

Белорусский национальный технический университет
Приборостроительный факультет
Кафедра «Микро- и нанотехника»

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой

 Ю.М.Плескачевский

2019 г.

СОГЛАСОВАНО

Декан факультета

 А.И.Свистун

2019 г.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО УЧЕБНОЙ
ДИСЦИПЛИНЕ
«Физическая химия»
для специальностей

1-41 01 01 «Технология материалов и компонентов электронной
техники»

1-38 01 04 «Микро- и наносистемная техника»

Составитель: Колонтаева Татьяна Владимировна

Рассмотрено и утверждено на заседании Совета приборостроительного
факультета 27 мая 2019 года

Протокол № 11

ПЕРЕЧЕНЬ МАТЕРИАЛОВ

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по учебной дисциплине «Физическая химия» состоит из следующих разделов:

I. Теоретический раздел:

- курс лекций;

II. Практический раздел:

- перечень тем практических занятий;
- перечень лабораторных работ;
- перечень тем курсовых работ

III. Контроль знаний:

- перечень вопросов, выносимых на экзамен;

IV. Вспомогательный раздел:

- учебная программа для учреждения высшего образования.

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Цели создания ЭУМК:

Целью ЭУМК по дисциплине «Физическая химия» является формирование у студентов комплекса знаний по изучаемой учебной дисциплине, соответствующих академическим, социально-личностным и профессиональным компетенциям специалиста в рамках образовательного стандарта для специальностей «Технология материалов и компонентов электронной техники» и «Микро- и наносистемная техника».

Особенностями структурирования и подачи учебного материала являются изучение следующих теоретических материалов:

- описание основных термодинамических законов,
- изучение основ фазового и химического равновесия;
- изучение основ электрохимических процессов и поверхностных явлений

Практическая часть состоит из перечня тем практических занятий и методических указаний по выполнению лабораторных и курсовых работ. Раздел контроля знаний содержит вопросы к экзамену. Вспомогательный раздел содержит учебную программу по дисциплине «Физическая химия».

Рекомендации по организации работы с ЭУМК: Материалы данного электронного учебно-методического комплекса можно использовать при выполнении лабораторных работ, выполнении курсовых работ и технологических частей дипломных проектов (работ), связанных с технологиями нано- и микросистемной техники.

Оглавление

I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ.....	5
Введение.....	5
Раздел 1. . Основные понятия химической термодинамики.....	5
1.1 Предмет дисциплины "Физическая химия ". Теоретические методы физической химии. Термодинамический метод описания свойств материалов.	5
1.2 Основные понятия химической термодинамики. Функция состояния и функция процесса.....	8
1.3 Идеальный газ. Уравнение состояния идеального газа. Реальные газы. Уравнение состояния реального газа. Газовые законы. Закон Бойля-Мариотта. Закон Гей-Люссака. Закон Авогадро. Закон Дальтона	10
Раздел 2. Законы термодинамики	14
2.1 Первое начало термодинамики.	14
2.2 Внутренняя энергия идеального газа. Энтальпия. Теплота. Работа	14
2.3 Закон Гесса. Следствия закона Гесса	16
2.4. Теплоемкость. Изохорическая и изобарическая теплоемкость.....	18
2.5 Второе начало термодинамики.....	19
Раздел 3. Термодинамические потенциалы	25
3.1 Понятие о термодинамических потенциалах.	25
3.2 Энергия Гельмгольца. Энергия Гиббса. Изменения энергии Гельмгольца и энергии Гиббса как критерии равновесия и направленности процессов в термодинамических системах	25
Раздел 4. Фазовое равновесие	26
4.1 Равновесное состояние. Вида равновесных состояний. Условия устойчивости равновесия	26
4.2 Понятия фазы, числа компонентов, числа степеней свободы системы. Критерии фазового равновесия и направленности фазовых переходов в гетерогенных системах	28
4.3 Правило фаз Гиббса и его значение для термодинамического описания фазовых равновесий.....	31
4.4 Фазовые равновесия в однокомпонентной системе, составленной из одного вещества. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса	33
4.5 Виды твердых фаз в системе: механические смеси, твердые растворы, химические соединения.....	34
4.6 Общие особенности и методы построения диаграмм состояния двухкомпонентных систем.	35
4.7 Диаграммы состояния двухкомпонентных систем: диаграммы с простой эвтектикой, с образованием конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся химических соединений, с неограниченной и ограниченной растворимостью компонентов в твердой и фазе	35
4.8 Правило рычага и расчеты по диаграммам состояния двухкомпонентных систем	39

4.9 Коэффициент распределения. Взаиморастворимость жидкостей. Закон распределения. Кривая расслоения. Критическая температура растворимости. Экстракция.	40
Раздел 5. Химическое равновесие	43
5.1 Химический потенциал компонента, его свойства. Зависимость химического потенциала от давления и температуры. Химический потенциал идеального газа. Химический потенциал реального газа.....	43
Раздел 6. Химическая кинетика	47
6.1 Основные понятия химической кинетики	47
6.2 Частные порядки реакции и порядок реакции. Кинетическая классификация необратимых гомогенных реакций. Экспериментальные методы определения порядка реакции.....	49
6.3 Уравнение Аррениуса. Энергия активации элементарной реакции. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант – Гоффа.....	52
6.4 . Активные молекулы. Теория активных соударений.....	53
6.5 Теория активированного комплекса (переходного состояния).	54
6.6 Кинетика диффузионных процессов. Законы Фика. Основные механизмы диффузии в твердых телах.....	56
6.7 Твердофазовые химические реакции	59
Раздел 7. Явления на границе раздела фаз.....	67
7.1 Поверхностные явления	67
7.2. Адсорбция на границе фаз.....	73
Раздел 8. Электрохимия	78
8.1. Теория растворов	78
8.2 Равновесные свойства растворов	79
8.3. Электролитическая диссоциация	83
8.4 Теория Дебая – Гюккеля. Активность электролитов	88
8.5 Электропроводность растворов электролитов.	93
ЛИТЕРАТУРА	97
ИНФОРМАЦИОННО - МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	97
Основная литература	97
Дополнительная литература.....	97
II. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ	98
III РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ.....	102
IV ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ	105
СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА.....	108

I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

ВВЕДЕНИЕ

Учебная дисциплина базируется на знаниях, полученных при изучении таких дисциплин как: «Математика», «Физика», «Материаловедение и технология материалов», «Химия» и др. Знания и умения, полученные студентами при изучении данной дисциплины, необходимы для освоения последующих специальных дисциплин и дисциплин специализаций, таких как «Физика полупроводников и диэлектриков», «Технология материалов и компонентов электронной техники», «Технология полупроводниковых приборов».

В результате изучения учебной дисциплины «Физическая химия» Вы должны освоить:

- основные законы термодинамики;
- физико-химические основы равновесного состояния;
- основы химической кинетики протекания химических реакций;
- термодинамические методы управления свойствами материалов электронной техники.

Раздел 1. . Основные понятия химической термодинамики

1.1 Предмет дисциплины "Физическая химия ". Теоретические методы физической химии. Термодинамический метод описания свойств материалов.

Возникновение физической химии относится к середине 18 века - к тому периоду, когда знания, накопленные в области физики и химии, создали основу для выделения физической химии как самостоятельной научной дисциплины и дальнейшего ее развития. Первый в мире курс физической химии был создан русским ученым Михаилом Васильевичем Ломоносовым (1711-1765 гг).

Физическая химия- наука, объясняющая на основании положений и опытов физическую причину того, что происходит через химические операции в сложных телах.

В настоящее время физическая химия представляет самостоятельную дисциплину со своими методами исследования и имеет весьма большое значение для ряда смежных как теоретических, так и прикладных научных дисциплин.

Физическая химия занимается рассмотрением главным образом двух групп вопросов:

1) изучением свойства и строения различных веществ (а также частиц, из которых они состоят - молекул, атомов и ионов) в зависимости от их химического состава и химического строения и от условий существования

2) изучением химических реакций и других форм взаимодействия между веществами или частицами (направление, скорость, термодинамические параметры процесса) в зависимости от их химического состава и строения и условий, в которых происходит процесс, а также от внешних воздействий.

Содержание курса физической химии обычно делят на несколько основных разделов:

- Строение вещества (учение о строении атомов и молекул и учение об агрегатных состояниях вещества)
- Химическая термодинамика (законы термодинамики)
- Учение о растворах (рассматривает природу растворов, их внутреннюю структуру и важнейшие свойства, зависимость свойств растворов от концентрации компонентов и вопросы растворимости)
- Химическая кинетика (изучает скорость и молекулярный механизм химических реакций)
- Учение о коллоидном состоянии веществ и поверхностных явлениях.
- Электрохимия (изучает свойства электролитов, электропроводность растворов, электролиз)
- Фазовые и химическое равновесия (условия сосуществования различных систем и отдельных фаз в системе, влияние внешних факторов на состояние равновесия).

Указанное деление всегда условно, т.к. реальный процесс обычно связан с несколькими явлениями. Ни одно явление в природе не может быть понято, если взять его в изолированном виде, вне связи с окружающими явлениями.

Физическая химия обогащает наши теоретические знания об окружающем нас мире. Вместе с тем, физическая химия способствует решению многих производственных вопросов и задач. С другой стороны практика предъявляет свои требования к ФХ, проверяет на опыте ее теоретические выводы, обогащает ее содержание и способствует дальнейшему развитию этой науки, как например, теория металлургических процессов, физическая химия высокополимеров, физическая химия силикатных материалов изучают внутреннее строение и физико-химические свойства, а также физико-химии процессов их получения.

Всю большую роль приобретает физическая химия в изучении и технологии материалов электронной техники.

Перед современной физической химией стояли задачи, требующие творческого видоизменения многих теоретических подходов и методов исследования. Это связано с рядом особенностей свойств полупроводников (очень высокая чувствительность свойств к малейшим изменениям температуры, к следам примесей, к действию света и других излучений).

