Коэффициент диффузии зачастую известен, однако если найти информацию о нем нельзя для его вычисления используют **уравнение Стокса-Эйнштейна**:

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}$$

- η – вязкость
- r_i – радиус сольватированной частицы
- k – константа Больцмана

$$k_{\text{эфф}} = \frac{4\pi(r_A + r_B)kT}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right)$$

После простых преобразований мы получим **второе уравнение Смолуховского**:

$$k_{\text{эфф}} = \frac{2kT}{3\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B}$$

2. Скорость химической реакции и диффузии сопоставимы

Для решения данной задачи пользуются стационарным приближением: $r_{\text{хим}} = r_{\text{дифф}}$

Как мы показали ранее : $r_{\text{дифф}} = J_B$ и $r_{\text{хим}} = k_{\text{хим}} C_B^S \Rightarrow J_B = k_{\text{хим}} C_B^S$

Подставим полученное выражение в формулу для C_B^S :

$$C_B^S = C_B^0 - \frac{J_B}{4\pi r(D_A + D_B)} = C_B^0 - \frac{k_{\text{хим}} C_B^S}{4\pi r(D_A + D_B)}$$

$$C_B^S \left(1 + \frac{k_{\text{хим}}}{4\pi r(D_A + D_B)} \right) = C_B^0$$

$$C_B^S = \frac{C_B^0}{1 + \frac{k_{\text{хим}}}{k_{\text{эфф.дифф}}}}$$

Теперь при выведении формулы скорости введем поправку на C_A^0 :

$$r = k_{\text{хим}} \frac{C_B^0}{1 + \frac{k_{\text{хим}}}{k_{\text{эфф.дифф}}}} C_A^0 = \frac{k_{\text{хим}}}{1 + \frac{k_{\text{хим}}}{k_{\text{эфф.дифф}}}} C_A^0 C_B^0 = k_{\text{эфф.смеш}} C_A^0 C_B^0$$

3.Лимитирующая стадия – химическая реакция

Если принять условие: $k_{\text{эфф.дифф}} \gg k_{\text{хим}}$, то пренебрегая слагаемым $\frac{k_{\text{хим}}}{k_{\text{эфф.дифф}}}$ по сравнению с единицей, мы получим уже знакомое нам уравнение для скорости химической реакции:

$$r = k_{\text{хим}} C_A^0 C_B^0$$

18.4.Кинетика гетерогенных реакций

Особенности гетерогенных реакций:

1)Необходимость учета поверхности (s)

- Если $s = \text{const}$ – гетерогенный катализ
- Если $s \neq \text{const}$ – топохимические реакции

2)Появление дополнительной лимитирующей стадии – адсорбции (помимо диффузии и собственно химической реакции)

Рассмотрение данных процессов ведут попарно:

- Диффузия/химическая реакция. Стационарное состояние : $r_{\text{хим}} = r_{\text{дифф}}$
- Химическая реакция/адсорбция. Стационарное состояние: $r_{\text{хим}} = r_{\text{адс}}$

1. Диффузия/химическая реакция (ст. сост. $r_{\text{хим}} = r_{\text{дифф}}$)

$$r_{\text{хим}} = k_{\text{хим}} * S * C_B^S \text{ и } r_{\text{дифф}} = \frac{D_B}{\delta} * S * (C_B^0 - C_B^S) = k_{\text{дифф}} * S * (C_B^0 - C_B^S)$$

- δ – толщина диффузионного слоя

$$k_{\text{хим}} C_B^S = k_{\text{дифф}} (C_B^0 - C_B^S) \Rightarrow C_B^S (k_{\text{хим}} + k_{\text{дифф}}) = k_{\text{дифф}} C_B^0$$

$$C_B^S = \frac{k_{\text{дифф}}}{k_{\text{хим}} + k_{\text{дифф}}} C_B^0 = \frac{1}{\frac{k_{\text{хим}}}{k_{\text{дифф}}} + 1} C_B^0$$

2. Химическая реакция/адсорбция (ст. сост. $r_{\text{хим}} = r_{\text{адс}}$)

Адсорбция – самопроизвольный процесс изменения концентрации вещества в поверхностном слое.

Адсорбция делится на:

- Физическую адсорбцию: $Q_{\text{адс}} > 0$, всегда обратима (обычно $Q_{\text{адс}} < 30 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$)
- Хемосорбция: $Q_{\text{адс}}$ может быть отрицательной и/или необратимой

Для выведения дальнейших формул следует ввести понятие **степени заполнения (θ)**

Простейшая модель адсорбции – адсорбция по *Лэнгмюру*

Основные положения теории:

- Поверхностные центры энергетически эквивалентны
- Адсорбция мономолекулярна (см. рис. 18.6)
- Адсорбционные центры и адсорбированные частицы образуют подобие идеального раствора, то есть энергия потенциального взаимодействия мала

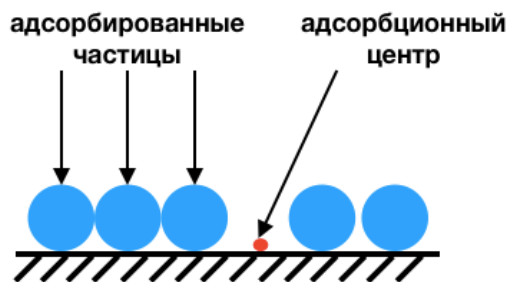
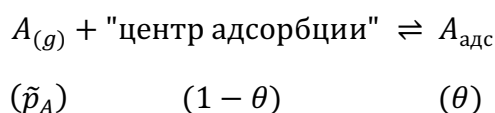


Рис.18.6. Мономолекулярная адсорбция



$$K_L = \frac{k_{\text{адсорб}}}{k_{\text{десорб}}} = \frac{\theta}{(1 - \theta)\tilde{p}_A} \Rightarrow \theta = \frac{K_L \tilde{p}_A}{1 + K_L \tilde{p}_A}$$

Для n частиц получим следующее выражение для степени заполнения:

$$\theta_i = \frac{K_{L_i} \tilde{p}_i}{1 + \sum_i^n K_{L_i} \tilde{p}_i}$$

Тогда, переходя от C_B^S к θ , скорость реакции в данном случае будет равна:

$$r = k_{\text{хим}} \theta = \frac{K_L k_{\text{хим}}}{1 + K_L \tilde{p}_A} \tilde{p}_A = k_{\text{эфф}} \tilde{p}_A$$

Анализируя полученную зависимость, можно убедиться, что при малых значениях \tilde{p}_A мы имеем линейную зависимость скорости реакции от парциального давления А (так как пренебрегаем слагаемым $K_L \tilde{p}_A$ по сравнению с единицей), а при больших \tilde{p}_A – скорость реакции будет постоянна (так как мы можем пренебречь единицей в знаменателе), что согласуется с экспериментальными данными.

В области средних значений парциального давления, скорость реакции будет вести себя по закону $r \sim \tilde{p}_A^{\frac{1}{n}}, n > 1$ (см. рис.18.7.)

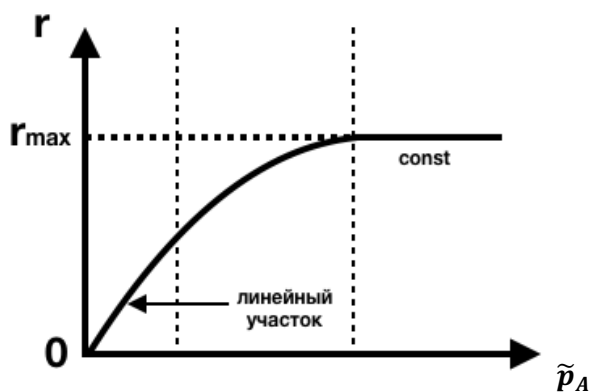


Рис.18.7. График зависимости $r - \tilde{p}_A$

18.5. Скорость реакции кристаллизации и растворения

Модель Фолмера

$$r = W_1 * W_2$$

$$W_1 = A_1 \exp\left(-\frac{B_1 \sigma^3}{T(\Delta T)^2}\right), W_2 = A_2 \exp\left(-\frac{B_2 \sigma_*^2}{T \Delta T}\right)$$

- W_1 – вероятность образования 3^x -мерных зародышей
- W_2 – вероятность роста 3^x -мерных зародышей на 2^x -мерном центре кристаллизации
- $A_1, A_2, B_1, B_2 - \text{const}$
- σ – поверхностное натяжение на границе « 3^x -мерный зародыш – раствор»
- σ_* – поверхностное натяжение на границе «раствор – 3^x -мерный зародыш на 2^x -мерном центре кристаллизации»
- ΔT – переохлаждение

Следовательно, повлиять на скорость процесса можно следующими способами:

- 1) Реализовать значительное переохлаждение
- 2) Понизить σ и σ_*

18.6. Кинетика топохимических реакций

Особенности топохимических реакций:

- Скорость реакции описывается через степень превращения(α)
- Необычная зависимость скорости реакции от времени

Как можно увидеть из рис.18.8., скорость реакции сначала медленно возрастает (участок I), затем скачкообразно достигает своего максимума (участок II), а далее убывает (участок III)

Это можно объяснить тем, что площадь поверхности растет сначала увеличивается ввиду роста зерен, затем начинает спадать, так как происходит наложение их друг на друга.