Для удовлетворения высоких научно-технических требований получения конструкций электронной техники необходима прежде всего

выработка новых теоретических принципов управления различными технологиями.

Физическая химия позволяет решить задачи эффективного управления производством, интенсификации и автоматизации производственных процессов, предсказать результаты процессов в тех или иных условиях и выяснить, каким образом следует изменить эти условия, чтобы процесс пошел в желаемом направлении, с наименьшими затратами и с максимальным выходом необходимой продукции. Без физической химии нельзя решить проблему создания веществ с заданными свойствами, получение чистых веществ.

В физической химии применяется несколько теоретических методов.

1. Квантово - механический метод использует представления о дискретности энергии и других величин, относящихся к элементарным частицам. С его помощью определяют свойства молекул и природу химической связи на основе свойства частиц, входящих в состав молекул.

2. Статистический метод объясняет свойства веществ на основе свойств составляющих эти вещества молекул.

3. Физико-химический анализ состоит в исследовании экспериментальных зависимостей свойств систем от их состава и внешних условий.

4. Кинетический метод позволяет установить механизм и создать теорию химических процессов путем изучения зависимости скорости их протекания от различных факторов.

5. Термодинамический метод описания свойств материалов электронной техники. Он базируется на нескольких законах, являющихся обобщением опытных данных и позволяет на их основе выяснить свойства системы, не используя сведения о строении молекул или механизма процессов. Особенностью термодинамического метода является его применимость только к системам, состоящим из очень большого числа отдельных частиц, а также определение лишь возможности рассматриваемых процессов. Вопрос о скорости процесса термодинамическим методом также не может быть рассмотрен.

Несмотря на свою ограниченность, термодинамический метод более точен, чем статистический или квантово-механический, т.к. при его применении не нужны упрощающие предположения, которые приходится вводить из-за сложности реальных систем, рассматриваемых методами статистической или квантовой механики.

Прежде чем перейти к изложению основ химической термодинамики, необходимо дать определения исходных понятий и объекта приложения термодинамического метода- термодинамической системы.

Химическая система – это мысленно выделенная из среды совокупность химических компонентов в том или ином фазовом состоянии.

Термодинамическая система – это мысленно выделенная из среды совокупность химических компонентов и продуктов реакции, начальное и конечное состояние которых и конкретные параметры (концентрация,

температура, давление) заданы. В этой системе происходит материальный обмен между составляющими ее объектами (массообмен или теплообмен). Эта система является макроскопической. Система имеет точные пространственные границы, отделяющие ее от окружающей среды. Границами системы могут служить реальные физические поверхности раздела или воображаемая математическая поверхность. Система может быть однородной или неоднородной (макро- или микронеоднородной).

Макронеоднородная - состоит из отдельных однородных тел.

Микронеоднородная - имеет непрерывно изменяющуюся степень однородности, например градиент концентрации.

Специфической особенностью термодинамического подхода является то, что установление термодинамической невозможности протекания данной реакции в данных условиях является однозначным выводом, тогда как установление термодинамической возможности протекания реакции не всегда означает осуществимость последней, т.к. для этого необходима достаточная скорость процесса.

Например: с точки зрения химической термодинамики алмаз должен самопроизвольно превращаться в графит при комнатной температуре и атмосферном давлении. Однако скорость реакции в этих условиях так ничтожно мала, что алмаз существует тысячелетиями без следов перехода.

Кинетикой химической реакции называется учение о скорости их протекания и зависимости ее от различных факторов.

Изучение этих вопросов представляет большой практический и теоретический интерес. Разные реакции совершаются с самыми различными скоростями. Некоторые из них (например реакции разложения взрывчатых веществ) заканчиваются в десятитысячные доли секунды), а другие - растягиваются на тысячи лет (процессы в земной коре). Также скорость реакции может сильно измениться в зависимости от условий, в которых реакция происходит. При практическом использовании любой реакции скорость, с которой она протекает, играет большую роль. Так, от скорости реакции, применяемой в каком-нибудь производственном процессе, будет зависеть производительность.

Таким образом, химическая термодинамика и химическая кинетика помогают ответить на вопрос, возможно или невозможно протекание в системе тех или иных процессов, в каких условиях возможна или невозможна та или иная реакция, как ее обеспечить или каким образом ее можно избежать.

1.2 Основные понятия химической термодинамики. Функция состояния и функция процесса

Состояние любой системы может быть определено совокупностью ее свойств.

Термодинамические параметры- все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой системы.

Параметры бывают внешние и внутренние.

Внешние – макроскопические величины, которые определяются взаимоотношением внешних тел по отношению к данной системе.

Внутренние – определяются взаимодействием и состоянием частей, составляющих данную систему.

Для характеристики данной системы в данных условиях необходимо задать некоторое число определенных термодинамических параметров (называемых независимыми параметрами). Независимыми параметрами чаще всего выбирают параметры, поддающиеся непосредственному измерению, а именно:

1. Температура - важнейший термодинамический параметр. Характеризует тепловое состояние данного тела или системы. Известно, что при соприкосновении двух тел теплота переходит от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой.

2. Давление - также важнейший параметр состояния. Оно зависит лишь от внутренних свойств изучаемой системы, характеризует взаимодействие системы с внешней средой и определяется отношением силы, равномерно распределенной по нормальной к ней поверхности, к площади этой поверхности. Единица измерения давления – Паскаль.

3. Объем – характеризует макроскопическое свойство протяженности системы в пространстве, и тоже, следовательно, является параметром состояния.

Если ограничиться изучением термодинамических свойств простой системы, т.е. не принимать во внимание влияния внешних силовых полей (гравитационного, электростатического, магнитного) и, кроме того, предположить, что система находится в покое, то ее состояние однозначно определится тремя величинами : объемом, давлением и температурой.

Значит объем, давление и температура связаны между собой некоторой зависимостью, которая выражается уравнением:

$$f(p, V, T) = 0$$

Это термодинамическое уравнение состояния. f - функция состояния, которую нужно определить.

Уравнения, связывающие между собой параметры состояния, называются уравнениями состояния.

Графически это уравнение может быть выражено некоторой поверхностью в координатах p - V - T , которая называется термодинамической поверхностью. Каждое состояние системы изображается некоторой точкой - фигуративной точкой. При изменении состояния фигуративная точка перемещается по термодинамической поверхности, описывая кривую, все точки которой лежат на этой поверхности.

Необходимо отметить, что термодинамические параметры характеризуют лишь то состояние, в котором система находится в данный момент, и не дают представления о предшествующих состояниях.

Отсюда можно сделать вывод: при переходе системы из одного состояния в другое изменение ее свойств не зависит от способа перехода, а

определяется лишь начальным и конечным ее состоянием, т.е. термодинамическими параметрами в этих двух состояниях.

Объем системы можно выразить как функцию температуры и давления:

Материальная система может прореагировать на внешние воздействия двумя способами.

- тепловые формы отклика. (процессы теплообмена). Они реализуются либо за счет теплопроводности (если соприкасаются внешние тела с телами системы) или путем излучения. Эти действия выражаются количеством теплоты Q , полученной системой от внешних тел.

- рабочие действия – к ним относятся механические действия (перемещения внешних тел – сжатие, подъем, изменение объема); электрические действия (прохождение электрического тока между системой и внешними телами). Общее количество работы всех видов обозначается A .

Интенсивные параметры – параметры и определяемые ими свойства, значения которых не зависят от массы (температура, давление). Интенсивные параметры могут иметь одно то же значение по всей системе, или изменяться от точки к точке, величины этих свойств не аддитивны. Значит, интенсивные параметры – это свойства системы в данном состоянии.

Экстенсивные параметры – значения которых пропорциональны массе и обладают свойством аддитивности (объем, масса, число молей)

Аддитивные свойства- численные значения которых равно сумме некоторых составляющих, образующих данное соединение или систему.

Важнейшей характеристикой состояния системы являются термодинамические функции. Они делятся на две категории:

- функции состояния системы (зависят от начального и конечного состояния системы, но не зависят от пути процесса). В круговом процессе изменение любой функции состояния равно нулю. Например, объем характеризует свойство протяженности в пространстве, но не зависит от того, каким способом достигнуто определенное состояние. Находился ли газ в разреженном состоянии или в сжатом – безразлично.

- Функции процесса- функции, которые не являются функциями состояния. Не все термодинамические функции являются функциями состояния – количество теплоты и количество работы зависит не только от начального и конечного состояния, но и от того, как происходит переход от одного состояния к другому.

1.3 Идеальный газ. Уравнение состояния идеального газа. Реальные газы. Уравнение состояния реального газа. Газовые законы. Закон Бойля-Мариотта. Закон Гей-Люссака. Закон Авогадро. Закон Дальтона

Идеальный газ- система совершенно не взаимодействующих частиц.

Для описания поведения идеального газа необходимо знать лишь два из трех параметров состояния, т.к. третий параметр будет определен из термодинамического уравнения состояния.

При исследовании поведения различных газов, близким по своим свойствам к идеальному, были установлены основные закономерности,

связывающие между собой параметры состояния и получившие название газовых законов.

Закон Бойля – Мариотта (1662 г).

Знаменитый закон Бойля-Мариотта заложил основы физической химии.

Объем и давление связаны обратно пропорциональной зависимостью

$$PV = \text{const} \text{ или } p_1/p_2 = V_2/V_1$$

Если вспомнить, что плотность газа - величина обратно пропорциональная его объему, то закон можно сформулировать так: плотность газа при данной неизменной температуре пропорциональна давлению.

Закон Гей-Люссака-Шарля (1802 г)

При неизменном давлении объем газа увеличивается при возрастании температуры (при $P=\text{const}$)

$$V = V_0 (1 + \alpha T),$$

где V_0 – объем газа при 0°C .

Гей-Люссак, проводя опыты с различными газами, обнаружил, что повышение температуры на 1°C приводит к увеличению объема (при неизменном давлении) приблизительно на $1/273$ первоначального объема ($\alpha = 1/273,16$).