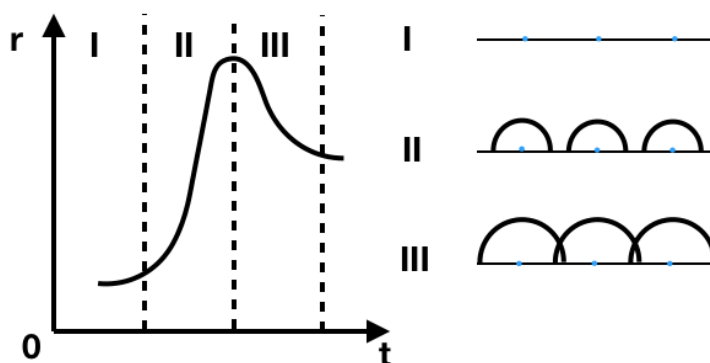


Рис.18.8. График зависимости $r - t$ для топохимических реакций

Модель Колмогорова-Ерофеева

Радиус зерна в любой момент времени определяется как:

$$r = V_r t, \text{ где } V_r - \text{ скорость роста зерна}$$

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi (V_r t)^3$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{4}{3}\pi V_r^3 t^2 = 4\pi V_r^3 t^2$$

Далее вводится поправка, учитывающая перекрывание сфер:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 4\pi V_r^3 t^2 (1 - \alpha)$$

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{1 - \alpha} = 4\pi V_r^3 \int_0^t t^2 dt$$

$$-\ln(1 - \alpha)|_0^{\alpha} = \frac{4\pi V_r^3}{3} t^3 = a^* t^3$$

$$\alpha = 1 - e^{-a^* t^3}$$

В общем виде:

$$\alpha = 1 - e^{-At^n}, \text{ где } n = m + k$$

- m – число элементарных стадий роста зародыша
- k – количество растущих граней

Лекция 19. Второй закон термодинамики.

19.1. Введение понятия энтропии

Первый закон термодинамики вводит фундаментальное понятие внутренней энергии (U), однако не говорит ничего о самопроизвольности процесса. Второй же закон термодинамики вводит понятие энтропии и регламентирует, какие процессы протекают самопроизвольно, а какие вынужденно.

Для целостности и внятности изложения рассмотрим цикл Карно (см. рис. 19.1) важным выводом из которого является следующее соотношение: $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

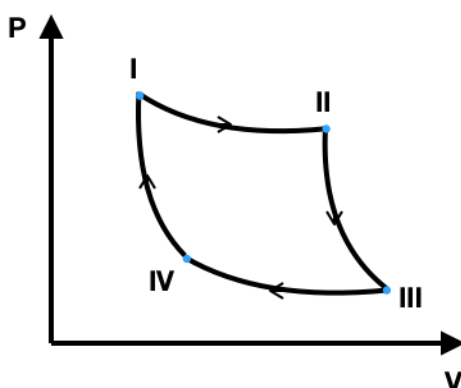


Рис. 19.1. Цикл Карно

Вспомним, что ранее мы выводили для функции состояния (энтропии): $dS = \frac{\delta Q}{T}$, где T в данном случае – интегрирующий множитель, причем температура вводится в смысле термодинамической, а не эмпирической величины.

Далее, для более полного введения понятия энтропии следует доказать два важных обобщения:

- Любой циклический процесс можно представить в виде совокупности циклов Карно

Доказательство: Любой циклический процесс можно разбить изотермами и адиабатами на множество циклов Карно

- Вывод $dS = \frac{\delta Q}{T}$ справедлив не только для идеальных газов

Доказательство: при рассмотрении КПД тепловой машины мы получаем, что он не зависит от рабочего тела.

(Доказательства более подробно описаны в учебных пособиях)

Следовательно, S – универсальное свойство и функция состояния.

19.2. Формулировки II закона термодинамики

1. Сади Карно в 1824 году опубликовал свою единственную работу «*Размышления о движущей силе огня и о машинах способных развивать эту силу*». В ней содержится ряд важных выводов и заключений, которые можно рассматривать, как первые попытки формулировки второго закона термодинамики.

2. Клаузиус в 1850 году дал первую формулировку второго закона: «*Теплота не может сама собою перейти от более холодного тела к более тёплому*». Далее в 1865 году он ввёл понятие энтропии, а также выдвинул гипотезу о тепловой смерти вселенной.