Если понизить температуру до $(-273,16^\circ\text{C})$, объем газа станет равным нулю, а потом должен стать меньше нуля. (В действительности, объем не может быть равен нулю, т.к. еще до достижения $T = -273,16^\circ\text{C}$ произойдет сжижение газа и закон утратит свою силу). Поэтому Кельвин предложил принять эту температуру за абсолютный нуль и от него вести отсчет температур по шкале Кельвина.

$$T(\text{K}) = t^\circ\text{C} + 273,16$$

$$V_1/V_2 = T_1/T_2, \text{ но } p_1/p_2 = V_2/V_1,$$

Следовательно $p_2/p_1 = T_1/T_2$

А если $V=\text{const}$ (в баллоне), то наблюдается прямо пропорциональная зависимость между давлением и температурой. $p_2/p_1 = T_2/T_1$

На основе законов Гей-Люссака-Шарля и Бойля-Мариотта было получено первое уравнение состояния идеального газа, связывающее все три параметра : T, p, V .

$$pV/T = p_1V_1/T = \text{const} = R \text{ или } pV = RT, \text{ где}$$

R - величина, которая не зависит от p, V, T , но может зависеть от количества молей данного газа. Чтобы исключить влияние этого фактора, уравнение приобрело вид:

$$PV = nRT,$$

где n - число молей газа, V - объем n -молей

R - относится к одному молю – универсальная газовая постоянная.

Это уравнение называется основным уравнением состояния идеального газа (уравнение Клапейрона - Менделеева).

Закон Авогадро (1811)

Итальянский ученый Амадео Авогадро сумел открыть фундаментальный закон с помощью рассуждений и простых расчетов. Первое

смелое допущение, которое сделал Авогадро: исходные газы – водород, кислород, азот и хлор- не простые, а составные, т.е. состоят не из одного атома, а из двух. Он сумел описать все реакции, но не в виде формул, а в словесном изложении.

Закон гласит: В равных объемах двух различных газов при одинаковом давлении и температуре содержится равное число молекул (закон для идеальных газов).

$$P = \text{const}, T = \text{const}$$

$$R = p_0 V_0 / T_0 = 8,31431 \text{ Дж / (моль.град)}$$

Правильность закона подтвердил позже Максвелл расчетами, было определено количество частиц в моле любого газа. Эту константу 6,02.10²³ назвали числом Авогадро, увековечив имя исследователя.

Закон Дальтона (1800 г).

Джон Дальтон английский провинциальный учитель-самоучка, химик, метеоролог и естествоиспытатель. Один из самых знаменитых и уважаемых учёных своего времени, ставший широко известным благодаря своим новаторским работам в разных областях знания.

Закон Дальтона гласит:

Общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь

Общее число молей газа в смеси равно сумме чисел молей отдельных газов:

$$n = n_A + n_B + n_C + \dots$$

$$PV = nRT \quad P = nRT/V$$

Умножаем на RT/V , получаем $nRT/V = n_A RT/V_A + \dots$

$$P_{\text{общ}} = P_A + P_B + P_C + \dots$$

Анализ поведения реальных газов показал, что оно в той или иной степени отклоняется от поведения идеальных газов, описываемого уравнением Клапейрона. Как известно, газ состоит из молекул, которые перемещаются в представленном им объеме с большой скоростью и прямолинейно от одного столкновения до другого. Какие это столкновения?

- столкновения с другими молекулами
- удары о стенки сосуда, в котором находится газ.

Результатом этих ударов является сила, непрерывно действующая на стенки сосуда. А величина этой силы, отнесенная к единице поверхности, есть давление газа. Если эта величина большая, то это означает, что ударов о стенки очень много, и молекулы двигаются с большой скоростью.

По сравнению с объемом, который занимает газ, объем пространства, занимаемого самими молекулами, в обычных условиях очень мал.

Основными причинами, вызывающими отклонение свойств реальных газов от идеальных являются:

- взаимное притяжение молекул газа
- наличие у них собственного объема

Эти две причины совсем не учитывались при выводе законов идеального газа. Взаимное притяжение молекул усиливается естественно с уменьшением

расстояния между ними. При этом возрастает также и доля пространства, занимаемого самими молекулами.

Таким образом, с уменьшением объема данного количества газа (для этого можно понизить температуру или повысить давление) любой реальный газ будет все больше отличаться от свойств идеального газа. И, наоборот при достаточном понижении давления и повышении температур любой реальный газ можно привести в состояние, когда к нему можно будет применить законы идеальных газов с заданной степенью точности. Таким образом, не существует никакого газа, к которому законы идеальных газов были бы применены при всех условиях.

Законы идеальных газов лучше всего отражают поведение тех газов, которые:

- наиболее трудно сжимаются (гелий, неон, водород)
- у которых температура кипения близка к температуре кипения жидкого воздуха. (-183°C) (азот, кислород, оксид углерода, метан)

Для всех газов этих двух групп отклонения величины pV от значений, полученных по уравнению состояния идеального газа, не превышают 5 %.

Так как свойства реальных газов закономерно отклоняются от свойств идеальных газов, то потребовалась разработка нового уравнения состояния, которое связывало бы между собой давление, объем и температуру и давало бы возможность рассчитать некоторые свойства газов для разных условий, если прямое измерение слишком дорогостояще или недоступно.

Ван дер Ваальс высказал предположение, что при низких давлениях тенденция к увеличению сжимаемости обусловлено взаимным притяжением молекул газов, что дает как бы дополнительное давление p (внутреннее давление).

Он предложил для реальных газов следующее уравнение состояния:

$$(P + a/V_2)(V - b) = n R T,$$

где V - объем газа; a , b - постоянные; которые должны не зависеть от температуры и давления. Но по опыту известно, что все-таки изменяются в связи с неточностью уравнения

a/V_2 -поправка на силы притяжения, увеличивающие действие внешнего давления; (внутреннее давления)

b - постоянная поправка на влияние собственного объема молекул газа. (взаимное притяжение)

Обе поправки в уравнении Ван дер Ваальса, отличающие его от уравнения состояния идеального газа, приобретают большое относительное значение, когда уменьшается объем газа. Если объем уменьшается, то дробь a/V_2 увеличивается и играет все большую роль по сравнению с давлением P .

Наоборот, при больших объемах, дробь a/V_2 уменьшается и вследствие большой величины объема, величина b играет малую роль.

Значит, при достаточно больших объемах обе эти поправки теряют свое значение и рассматриваемое уравнение переходит в уравнение состояния идеального газа.

РАЗДЕЛ 2. ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

2.1 Первое начало термодинамики.

Первый закон термодинамики (закон сохранения энергии)- энергия не создается из ничего и не исчезает бесследно, но разные виды энергии переходят друг в друга

Первый закон устанавливает связь между количеством теплоты, полученной или выделенной в процессе, количеством произведенной или полученной работы и изменением внутренней энергии системы .

Ряд следствий, вытекающих из него, имеет большое значение для физической химии и для решения различных производственных задач. Расчеты энергетического и, в частности, теплового баланса, расчеты тепловых эффектов различных процессов могут быть осуществлены с помощью этого закона. Первый закон термодинамики является постулатом, он не может быть по существу доказан логическим путем, а вытекает из суммы всего человеческого опыта. Справедливость этого закона доказывается тем, что ни одно из следствий, к которым он приводит, не находится в противоречии с опытом.

Можно дать несколько формулировок первого закона, которые по существу равноценны одна другой.

1. Если в каком-нибудь процессе энергия одного вида исчезает, то вместо нее появляется энергия в другой форме в количестве , строго эквивалентном первому.

2. Любые переходы энергии соответствуют закону эквивалентности, т.е. разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных, всегда одинаковых соотношениях.

3. В любой изолированной системе общий запас энергии сохраняется постоянным.

Этот закон был назван Клаузиусом первым началом термодинамики. Большое значение имеет еще одна формулировка закона:

4. В любом процессе приращение внутренней энергии какой-нибудь системы ($\Delta E = E_2 - E_1$) равно количеству сообщенной системе теплоты (Q)- минус количество работы (A), совершенной системой.

$$\Delta E = Q - A ;$$

$Q = \Delta E + A$ – количество теплоты, сообщенное системе, расходуется на совершение системой работы и изменение внутренней энергии.

Эта формула является математическим выражением первого начала термодинамики.

5. Так как работа представляет собой одну из форм перехода энергии, то, из вышесказанного следует невозможность создания вечного двигателя 1 рода, т.е. такого механизма, который бы давал возможность получить работу, не затрачивая на это соответствующего количества теплоты.

2.2 Внутренняя энергия идеального газа. Энтальпия. Теплота. Работа

Внутренняя энергия системы (ΔE) – сумма всех видов энергии, присущих данной изолированной системе и переходящих друг в друга (исключая энергию ее механического движения в пространстве).

Изолированная – система, которая не обменивается теплотой и работой с окружающей средой, т.е. энергия и объем которой постоянны.

Внутренняя энергия включает:

- Энергию поступательного, вращательного и колебательного движения всех частиц;
- Потенциальную энергию взаимодействия (притяжения или отталкивания) между ними;
- Внутримолекулярную химическую энергию;
- Внутриатомную энергию;
- Внутриядерную энергию;
- Гравитационную энергию;
- Лучистую энергию, заполняющую пространство, занятое телом,

Внутренняя энергия- функция состояния системы, т.е. не зависит от пути процесса.

Абсолютная величина внутренней энергии тела неизвестна, но для химической термодинамики важно знать только изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Изменение внутренней энергии характеризует процесс, проведенный при постоянном объеме.

Важной термодинамической величиной является энтальпия.

Энтальпия (теплосодержание) H - ее изменения характеризуют процесс, проведенный при постоянном давлении. Энтальпия является тоже функцией состояния.

$$H = E + pV;$$

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

Энтальпия равна сумме внутренней энергии газа и потенциальной энергии поршня (pV). Значит, энтальпия равна энергии расширенной системы. Является экстенсивным свойством (аддитивная величина).

Определение абсолютных значений функций E , H затруднено, поэтому для расчетов находят обычно изменения этих функций ΔE , ΔH .

Энтальпию называют тепловой функцией при постоянном давлении. Можно сказать, что свойства энтальпии при постоянном давлении аналогичны свойствам внутренней энергии при постоянном объеме.

Работа определяется как произведение пути, пройденного системой под действием какой-то силы, на эту силу.

$$dA = PdV$$

Поршень нагружен, он создает давление p . Сила, действующая на поршень равна pS . Поршень совершает элементарное перемещение dh /

$$dA = PSdh \quad Sdh = V, \text{ значит } dA = PdV$$

Для определенного конечного процесса работа, проделанная системой, определяется уравнением:

$$A = PdV,$$

где V_a , V_b – объемы, соответствующие начальному и конечному состояниям.

Работа в обобщенном термодинамическом понимании - это любая макрофизическая форма передачи энергии, так как работа связана с перемещением масс микроскопических размеров под действием каких-либо сил.

Теплота. Иной формой (качественно и количественно) передачи энергии является теплота. Если система теряет энергию путем теплопроводности или излучения, то она отдает теплоту. Теплообмен не связан с изменением положения тел, составляющих термодинамическую систему, а состоит в непосредственной передаче энергии молекулами одного тела молекулам другого тела при их контакте.

Теплота- это совокупность микрофизических процессов передачи энергии.

Известно, что теплота значительно зависит от пути процесса. Поэтому нельзя говорить о каком-то определенном количестве теплоты, которое должно быть принято телом для перехода из первоначального состояния в новое. Иногда употребляется выражение «запас тепла», т.е. приписывают теплоте характер определенного свойства тела, отождествляя при этом представление о теплоте с представлением о внутренней энергии.

2.3 Закон Гесса. Следствия закона Гесса

Раздел химической термодинамики, изучающей тепловые эффекты химических реакций и процессов, называется термохимией.

Тепловым эффектом реакции какого-либо процесса называется количество теплоты, выделенной или поглощенной системой при отсутствии полезной работы и при одинаковой температуре исходных и конечных веществ.

Если существует полезная работа, то тепловой эффект отличается от количества теплоты на величину этой работы. В термодинамике тепловой эффект считается положительным, если энергия поглощается системой.

Изучение тепловых эффектов химических реакций позволяет предвидеть течение химических процессов и управлять ими, меняя соответствующим образом внешние условия.

В термохимии приняты знаки, противоположные используемым в термодинамике: выделенная системой теплота является положительной, а полученная ею - отрицательной.

$$\begin{array}{lll} \text{Для термодинамики} & Q = A + \Delta E & \Delta E = Q - A \\ \text{Для термохимии} & - Q = A + \Delta E & - \Delta E = Q + A \end{array}$$

где Q - теплота реакции; ΔE - уменьшение внутренней энергии, которое называется тепловым эффектом реакции. Его принято относить к 1 молю вещества.

Можно дать следующее определение теплового эффекта реакции.

Тепловой эффект – это мера изменения запаса энергии в результате протекания процесса

Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты, называют экзотермическими, а поглощением теплоты - эндотермические.

Эти уравнения называются основными уравнениями калориметрии.

$$Q_v = -\Delta E$$

$$Q_p = -\Delta H$$

Закон Гесса

Если применить это к термохимии, то можно сказать, что тепловой эффект реакции не зависит от промежуточных стадий, а зависит от начальных и конечных состояний системы. Этот закон в 1840 г. открыл русский академик Гесс – еще до формулировки 1 закона термодинамики.

Закон Гесса является как бы химическим выражением 1 закона термодинамики:

Каким бы путем не совершалось соединение – шло ли оно непосредственно или происходило косвенным путем в несколько этапов - количество выделившейся при его образовании теплоты всегда постоянно.

Из этого закона можно вывести ряд следствий, которые имеют практическое значение для термохимических вычислений.

1 следствие. Тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования (закон Лавуазье-Лапласа). Это утверждение непосредственно следует из того, что тепловой эффект кругового процесса должна равняться нулю.

2 следствие. Если совершаются 2 реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным состояниям, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое:

3 следствие. Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным состояниям, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.

Таким образом, закон Гесса позволяет рассчитать теплоту реакции, исходя из известных теплот некоторых легко осуществимых реакций.

Теплотой образования называют тепловой эффект реакции образования 1 моля какого-либо соединения из составляющих его простых веществ (при постоянном давлении). Необходимо отметить, что принимается, что простые вещества реагируют в той модификации и агрегатном состоянии, которые соответствуют наиболее устойчивому их состоянию (при данных температуре и давлении =101,325 кПа.).

4 следствие. Тепловой эффект реакции равен разности между (суммой теплот образования конечных продуктов) и (суммой теплот образования исходных веществ) с учетом коэффициентов при формулах этих веществ в уравнении.

Пример: $2A + B = 2C$

$$\Delta H_{298} = 2\Delta H_{\text{обр. C}} - (2\Delta H_{\text{обр. A}} + \Delta H_{\text{обр. B}})$$

Соединения, образование которых сопровождается выделением теплоты, принято называть экзотермическими, а соединения, образующиеся с поглощением теплоты извне, эндотермическими соединениями. Необходимо отметить, что теплота реакции изменяется с температурой, и в одних температурных условиях данное вещество может быть эндотермическим, а в других условиях - экзотермическим.

5 следствие. Тепловой эффект реакции равен разности между (суммой теплот сгорания исходных веществ) и суммой (теплот сгорания конечных продуктов) с учетом коэффициентов при формулах этих веществ в уравнении реакции.

Пример: $A + 2B = C + 3D$

$$\Delta H_{298} = (\Delta H_{\text{сгор. A}} + 2\Delta H_{\text{сгор. B}}) - (\Delta H_{\text{сгор. C}} + 3\Delta H_{\text{сгор. D}})$$

Дело в том, что для многих соединений не удастся осуществить реакцию их образования из простых веществ и тем более измерить теплоту образования. В большинстве случаев удастся осуществить реакцию полного сгорания. Поэтому очень часто термохимические расчеты производят с использованием теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции.

Большое значение имеет нахождение таким путем теплот реакций органических соединений, которые почти никогда не протекают однозначно и до конца.

Теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моля данного соединения до образования высших оксидов (до диоксида углерода или водяных паров или жидкой воды)

2.4. Теплоемкость. Изохорическая и изобарическая теплоемкость.

Для количественной оценки теплоты, которую получает тело при нагревании, используется понятие теплоемкости.

При термохимических и термодинамических расчетах используются теплоемкости газообразных, твердых и жидких тел.

Теплоемкость-количество теплоты, соответствующее изменению температуры единицы количества вещества на 1°C

Удельная теплоемкость- количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г вещества на 1°C .

Молярная теплоемкость- количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля вещества на 1°C .

$$C_{\text{мол}} = C_{\text{уд}} \cdot M,$$

где M - молекулярная масса.

Следует также различать среднюю теплоемкость для интервала температур и истинную при данной температуре.

Если известна теплота Q , которая изменяет температуру системы на $\Delta T = T_2 - T_1$, то можно рассчитать среднюю теплоемкость

Истинная теплоемкость получается из средней теплоемкости при стремлении к нулю температурного интервала.

Чаще всего пользуются теплоемкостью при постоянном давлении и при постоянном объеме.

При постоянном давлении – теплоемкость изобарическая, она равна частной производной энтальпии по температуре при постоянном давлении.

При постоянном объеме – теплоемкость изохорическая. Она равна частной производной внутренней энергии системы по температуре при постоянном объеме.

2.5 Второе начало термодинамики

Второй закон термодинамики, так же как и первый закон, является постулатом. Он тоже формулируется на основе обобщения большого количества опытных фактов. Область приложения 2 закона более ограничена, он применим лишь для систем, состоящих из достаточно большого числа частиц.

Все многообразные процессы, происходящие в окружающем нас мире – в природе и других условиях можно разделить на 3 группы.

1. Процессы, для совершения которых требуется затрата работы извне в количестве, пропорциональном производимому изменению (отрицательные)

2. Процессы, для которых не требуется затраты работы извне и в результате которых не может быть получена работа против внешних сил (нейтральные)

3. Процессы, которые могут протекать самопроизвольно, т.е. без затраты работы извне, причем в результате их может быть получена работа против внешних сил в количестве, пропорциональном происшедшему изменению (положительные)

Процессы этой группы называют положительными, а первой группы - отрицательными.

Закон сохранения энергии устанавливает основной принцип всех природных явлений, и не дает представления о том, какие процессы на самом деле осуществимы, а какие нет.

Существует целый ряд явлений, которые не противоречат закону, но невозможны. Таким принципом, устанавливающим, какие именно процессы возможны и какие невозможны, является 2 закон термодинамики. Второй закон не имеет столь простого и общепринятого определения, как первый закон, и формулируется различным образом в зависимости от той группы явлений, к которой прилагается.

2 закон определяет прежде всего, какие из процессов в системе при заданных температуре и давлении, концентрациях могут протекать самопроизвольно (т.е. без затраты работы извне). Он также устанавливает, какими должны быть условия внешние, чтобы наш процесс пошел в нужном нам направлении и в требуемой степени.

А для процессов, требующих затрат работы извне, можно определить количество работы, необходимой для проведения процесса.

Отметим, что важными процессами являются взаимопревращения теплоты и работы. Неравноценность работы и теплоты может быть пояснена

с позиций молекулярно-кинетической теории. В случае превращения работы в теплоту происходит превращение согласованного направленного движения мельчайших частиц системы в беспорядочное, хаотическое движение.

Клаузиус дал следующую формулировку 2 закона термодинамики:

Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплему. От более горячего к более холодному – это обычный процесс передачи теплоты путем теплопроводности. Процесс теплопроводности необратим.

Такая формулировка называется постулатом Клаузиуса.

Существует еще формулировка Томсона:

Невозможно теплоту какого-либо тела превратить в работу, не произведя никакого другого действия, кроме охлаждения этого тела.