3. Макс Планк формулировал второй закон термодинамики следующим образом: «*Невозможно построить периодически действующую машину, которая только бы охлаждала тепловой резервуар и производила работу, то есть фактически невозможно создать вечный двигатель второго рода*»

4. Дж.У.Гиббс высказал идею, что система находится в состоянии равновесия, если ее энтропия при всех возможных изменениях, совместимых с условиями постоянства энергии, объёма и массы всех компонентов, остаётся постоянной или уменьшается, т.е.:

$$\delta S_{U,V,m_1,\dots,m_n} \leq 0$$

5. Формулировка Гуггенгейма: существует функция состояния энтропия S , которая обладает следующими свойствами: если при бесконечно малом изменении состояния системы поглощенную из окружающей среды теплоту обозначить через δQ , то:

- Для естественных (самопроизвольных) процессов : $\frac{\delta Q}{T} < dS$
- Для неестественных (вынужденных) процессов: $\frac{\delta Q}{T} > dS$
- Для любых обратимых процессов: $\frac{\delta Q}{T} = dS$

6. Общий вариант формулировки, который мы будем считать основным в данном курсе: «Существует функция состояния термодинамической системы, называемая энтропией, которая при протекании самопроизвольных процессов, в изолированной системе возрастает, или остаётся постоянной в случае обратимых процессов»

$$dS_{U,V,n} \geq 0 \quad (U, V, n = \text{const} - \text{признак изолированной системы})$$

Примечание: максимум энтропии может быть рассчитан только для изолированных системы

Свяжем первый и второй законы термодинамики:

- I закон: $dU = \delta Q - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$
- II закон: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

$$dU \leq TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Теперь для перехода к равенству, следует разбить слагаемое, содержащее dS на две составляющие $d_r S$ (обратимые процессы) и $d_i S$ (необратимые процессы). Далее, ставя знак равенства, мы имеем в виду, что мы умеем количественно оценивать $d_i S$.

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Рассчитать $d_i S$ можно с помощью некомпенсированной теплоты Клаузиуса по формуле: $d_i S = \frac{\delta Q_{\text{некомп.}}}{T}$ (см.рис.19.2 –19.3)

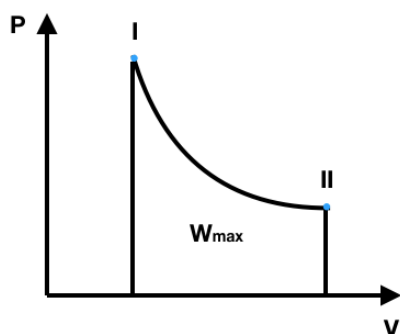


Рис.19.2.Изотерма газа при квазистатическом переходе

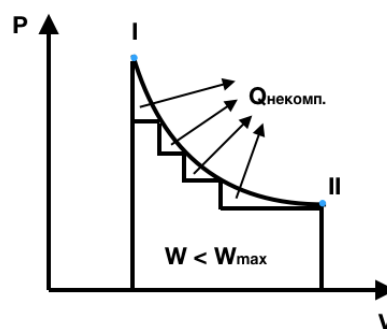


Рис.19.3.Изотерма газа при неквазистатическом (порционном) переходе

Запишем так называемые фундаментальные уравнения Гиббса:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dn_i$$

U и S будем называть далее характеристическими функциями, а S, V, n и, соответственно, U, V, n – естественными переменными.

Функция называется *характеристической*, если с помощью самой этой функции и её частных производных можно наиболее простым способом выразить любое свойство системы.

Исходя из уравнений, приведенных выше, мы можем выразить T, p и μ_i с помощью частных производных характеристической функции (на примере U , для S – все аналогично):

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n}; \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}$$

Так как U – функция состояния, не имеет значения порядок дифференцирования:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

Откуда напрямую следуют так называемые *соотношения Максвелла*:

Как же запомнить все соотношения Максвелла? Мнемоническое правило «Теперь все стало понятно» и как им пользоваться показано на рис.19.4.