Теплота наиболее холодного тела не может служить источником работы.

Известна также формулировка Планка:

Невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводится к поднятию тяжестей и охлаждению теплового резервуара.

Обратите внимание на то, что во всех формулировках 2 закона содержатся указания на невозможность самопроизвольного протекания определенных процессов. Эти процессы не являются совершенно невозможными. Они наблюдаются в действительности и могут встречаться, но не могут протекать самопроизвольно.

2.6 Энтропия. Изменение энтропии как критерий равновесия и направленности процессов в изолированных системах.

Мы уже ознакомились с некоторыми аспектами 2 начала термодинамики, однако пока не пришли к его наиболее полной формулировке. Формулировки Клаузиуса и планка относятся к достаточно специальным случаям. В то же время существует много процессов, которые просто не наблюдаются в природе, хотя они не противоречат 1 началу термодинамики. Эта общая формулировка действительно получена с использованием физической величины, введенной Клаузиусом в 1860 году и названной им энтропией.

Энтропия – экстенсивное свойство. Это означает, что общая энтропия системы равна сумме энтропий составных частей системы

$$S_{\text{общ}} = S_1 + S_2 + S_3 + \dots$$

Энтропия пропорциональна массе, ее относят к 1 молю или к 1 г вещества. Размерность энтропии совпадает с размерностью теплоемкости. Однако их физический смысл различен.

Теплоемкость характеризует количество тепла, необходимое для нагревания вещества на 1 градус.

А энтропия - количество рассеянной энергии, отнесенной к 1 градус.

Мы пришли к важному результату, который означает, что разность энтропий между двумя равновесными состояниями системы не зависит от того, каким путем (или способом) мы переходим из одного состояния в другое.

Т.о., энтропия – функция состояния.

Общая формулировка 2 закона термодинамики:

Полная энтропия произвольной системы вместе с ее окружением в любом естественном процессе увеличивается ΔS .

2 закон термодинамики:

Естественные процессы стремятся перевести систему в состояние с большим беспорядком.

Чтобы сделать эту формулировку более ясной, рассмотрим несколько примеров.

два различных вещества (соль + перец) в виде отдельных слоев – в такой системе больше порядка чем если бы они были перемешаны между собой. Если перемешаем – то уже никогда не вернемся к исходному состоянию.

Естественный процесс идет в направлении от состояния с относительным порядком к состоянию с относительным беспорядком.

Недоступность энергии – еще один аспект 2 закона термодинамики.

В любом естественном процессе некоторое количество энергии становится недоступным для получения с его помощью полезной работы.

Например, горячее и холодное тела по отдельности могли бы быть использованы в качестве высокотемпературного и низкотемпературного термостатов (нагревателя и холодильника) для теплового двигателя, т.е. с их помощью можно было бы получить полезную работу. Но как только они приведены в контакт и достигают равновесной температуры (за счет теплопроводности), с их помощью невозможно получить никакой энергии.

Ни в одном процессе энергия не теряется и не исчезает, но с течением времени она становится менее полезной, деградирует (переходит в тепловую).

Установление статистической природы 2 закона термодинамики позволило Больцману определить статистический смысл энтропии.

$$S = k \ln W ,$$

Где k – постоянная Больцмана ($R = k/N_A$), W - термодинамическая вероятность данного состояния системы. Она пропорциональна числу микросостояний, соответствующих данному макросостоянию. Она тем больше, чем больше неупорядоченность (т.е. больше хаос) расположения частиц. Макросостояние может быть реализовано большим числом микросостояний.

Макросостояние – указание давление и температура.

Микросостояние – координаты каждой частицы и скорость перемещения по трем направлениям.

Это важное соотношение лежит в основе современной статистической термодинамики. Статистическая термодинамика показывает, что энтропия может рассматриваться как сумма составляющих, относящихся к различным формам движения частиц.

Принято группировать их по характеру движения частиц, рассматривая следующие составляющие энтропии:

- энтропия поступательного движения молекул $S_{\text{пост}}$
- энтропия вращательного движения молекул $S_{\text{вращ}}$
- энтропия вращательного движения атомов и атомных групп, которые содержатся в молекуле $S_{\text{вн.вращ}}$.
- энтропия колебательного движения атомов и атомных групп, содержащихся в молекуле $S_{\text{кол}}$.
- энтропия движения электронов $S_{\text{эл}}$.

Таким образом, энтропию можно представить в виде суммы:

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вращ}} + S_{\text{вн.вращ}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{эл}}$$

Каждое из слагаемых может быть суммой различных составляющих ($S_{\text{кол}}$ - разных видов колебаний). Значит энтропия зависит от всех видов движения частиц, содержащихся в молекуле. Для каждого данного вещества при испарении, плавлении, расширении газов, диффузии и т.д. энтропия возрастает, т.к. это процессы, вызываемые движением частиц. С упрочнением связи энтропия уменьшается. Наоборот, она возрастает при ослаблении связей между атомами в молекулах и при их разрыве (диссоциации).

Статистическая термодинамика также показывает, что не только энтропия, но и другие термодинамические функции (внутренняя энергия, энтальпия, функции Гиббса и Гельмгольца) зависят от состава и особенностей внутреннего строения вещества, а также от условий его существования. Поэтому, пользуясь термодинамическим методом, мы учитываем в этих пяти функциях все особенности в суммарной форме.

Если изменение энтальпии отражает в основном стремление атомов к объединению в молекулу, т.е. к укрупнению, к агрегации, к определенному порядку, то величина энтропии отражает противоположную тенденцию: стремление частиц к разъединению, дроблению, к беспорядку. Энтропия – мера неупорядоченности состояния системы.

Движущей силой процесса, протекающего в изобарно-изотермических условиях, может быть или стремление системы перейти в состояние с наименьшей энергией, т. е. выделить теплоту в окружающую среду, уменьшить энтальпию (стремление к порядку – она выражается убылью внутренней энергии) или стремление системы, перейти в состояние с наибольшей термодинамической вероятностью, т.е. увеличить энтропию (стремление к беспорядку). Если процесс протекает так что $\Delta H = 0$, то рост энтропии – единственная движущая сила. И наоборот, если $\Delta S = 0$, то единственной движущей силой является убыль ΔH .

Можно привести еще одну формулировку 2 закона термодинамики:

Происходят лишь те процессы, которые являются наиболее вероятными.

2.7 Третье начало термодинамики. Постулат Планка и тепловая теория Нернста. Абсолютная энтропия вещества

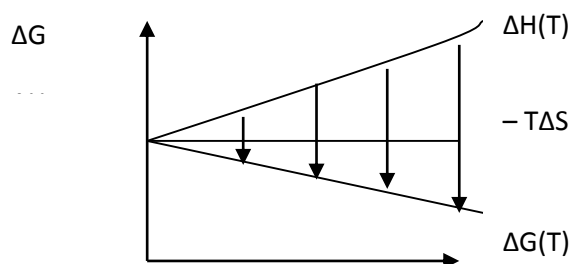
Третий закон термодинамики характеризует общие закономерности поведения веществ вблизи абсолютного нуля температуры. Тепловая теорема является одним из выражений третьего закона термодинамики.

Тепловая теорема не требует доказательства и является постулатом, опирающиеся на опытные данные о независимости многих свойств тел от температуры вблизи абсолютного нуля.

Тепловая теорема: для реакций, протекающих в конденсированных системах, при приближении температуры к абсолютному нулю, кривые свободной энергии и теплового эффекта соединяются и имеют общую касательную, параллельную оси температур.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Значит при $T=0$, $\Delta G = \Delta H$



Теорема Нернста справедлива для систем, состоящих из кристаллических веществ.

Ранее мы говорили, что можно найти только изменение энтропии, а не ее абсолютное значение. Такую возможность дает новое, недоказуемое положение, не вытекающее из двух законов термодинамики, которое называется **постулатом Планка** (более широкое термодинамическое обобщение):

Энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю.

Строго говоря, постулат Планка справедлив только для индивидуальных веществ, кристаллы которых идеально построены (т.е. в кристаллической решетке все узлы заняты молекулами или атомами, правильно чередующимися и закономерно ориентированными). Такие кристаллы называются идеальными твердыми телами. Реальные кристаллы не являются таковыми, т.к. их решетка построена не идеально.

В реальной кристаллической решетке некоторые узлы могут быть не заняты частицами, составляющими кристаллы, сами эти частицы могут быть смещены из положения равновесия, неправильно ориентированы. Части решетки могут быть сдвинуты относительно друг друга. Такие нарушения, закономерные при высоких температурах, в какой-то мере неизбежно сохраняются при охлаждении и «замораживаются» до абсолютного нуля. Поэтому идеально построенные кристаллы являются предельным состоянием, абстракцией.

Энтропия кристаллической решетки, построенной в некоторой степени беспорядочно, больше энтропии идеально построенной кристаллической

решетки. Поэтому реальные кристаллы и при абсолютном нуле обладают энтропией, больше нуля. Из формулировки Планка следует, что твердые растворы, состоящие из двух и более веществ, на подчиняются этому закону.

Энтропия жидкости больше энтропии кристаллического вещества и нет оснований полагать, что это различие исчезнет при абсолютном нуле, если жидкость возможно охладить до этой температуры. В жидкости и при нуле сохраняются беспорядочное расположение и ориентировка частиц.

Постулат Планка обосновывается статистической термодинамикой. Частицы, составляющие правильный кристалл индивидуального вещества, могут быть размещены единственно возможным образом.

Очевидно, постулат Планка может иметь место лишь потому, что теплоемкости кристаллических веществ стремятся к нулю при приближении температуры к абсолютному нулю. Вблизи абсолютного нуля теплоемкость правильных кристаллических тел обращается в нуль.

Установлено также, что при очень низких температурах не только энтропия и теплоемкость твердого тела стремятся к нулю и перестают зависеть от температуры, но и многие другие свойства твердых тел (объем тела, давление насыщенного пара) изменяются так, что их производные по температуре стремятся к нулю.

Этим объясняется **принципом недостижимости абсолютного нуля**, согласно которому никакие процессы не могут снизить температуру тела до абсолютного нуля. Это утверждение правильно, т.к. теплоемкость равна нулю не только при нуле, но и вблизи нулевой температуры, а следовательно, теплоту от тела можно отнимать только до какого-то температурного предела, лежащего выше абсолютного нуля, хотя и очень близко к нему.

Таким образом, температура, равная абсолютному нулю в принципе недостижима, хотя наиболее низкая температура, которую достигли экспериментально, весьма близка к абсолютному нулю.

Третий закон термодинамик позволяет вычислять так называемые абсолютные значения энтропии для любого вещества в любом агрегатном состоянии. Если известны экспериментальные значения теплоемкостей от 0К до данной температуры, а также теплоты фазовых превращений. Для вычисления необходимо знать экспериментальные значения теплоемкости, определенные до низких температур (10К) или в крайнем случае до 80К. Значение теплоемкости до 0К находят путем экстраполяции с помощью эмпирических формул.

Третий закон термодинамики, согласно которому энтропия идеальных кристаллов при 0К равна нулю, не является точным утверждением. Вычисленные на основании калориметрических данных $C_p = f(T)$ и теплот фазовых переходов так называемые абсолютные значения энтропии носят условный характер. Несмотря на отмеченные условности, третий закон термодинамики имеет большое практическое значение. На базе третьего закона были разработаны современные методы вычисления изменения стандартной энергии Гиббса и константы равновесия при различных температурах.

Раздел 3. Термодинамические потенциалы

3.1 Понятие о термодинамических потенциалах.

Характеристической функцией называется функция состояния системы, посредством которой или ее производных могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы. Наиболее широко в термодинамике используется 5 характеристических функций:

1. Изохорно-изотермический потенциал (энергия Гельмгольца)
2. Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса)
3. Внутренняя энергия
4. Энтальпия
5. Энтропия

Первые четыре объединяются общим названием термодинамических потенциалов.

Функция F играет большую роль при изучении равновесия в изотермических процессах. Ее называют изохорно-изотермическим потенциалом или энергией Гельмгольца.

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S$$

Близкой к изохорному потенциалу является функция, определяющая направление и предел самопроизвольного протекания процессов для систем, находящихся при постоянных температуре и давлении. Эта функция называется изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса G .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

3.2 Энергия Гельмгольца. Энергия Гиббса. Изменения энергии Гельмгольца и энергии Гиббса как критерии равновесия и направленности процессов в термодинамических системах

Термодинамические функции S , E , H , F и G являются критериями направления самопроизвольного процесса и равновесия.

В зависимости от конкретных условий существования термодинамической системы в качестве критерия используется одна из функций:

- при постоянных V и S – внутренняя энергия;
- при постоянных p и S – энтальпия;
- при постоянных V и T – энергия Гельмгольца;
- при постоянных p и T – энергия Гиббса.

Все эти функции в ходе самопроизвольного процесса в соответствующих условиях уменьшаются и достигают минимума при равновесии.

В изолированной системе критерием направленности процесса и равновесия служит энтропия. При самопроизвольном течении процесса энтропия увеличивается.

При расширении или сжатии n молей идеального газа при постоянной температуре изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta F = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

При обратимом протекании процесса или в момент равновесного состояния $\Delta G = \Delta F = 0$

Раздел 4. Фазовое равновесие

4.1 Равновесное состояние. Виды равновесных состояний. Условия устойчивости равновесия

Равновесным состоянием - называется такое термодинамическое состояние системы, которое не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не должна быть обусловлена протеканием какого-либо внешнего процесса.

Равновесное состояние, к которому стремится термодинамическая система, является наиболее вероятным состоянием в данных условиях по сравнению с любым смежным состоянием.

Устойчивое равновесие является динамическим. Оно сохраняется во времени, вследствие протекания процесса одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью. Равенство скоростей прямого и обратного процессов является причиной сохранения системы без изменения во времени (конечно, при неизменных внешних условиях).

Например, проследим процесс испарения жидкости. Число молекул, вылетающих из жидкости в единицу времени с данной поверхности, постоянно. Но происходит и обратный процесс конденсирующихся молекул из пара в жидкость, их количество зависит от концентрации пара, которая увеличивается по мере испарения. Скорость обратного процесса постепенно приближается к скорости прямого процесса. Когда скорости сравняются, установится равновесие.

Различают следующие виды состояний равновесия термодинамической системы.

1. Устойчивое (стабильное) состояние равновесия.

Состояние системы называется стабильным, если значение ее энтропии наибольшее из всех возможных при заданных значениях внутренней энергии и объема системы, а также количества всех компонентов (имеет абсолютный максимум).

Аналогичное определение можно дать и с применением внутренней энергии (имеет абсолютный условный минимум).

В системе, которая находится в стабильном состоянии, невозможны какие-либо изменения, которые сопровождаются возрастанием энтропии или уменьшением энергии.

Стабильное состояние единственно - это предел самопроизвольно протекающих процессов (оно устойчиво относительно бесконечно малых изменений и конечных изменений).

$$\Delta S < 0, \quad \Delta E > 0 \text{ - критерии стабильного состояния}$$

2. Метастабильное состояние равновесия - это если, кроме данного состояния, возможны такие состояния равновесия, которым (при заданных значениях энергии и объема системы, а также числа молей компонентов) отвечают большие значения энтропии.

Энтропия и внутренняя энергия системы имеют относительные условные экстремумы (энтропия- максимум, внутренняя энергия- минимум).

Относительно малых воздействий метастабильное состояние устойчиво, т.к. оно может сохраняться сколь угодно долго (при соблюдении мер предосторожности).

В отношении конечных изменений оно неустойчиво. Примером этого состояния служат переохлажденная жидкость и пар, пересыщенный раствор.

В результате конечных изменений, система, которая находится в метастабильном состоянии, может перейти в стабильное состояние через ряд метастабильных состояний или сразу. Энтропия при этом возрастает и достигает максимального значения из всех возможных при заданных значениях внутренней энергии, объема и т.д.

Из изложенного следует, что критерии метастабильного состояния равновесия те же, что и у стабильного

$$\Delta S < 0, \Delta E > 0$$

Но только если в случае стабильного равновесия эти неравенства справедливы как для бесконечно малых, так и для конечных изменений состояния, то в случае метастабильного равновесий- справедливы лишь для бесконечно малых изменений.

Стабильное состояние единственно, а метастабильных состояний может быть несколько.

3. Нейтральное состояние равновесия (безразличное) - это если возможны изменения состояния, при которых энтропия системы приблизительно не изменяется (с точностью до второго порядка малости).

Энтропия системы, которая находится в нейтральном состоянии равновесия, имеет нестрогий максимум (ему соответствует не единственная точка на кривой, а некоторый участок), а внутренняя энергия – нестрогий минимум. Эти равновесия имеют место на границе устойчивости относительно бесконечно малых изменений.

Нейтральное равновесие реализуется не в одном состоянии, а в целой серии состояний. При переходе из одного состояния в другое энтропия и внутренняя энергия системы в первом приближении не изменяются.

$$\delta S = 0 \quad \delta E = 0$$

4. Лабильное состояние системы – так оно называется, если его любые бесконечно малые изменения приводят к возрастанию энтропии. Лабильные состояния- абсолютно неустойчивые и поэтому являются физически нереализуемыми состояниями.

$$\Delta S > 0 \quad \Delta E < 0$$

Термодинамические системы можно разделить на 2 группы:

- системы, в которых не протекают обратимые химические реакции(фазовое равновесие)
- системы, в которых протекают обратимые химические реакции (химическое равновесие).

В первом случае равновесие (фазовое) устанавливается в изолированной системе за счет перераспределения масс компонентов между отдельными фазами. Во втором случае достижение равновесия (химического), помимо указанного, связано с течением химической реакции.

Понятие химического равновесия включает в себя также понятие фазового равновесия. Но наличие химической реакции накладывает на изменение состава системы свои дополнительные условия.

4.2 Понятия фазы, числа компонентов, числа степеней свободы системы. Критерии фазового равновесия и направленности фазовых переходов в гетерогенных системах

Равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химического взаимодействия между компонентами, имеют место лишь фазовые переходы (процесс перехода компонентов из одной фазы в другую), называются фазовыми равновесиями.

Вначале рассмотрим общее условие равновесия в гетерогенных системах, правило фаз и некоторые вопросы, относящиеся к любым случаям гетерогенных равновесий (фазовым и химическим). Условно примем температуру и давление постоянными и одинаковыми для всех частей системы ($T, P = \text{const}$).

Компонент системы - (или ее составная часть)- каждое из содержащихся в системе химически однородных веществ, которое может быть выделено из нее и может существовать длительное время в изолированном виде.

Например: ионы натрия и хлора не могут считаться компонентами, т.к. не могут длительное время существовать изолированно. Поэтому в водном растворе, содержащем хлорид натрия, компонентами будут соль и вода. По Гиббсу, все компоненты делятся на так называемые действительные и возможные.

Под действительными компонентами следует подразумевать такие вещества, которые присутствуют хотя бы в исчезающе малых количествах во всех гомогенных частях или фазах системы.

Под возможными понимают вещества, которые входят в состав некоторых фаз, но в данной фазе отсутствуют.

Компонентами Гиббс называл индивидуальные вещества, для которых приращения концентраций независимы.

Если в системе не протекают обратимые химические реакции, то все вещества, образующие систему, являются компонентами, т.к. их концентрации могут изменяться независимо. Значит понятие «компонент» совпадает с понятием «вещества». Число компонентов = числу веществ, содержащихся в системе.

Если же в системе протекают обратимые химические реакции, только для части веществ, входящих в систему, концентрация изменяется независимо. Чем это объясняется? Благодаря протеканию обратимых химических реакций существуют количественные связи между концентрациями веществ. Эти связи описываются термодинамическими уравнениями (их число = числу обратимых реакций). Поэтому число независимых компонентов всегда меньше числа веществ, входящих в систему.