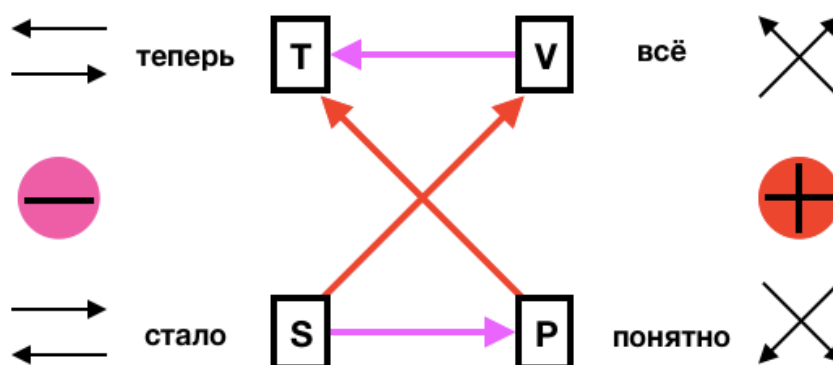


Рис.19.4. Мнемоническое правило «теперь все стало понятно» для соотношений Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \text{ и т. д.}$$

19.3. Взаимосвязь термодинамических переменных (уравнения Гиббса-Дюгема)

Так как в выражении для обобщенного первого и второго закона под знаком дифференциала стоят экстенсивные свойства, то пользуясь тем, что U – однородная функция 1-й степени этих переменных, можем воспользоваться теоремой Эйлера для однородных функций:

$$Z(kx_1, kx_2, \dots) = k^\alpha Z(x_1, x_2, \dots), \text{ при } \alpha = 1, Z - \text{однородная ф-ия 1-й степени}$$

$$Z = \sum_i \frac{\partial Z}{\partial x_i} x_i, \text{ где } Z - \text{однородная функция}$$

$$Z = U \Rightarrow U = TS - pV + \sum_i \mu_i dn_i$$

После дифференцирования функции U :

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

Откуда, пользуясь обобщенным первым и вторым законом, получим уравнение Гиббса-Дюгема:

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

19.4. Вывод частных условий равновесия

Ранее мы определили общие условия равновесия для изолированной системы, как максимум энтропии при фиксированных U, V и n

Рассмотрим условия фазового равновесия. Для этого разобьем систему на две открытые системы A и B , которые в сумме будут давать изолированную систему (то есть внутри системы будет происходить обмен веществом и энергией). Тогда:

$$S = S_A + S_B \Rightarrow dS = dS_A + dS_B$$

$$U = U_A + U_B \Rightarrow dU = dU_A + dU_B$$

$$V = V_A + V_B \Rightarrow dV = dV_A + dV_B$$

$$n_i = n_{i,A} + n_{i,B} \Rightarrow dn_i = dn_{i,A} + dn_{i,B}$$

Теперь воспользуемся условием изолированности системы:

$$dU_A = -dU_B$$

$$dV_A = -dV_B$$

$$dn_{i,A} = -dn_{i,B}$$

Так как $S(U,V,n)$ – характеристическая функция этих переменных, то:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,V,n_{j \neq i}} dn_i$$

Данное выражение верно и для А, и для В. Далее сопоставляя это с фундаментальными уравнениями Гиббса, получим:

$$dS = dS_A + dS_B = \left[\frac{1}{T_A} dU_A + \frac{p_A}{T_A} dV_A - \sum_i \frac{\mu_{i,A}}{T_A} dn_{i,A} \right] + \left[\frac{1}{T_B} dU_B + \frac{p_B}{T_B} dV_B - \sum_i \frac{\mu_{i,B}}{T_B} dn_{i,B} \right]$$

Теперь пользуемся соотношениями, выведенными исходя из изолированности системы:

$$dS = \left[\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right] dU_A + \left[\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right] dV_A - \sum_i \left[\frac{\mu_{i,A}}{T_A} - \frac{\mu_{i,B}}{T_B} \right] dn_{i,A}$$

Условию максимума энтропии соответствует условие : $dS_{U,V,n} = 0$. Так как U, V и n – независимые переменные, обратиться в ноль одновременно они не могут, следовательно, для выполнения условия максимума энтропии необходимо равенство нулю того, что находится в квадратных скобках:

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \Leftrightarrow T_A = T_B \text{ (термическое равновесие)}$$

$$\frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B} \Leftrightarrow p_A = p_B \text{ (механическое равновесие)}$$

$$\frac{\mu_{i,A}}{T_A} = \frac{\mu_{i,B}}{T_B} \Leftrightarrow \mu_{i,A} = \mu_{i,B} \text{ (фазовое равновесие)}$$

19.5. Химическое равновесие

Как же рассчитывать химические равновесия в гомогенной системе, если при использовании стандартной операции приходим в тупик (т.к. для изолированной системы U, V и $n = \text{const}$, следовательно, dU, dV и $dn = 0$)

Так как химическое равновесие – это обмен компонентами между составляющими веществами, необходимо перейти от количества компонентов к количеству составляющих веществ. Обычно данная задача решается с помощью так называемых формульных матрицы. Рассмотрим применение формульных матриц на конкретном примере:

1. Рассмотрим систему Н–О

2. Для данной системы формульная матрица будет выглядеть следующим образом (см. рис. 19.5.)