Необходимо отметить, что число компонентов зависит от условий существования системы. Ведь изменяя условия можно возбуждать или подавлять химические реакции.

Если ограничиться областью невысоких давлений, то общие условия фазовых равновесий можно выразить в довольно простой форме.

Равновесие между чистой жидкостью и ее паром (или между твердым веществом и паром) имеет место, когда давление пара равно давлению насыщенного пара при данной температуре, т.к. в этом случае равны скорости испарения и конденсации.

Но если имеется не чистая жидкость, а раствор (и вещества в нем испаряются - например растворитель), то тогда в условиях равновесия каждому летучему компоненту будет соответствовать определенное давление паров. Это давление называется парциальным давлением насыщенного пара каждого компонента. Это давление зависит не только от температуры, но, и конечно, от состава раствора (от концентрации всех компонентов).

Таким образом, можно сказать, что парциальное давление насыщенного пара соответствует концентрации пара, при которой скорости конденсации и испарения для данного компонента равны.

Мы рассмотрели систему из конденсированной и газообразной фаз.

Рассмотрим второй пример равновесия между двумя конденсированными фазами. Здесь условие равновесия заключается в равенстве парциальных давлений насыщенного пара каждого компонента над обеими фазами.

Условием фазового равновесия в системе, состоящей из нескольких конденсированных фаз и нескольких компонентов, является равенство парциального давления насыщенного пара каждого данного компонента над всеми фазами

И если какой-то из компонентов над одной из фаз имеет большее давление насыщенного пара, чем над другой, то он будет переходить из первой во вторую фазу, пока не установится равенство парциальных давлений над обеими фазами.

Фазу определяют как однородную часть (однородность по составу и физическому состоянию) гетерогенной системы, отделенную от других частей поверхностью раздела.

Такое определение фазы, основанное на внешнем признаке сосуществующих фаз, явно недостаточно, например, в случае, когда фаза находится в сложной системе в раздробленном состоянии.

Таким образом, определение фазы не учитывает термодинамическую сторону этого понятия (т.е. внутренний признак).

Вывод правила фаз Гиббса основан на предположении, что каждой фазе соответствует свое фундаментальное уравнение и уравнений столько, сколько фаз в гетерогенной системе.

Физический смысл данного положения заключается в :

- каждой фазе свойственен определенный вид зависимости термодинамических свойств от параметров состояния, и этим она отличается от других фаз;

- фаза гомогенна и однородна

- фаза имеет макроскопические размеры.

Зависимость свойств от параметров состояния определяет, что фаза находится в равновесии внутри себя, внешнее поле постоянно либо отсутствует и можно пренебречь поверхностными явлениями.

Значит, фаза отличается от других фаз термодинамическими свойствами. Поверхность раздела между фазами является лишь внешним признаком фазы.

Таким образом, в соответствии с идеями Гиббса

Фаза- это совокупность комплексов, термодинамические свойства которых зависят одинаково от параметров состояния, или описываются одним уравнением фазы.

Индивидуальность фаз связана с различием в их химической природе.

Гомогенные системы – состоят из одной фазы (газы смешиваются, их смесь -1 фаза).

Гетерогенными называются системы, состоящие из не скольких фаз (жидкости – ограниченно растворяются друг в друге, могут образовать две или больше слоев – фаз).

Система может еще характеризоваться термодинамической степенью свободы или вариантностью - это число параметров, которые можно независимо менять, не меняя при этом числа и вида фаз данной системы.

Лед, жидкая вода и водяной пар могут существовать совместно только при $T=0,0098$ оС и давлением 4,57 мм.рт.ст. Малейшее изменение повлечет за собой превращение. $C=0$ (система лед-вода –пар).

Гиббс дал две совершенно эквивалентные формы общей формулировки принципа равновесия материальной системы.

1 формулировка:

Изолированная система находится в равновесии, если ее энтропия при всех возможных изменениях, совместимых с условиями изоляции, остается постоянной или уменьшается.

Если изолированная система находится в неравновесном состоянии, то согласно 2 закону термодинамики, энтропия будет самопроизвольно возрастать. Возрастание энтропии изолированной неравновесной системы может происходить за счет необратимого перераспределения энергии и веществ между ее различными частями.

Когда обмен теплом и веществами станет обратимым, энтропия примет постоянное значение в соответствии с заданными условиями в соответствии с заданными условиями (энергии, объема, и числа молей). ($\Delta S \leq 0$). Знак равенства – при протекании в системе обратимых процессов. Знак неравенства – при необратимых процессах (флуктуационные процессы в изолированных системах).

2 формулировка:

Система находится в состоянии равновесия, если ее внутренняя энергия при всех процессах, не нарушающих условия постоянства энтропии, объема и общих количеств компонентов, остается постоянной или возрастает. $\Delta E \geq 0$

Рассмотрим неравновесную систему при заданных значениях объема и числа молей компонентов. Энтропия такой системы самопроизвольно возрастает и чтобы воспрепятствовать этому, необходимо отнимать от системы теплоту и поддерживать энтропию постоянной. При этом внутренняя энергия системы уменьшается до тех пор, пока не будет достигнуто состояния равновесия. При приближении системы к состоянию равновесия внутренняя энергия системы уменьшается, если энтропия остается постоянной. Внутренняя энергия при состоянии равновесия имеет условный минимум.

Первая формулировка требует полной изоляции системы, и условие адиабатичности, между системой и окружающей средой происходит теплообмен.

Рассмотренные формулировки принципа равновесия Гиббса являются эквивалентными, но не тождественными. Они эквивалентны в том смысле, что из одной формулировки при известных допущениях следует вторая.

Однако, они не тождественны, т.к. их содержание и применимость подчинены различным условиям существования системы. Поэтому при применении принципа равновесия Гиббса в какой-либо конкретной системе надо выбирать ту формулировку принципа, которая отвечает условиям существования системы.

4.3 Правило фаз Гиббса и его значение для термодинамического описания фазовых равновесий

Одним из самых общих законов физической химии является закон равновесия фаз или правило фаз Гиббса.

Сразу отметим, что правило фаз основано на 2 законе термодинамики и относится к системам, находящимся в равновесии.

Общее число компонентов K - число составных частей системы. K_n и K различаются в том случае, когда между составными частями системы происходит химическое взаимодействие и устанавливается равновесие.

Если одна реакция – $K_n = K - 1$

Если две реакции, то $K_n = K - 2$

В общем случае $-K_n = K - x$

При отсутствии химических взаимодействий $K_n = K$

Чтобы не слишком усложнять рассуждения, рассмотрим правило фаз применительно, для систем, в которых отсутствуют химические взаимодействия.

Имеется система, которая содержит «К» - независимых компонентов и состоит из Ф фаз, которые находятся в равновесии между собой.

Состояние каждой фазы определяется температурой, давлением и составом (концентрациями).

Число термодинамических степеней свободы:

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

Правило фаз: число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов минус число фаз плюс 2.

Правило фаз показывает, что число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается с увеличением числа фаз в системе.

Правило фаз позволяет теоретически определить состояние системы в равновесии, рассчитать то предельное число фаз, при котором эта система может находиться в равновесии. При этом следует учитывать, что правило фаз характеризует лишь системы, находящиеся в термодинамическом равновесии, когда давление и температура одинаковы во всех точках, а число и природа фаз не изменяется вот времени.

Число степеней свободы не может быть отрицательным, т. к. это число параметров, которые можно изменять, поэтому правило фаз выражается часто соотношением:

$$C = K - \Phi + 2 \geq 0 \quad K - \Phi + 2 \geq 0 \quad \Phi \leq K + 2$$

Правило фаз в этом виде сформулировано при допущении, что из внешних факторов на состояние равновесия влияют 2 – температура и давление.

Термодинамические системы в состоянии равновесия классифицируются:

по числу фаз: однофазные, двухфазные, трехфазные и т.д.

Простейшая однофазная многокомпонентная система: смесь газов (гелий, водород, аргон). Химических реакций нет.

Многофазная однокомпонентная – диаграмма воды.

по числу независимых компонентов: однокомпонентные, двухкомпонентные (двойные), тройные и т.д.

по числу степеней свободы: инвариантные (нонвариантные, безвариантные $C=0$), моновариантные (одновариантные $C=1$), дивариантные ($C=2$), тривариантные ($C=3$) и т.д.

Поливариантными (многовариантными) системами называются системы с большим числом степеней свободы.

Этому условию система может удовлетворять, если хлористый натрий в воде находится в равновесии со льдом, твердой солью и водяным паром. В этом случае система безвариантна, т.е. достигнуть такого состояния можно при строго определенных условиях – температуре, давлении и концентрации раствора.

Правило фаз было выведено Гиббсом в 1876 г. Вышеуказанная формулировка в настоящее время может быть заменена более расширенной. Цифра 2 – результат допущения, что из внешних факторов только 2 (температура и давление) могут влиять на состояние равновесие в системе.

Однако возможно такое, что на систему оказывают влияние и другие факторы (поле тяготения, магнитное или электрическое поля). В таком случае «2» заменяется другим числом внешних факторов.

Также иногда изменение давления или температуры не оказывает существенного влияния на свойства, например, металлических сплавов. В таких случаях число степеней свободы уменьшается на единицу и называется условной вариантностью. $C = K - \Phi + 1$.

Обозначим число внешних факторов, влияющих на положение равновесия через «n».