	H_2	O_2	H_2O	O_3
H	2	0	2	0
O	0	2	1	3

Рис. 19.5. Формульная матрица для системы Н–О

Воспользуемся условиями баланса:

$$n_H = 2N_{H_2} + 0N_{O_2} + 2N_{H_2O} + 0N_{O_3}$$

$$n_O = 0N_{H_2} + 2N_{O_2} + 1N_{H_2O} + 3N_{O_3}$$

$$dn_H = 2dN_{H_2} + 0dN_{O_2} + 2dN_{H_2O} + 0dN_{O_3}$$

$$dn_O = 0dN_{H_2} + 2dN_{O_2} + 1dN_{H_2O} + 3dN_{O_3}$$

$$\begin{aligned}\mu_H dn_H + \mu_O dn_O &= \mu_H (2dN_{H_2} + 2dN_{H_2O}) + \mu_O (2dN_{O_2} + 1dN_{H_2O} + 3dN_{O_3}) = \\ &= 2\mu_H dN_{H_2} + (2\mu_H + \mu_O) dN_{H_2O} + 2\mu_O dN_{O_2} + 3\mu_O dN_{O_3} = \\ &= \mu_{H_2} dN_{H_2} + \mu_{H_2O} dN_{H_2O} + \mu_{O_2} dN_{O_2} + \mu_{O_3} dN_{O_3}\end{aligned}$$

Следовательно, мы произвели переход: $\sum_i \mu_i dn_i \rightarrow \sum_i \mu_j^* dN_i$ и имеем право записать:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_j^*}{T} dN_i$$

Теперь, пользуясь законом кратных соотношений, введем понятие химической переменной:

$$d\xi = \frac{dN_i}{\nu_i}$$

$$dN_i = \nu_i d\xi \Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_j \frac{\nu_j \mu_j^*}{T} d\xi$$

Теперь воспользуемся условием максимума энтропии:

$$dS_{U,V,n} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{U,V,n} = \sum_j \frac{\nu_j \mu_j^*}{T} = 0$$

Таким образом мы пришли к соотношениям, называемыми частными условиями химического равновесия:

$$\sum_j \nu_j \mu_j^* = 0 \Leftrightarrow A = 0$$

$$A(\text{химическое сродство}) = - \sum_j \nu_j \mu_j^*$$

Лекция 20. Гетерогенные каталитические реакции.

20.1. Гетерогенно-каталитические реакции.

Принято выделять 7 основных стадий гетерогенно-каталитической реакции:

- Диффузия реагента к поверхности (внешняя кинетическая область)
- Проникновение в поры (внутренняя диффузионная область)
- Адсорбция на поверхности или внутри пор
- Собственно химическая реакция
- Десорбция продукта с поверхности или из пор
- Диффузия из пор к поверхности
- Уход продуктов в объем среды

Для начала введем понятие адсорбции: **адсорбция** – самопроизвольный процесс изменения количества вещества на границе раздела фаз.

Также, **адсорбция** – это количество вещества, адсорбированное единицей площади или массы (соответствующие обозначения: a – адсорбция и a_m – максимальная адсорбция)

Адсорбция подразделяется на следующие виды:

- Физическая адсорбция : $Q_{\text{адс}} < 30 - 40 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, строго обратима
- Хемосорбция: $Q_{\text{адс}} > 40 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ (может быть и отрицательной), может быть необратимой

Так как деление по тепловому эффекту адсорбции условное, для точного определения вида адсорбции следует анализировать энергию активацию и скорость процесса.

Модель адсорбции Лэнгмюра подразумевает:

- Поверхность адсорбции содержит энергетически активные центры
- Происходит мономолекулярная адсорбция (рис.20.1.)
- Адсорбированные частицы не взаимодействуют

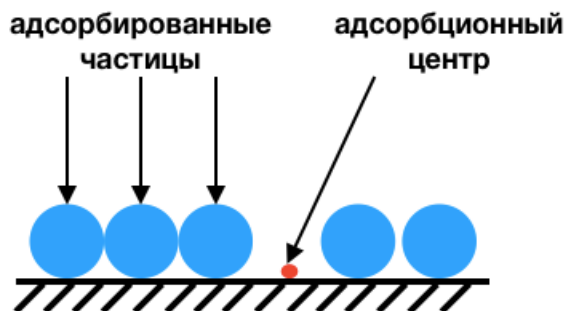
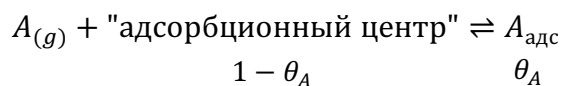


Рис.20.1.Мономолекулярная адсорбция

Данная модель рассматривает процесс следующего вида:



Здесь θ_A – степень заполнения вещества A

$$K_L = \frac{a_{A(\text{адс})}}{\tilde{p}_{A(g)} a_{\text{адс.центр}}} = \frac{\theta_A}{\tilde{p}_{A(g)} (1 - \theta_A)}$$

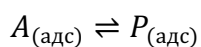
$$\theta_A = \frac{K_L \tilde{p}_{A(g)}}{1 + K_L \tilde{p}_{A(g)}}$$

Для конкурирующей адсорбции двух веществ A и B будем иметь формулу:

$$\theta_A = \frac{K_L \tilde{p}_{A(g)}}{1 + K_{L,A} \tilde{p}_{A(g)} + K_{L,B} \tilde{p}_{B(g)}}$$

$$\theta_B = \frac{K_L \tilde{p}_{B(g)}}{1 + K_{L,A} \tilde{p}_{A(g)} + K_{L,B} \tilde{p}_{B(g)}}$$

Примером конкурирующей адсорбции является изомеризация в адсорбционном слое:



Выражение для скорости реакции изомеризации будет записываться следующим образом:

$$r = k_{\text{хим}} \theta_A = k_{\text{хим}} \frac{K_{L,A} \tilde{p}_A}{1 + K_{L,A} \tilde{p}_A + K_{L,P} \tilde{p}_P}$$

- Если наблюдается слабая адсорбция А и Р ($K_{L,A}$ и $K_{L,P} \ll 0$):

$$r = k_{\text{хим}} K_{L,A} \tilde{p}_A = k_{\text{эфф}} \tilde{p}_A$$

- Если хорошо адсорбируется А и плохо Р ($K_{L,A} \gg K_{L,P}$):

$$r = k_{\text{хим}}$$

Данные закономерности видны на графике зависимости $\theta_A - \tilde{p}_A$ (см.рис.20.2)

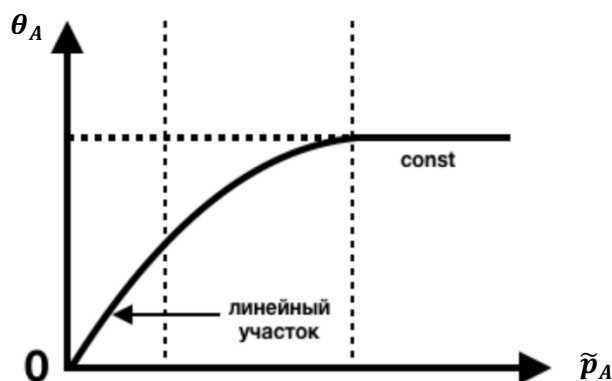


Рис.20.2.График зависимости $\theta_A - \tilde{p}_A$

Оценим энергию активации адсорбции:

$$k_{\text{эфф}} = k_{\text{хим}} K_{L,A} \text{ (каждая из констант - } f(T) \text{)}$$

$$k_{\text{хим}} \sim \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

$$K_{L,A} \sim \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT}\right)$$

Следовательно, эффективная энергия активации содержит в себе энергию активации химической реакции и энтальпия адсорбции (которая всегда отрицательна)

Более подробно об адсорбции можно узнать из учебных пособий:

- Романовский «Основы катализа»
- Семиохин, Страхов и Осипов «Кинетика химических реакций»

20.2. Линейная термодинамика неравновесных процессов.

- 1) В феноменологической термодинамике запрещена переменная времени (t)
- 2) В формальной кинетике время t – основная переменная

Линейная термодинамика неравновесных процессов является непрерывной областью между термодинамикой и кинетикой.

Концепция локального равновесия включает следующие условия:

- Размеры элементарного объема (см. рис. 20.3) больше расстояния между частицами
- Размеры элементарного объема меньше неоднородности системы

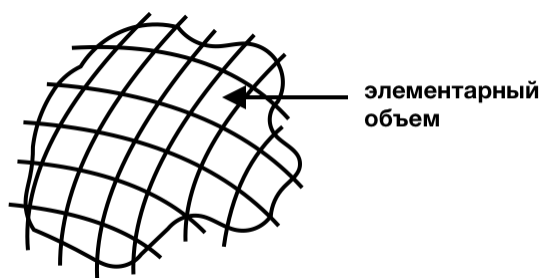


Рис. 20.3. Разбиение системы на элементарные объемы

Любой элементарный объем характеризуется локальными макроскопическими свойствами:

$$U \rightarrow U(x, y, z, t)$$

$$S \rightarrow S(x, y, z, t)$$

$$T \rightarrow T(x, y, z, t)$$

Рассмотрим более подробно математический аппарат неравновесной термодинамики.

$$dU = \delta_r Q + \delta_i Q + \sum_i P_i dx_i$$

- $\delta_r Q + \delta_i Q = \delta Q$, для изолированной системы $\delta Q = \delta_i Q = TdS$
- P_i – обобщенные силы

$$\delta W_{\text{неравн.}} < \delta W_{\text{обр.кв.изист.}}$$

$$\delta W_{\text{потер.}} \leftrightarrow \delta_i Q$$

Данные соотношения наглядно проиллюстрированы на рис.20.4 – 20.5

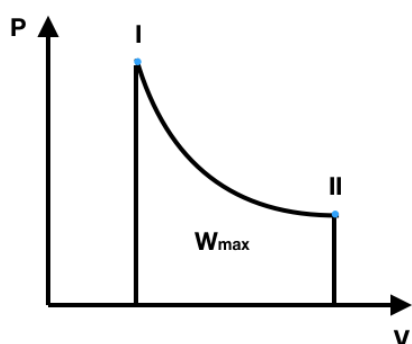


Рис.20.4.Изотерма процесса при квазистатическом переходе

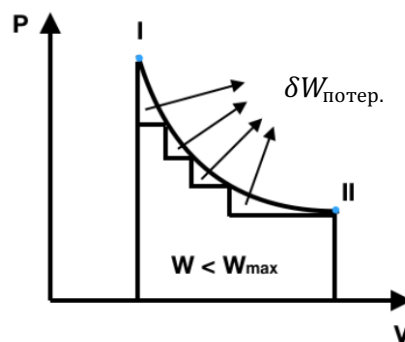


Рис.20.5.Изотерма процесса при ступенчатом переходе

$$\delta W_{\text{потер.}} = \sum_i \Delta P dx_i$$

- ΔP – разность сил

Тогда, переходя от изменения сил к градиенту сил, получим следующее выражение:

$$\delta W_{\text{потер.}} = \sum_i \text{grad} P dx_i = \sum_i Y_i dx_i$$

Далее, дифференцируя по времени некомпенсированную теплоту Клаузиуса и домножая на обратный объем реакционного пространства получим важное двойное равенство:

$$\left. \frac{1}{V} \frac{d}{dt} \right| \delta_i Q = T d_i S = \sum_i Y_i dx_i$$

$$\frac{1}{V} \frac{\delta_i Q}{dt} = T \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = \sum_i Y_i \frac{1}{V} \frac{dx_i}{dt}$$

1. Левая часть равенства – **функция диссипации Ψ** :

- Если $\Psi = 0$ – равновесный процесс
- Если $\Psi > 0$ – самопроизволен прямой процесс
- Если $\Psi < 0$ – самопроизволен обратный процесс

2. Выражение $\frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt}$ – **локальная скорость возникновения энтропии σ**

3. Y_i – **обобщенная термодинамическая сила**

4. Выражение $\frac{1}{V} \frac{dx_i}{dt}$ – **локальная плотность потока J_i**

$$\Psi = T\sigma = \sum_i Y_i J_i$$

Выведенное выражение уникально: левая часть (функция диссипации) определяет направление процесса (в зависимости от знака), а правая часть содержит сумму потенциально запрещенных величин. Это говорит о том, что если в совокупности процессов некоторые термодинамически запрещены, но суммарное значение не

отвергает возможности протекания прямой реакции (положительное значение функции диссипации), то реакция пойдет.

Рассмотрим случай химической реакции :

$$Y_j \equiv A(\text{хим. сродство}) = - \sum_j \nu_j \mu_j^* = -\Delta_r G$$

$$J_j = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = r_{\text{хим}}$$

После подстановки всех величин в общее выражение для функции диссипации, получим:

$$\Psi = A * r_{\text{хим}}$$

Выражение справедливо только в случае, если единственным процессом в системе является химическая реакция

Важно отметить, что вдали от равновесия Ψ велика, что может показаться привлекательным для применения, однако очаровываться не стоит, так как максимальный выход реакции оказывается именно вблизи состояния равновесия. Поэтому, как и в любом другом деле, даже в химической термодинамике и кинетике нужно находить золотую середину для грамотного планирования дальнейших исследований.



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
Л Е К Ц И И У Ч Е Н Ы Х М Г У