Сформулируем правило фаз (общая формулировка):

Сумма числа степеней свободы системы и числа фаз ее равна сумме числа независимых компонентов, и числа внешних факторов, влияющих на равновесие этой системы.

$$C + \Phi = K + n$$

$$C = K - \Phi + n$$

4.4 Фазовые равновесия в однокомпонентной системе, составленной из одного вещества. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса - термодинамическое уравнение, относящееся к процессам перехода вещества из одной фазы в другую (испарение, плавление, сублимация, полиморфное превращение и др.). Согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса, теплота фазового перехода (например, теплота испарения, теплота плавления) при равновесно протекающем процессе определяется выражением

$$L = T \cdot \frac{dp}{dT} \cdot (V_2 - V_1),$$

где T — температура перехода (процесс изотермический), dp/dT — значение производной от давления по температуре при данной температуре перехода, $(V_2 - V_1)$ — изменение объёма вещества при переходе его из первой фазы во вторую.

Первоначально уравнение было получено в 1834 Б. Клапейроном из анализа цикла Карно для конденсирующегося пара, находящегося в тепловом равновесии с жидкостью. В 1850 Р. Клаузиус усовершенствовал уравнение и распространил его на др. фазовые переходы. Уравнение применимо к любым фазовым переходам, сопровождающимся поглощением или выделением

теплоты (т. н. фазовым переходом 1 рода), и является прямым следствием условий фазового равновесия, из которых оно и выводится.

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса может служить для расчёта любой из величин, входящих в уравнение, если остальные известны. В частности, с его помощью рассчитывают теплоты испарения, экспериментальное определение которых сопряжено со значительными трудностями.

Часто уравнение Клапейрона — Клаузиуса записывают относительно производных dp/dT или dT/dp :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

Для процессов испарения и сублимации dp/dT выражает изменение давления насыщенного пара p с температурой T , а для процессов плавления и полиморфного превращения dT/dp определяет изменение температуры перехода с давлением. Иными словами, уравнение Клапейрона — Клаузиуса является дифференциальным уравнением кривой фазового равновесия в переменных p, T .

Для решения уравнения Клапейрона — Клаузиуса необходимо знать, как изменяются с температурой и давлением величины L, V_1 и V_2 , что представляет сложную задачу. Обычно эту зависимость устанавливают эмпирически и решают уравнение Клапейрона — Клаузиуса численно.

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса применимо как к чистым веществам, так и к растворам и отдельным компонентам растворов. В последнем случае уравнение Клапейрона — Клаузиуса связывает парциальное давление насыщенного пара данного компонента с его парциальной теплотой испарения.

4.5 Виды твердых фаз в системе: механические смеси, твердые растворы, химические соединения.

В двухкомпонентной системе в твердом виде могут образоваться три вида фаз.

Твердый раствор – это фаза, в которой один из компонентов (растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы другого растворяемого компонента располагаются в решетке растворителя и искажают ее. Химический анализ показывает наличие двух элементов, рентгенофазовый анализ покажет один тип решетки – растворителя, по структуре твердый раствор представляет собой однородные зерна.

Химическое соединение – это фаза, которая образуется, если элементы, составляющие сплав, взаимодействуют друг с другом. По структуре они представляют собой однородные твердые тела. Свойства химических соединений отличаются от свойств образующих их элементов. Они имеют постоянную температуру плавления. Кристаллическая решетка химического соединения отличается от решеток исходных компонентов. В химическом

соединении сохраняется определенное соотношение атомов элементов, т.е. имеется химическая формула соединения.

Химические соединения могут иметь строго стехиометрический состав A_mB_n . В этом случае они называются стехиометрическими или дальтонидами. Тогда на диаграмме состояния они изображаются максимумом с вертикальной линией. У других соединений химический состав в определенных пределах непрерывно меняется. Такие соединения называются нестехиометрическими или бертоллидами. Тогда от максимума на кривой ликвидуса идет несколько вертикальных линий или присутствует поле, ограничивающее область переменного состава.

Механические смеси образуются, если элементы, входящие в состав сплава, при затвердевании из жидкого состояния не растворяются друг в друге и не взаимодействуют. По структуре смесь представляет собой неоднородное тело. На шлифе видны кристаллиты разных компонентов, образующих механическую смесь. Химический анализ определяет также разные компоненты. Различимы два типа кристаллических решеток.

4.6 Общие особенности и методы построения диаграмм состояния двухкомпонентных систем.

Диаграммой фазового равновесия (диаграмма состояния) называется графическое изображение соотношений между параметрами состояния.

Фигуративная точка – каждая точка на диаграмме состояния, которая определяет численные значения параметров, характеризующих данное состояние системы.

Используя диаграмму состояния, можно установить:

1. Виды фазовых превращений в системе при повышении или понижении температуры и изменении концентрации компонентов
2. Температуры начала и окончания процессов плавления и кристаллизации (температура солидуса и ликвидуса) для смеси любого химического состава
3. Количество возможных химических соединений между компонентами системы и условия их существования.
4. Температуры и количество полиморфных превращений.
5. Количество сосуществующих фаз в системе при различных температурах и составах смесей.
6. Последовательность кристаллизационных процессов при охлаждении расплавленных смесей.
7. Количественное соотношение между фазами при различных температурах в процессе нагревания и охлаждения.

4.7 Диаграммы состояния двухкомпонентных систем: диаграммы с простой эвтектикой, с образованием конгруэнтно и инконгруэнтно

плавящихся химических соединений, с неограниченной и ограниченной растворимостью компонентов в твердой и фазе

На рис. 1 представлена диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой (компоненты А и В образуют механическую смесь).

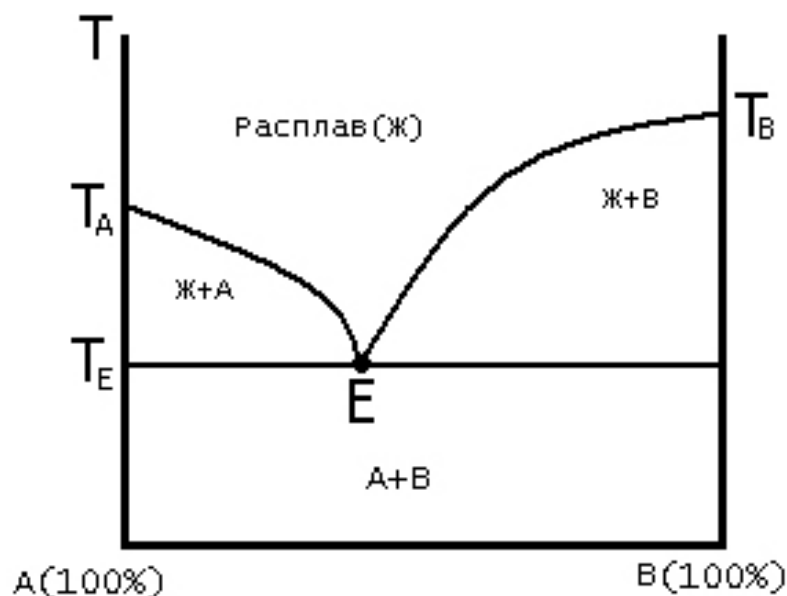


Рис. 1. Диаграмма состояния с эвтектикой

Линия, выше которой находится поле однофазного расплава, называется ликвидус.

Линия, ниже которой находится только твердая фаза, называется солидус.

Точка E – эвтектика, т.е. тройная точка. В ней в равновесии находится три фазы: две твердых фазы и одна жидкая фаза.

На рис. 2 представлена диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой компоненты А и В образуют химическое соединение, плавящееся конгруэнтно.

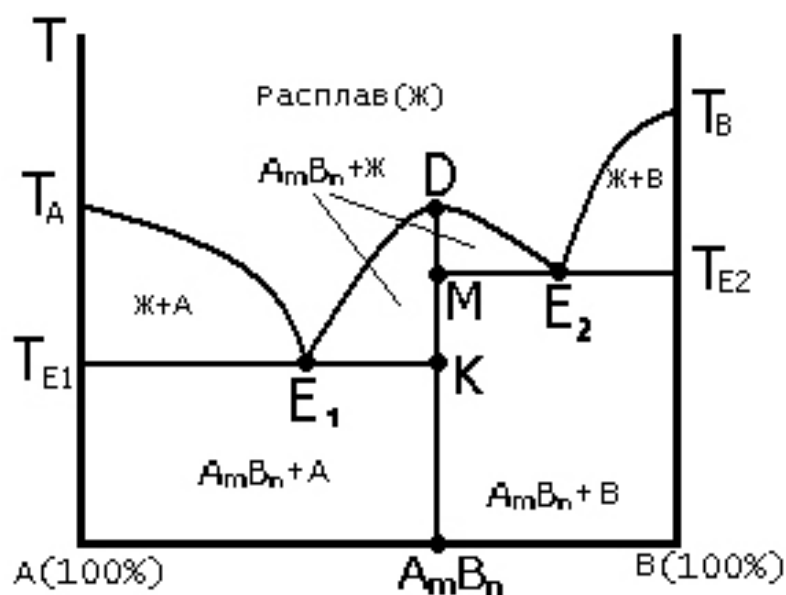


Рис. 2. Диаграмма состояния с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

Вертикаль, проведенная от точки состава химического соединения A_mB_n до линии ликвидуса, характеризует плавление смеси, отвечающей составу A_mB_n . Смесь будет плавиться при определенной температуре, соответствующей максимуму на кривой ликвидуса. При этом расплав будет иметь тот же химический состав, что и исходное химическое соединение (конгруэнтное плавление).

При подсчете вариантности следует помнить, что число компонентов равно 2 (двухкомпонентная система – компоненты А и В), а химическое соединение не является независимым компонентом, т.к. его концентрация зависит от концентрации А и В.

На диаграмме состояния присутствуют 2 эвтектики: эвтектика E_1 между А и A_mB_n и эвтектика E_2 между В и A_mB_n .

На рис. 3 представлена диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой компоненты А и В образуют химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно (с разложением). При таком плавлении соединение выделяет жидкую фазу и твердое вещество, отличающееся по составу от исходного соединения, т.е. распадается на две фазы. Диаграмма состояния характеризуется одной эвтектикой Е между компонентами А и A_mB_n и наличием слабо выраженного перегиба «и» на кривой ликвидуса. При температуре T_u химическое соединение разлагается на жидкость состава «и» и твердое вещество В.

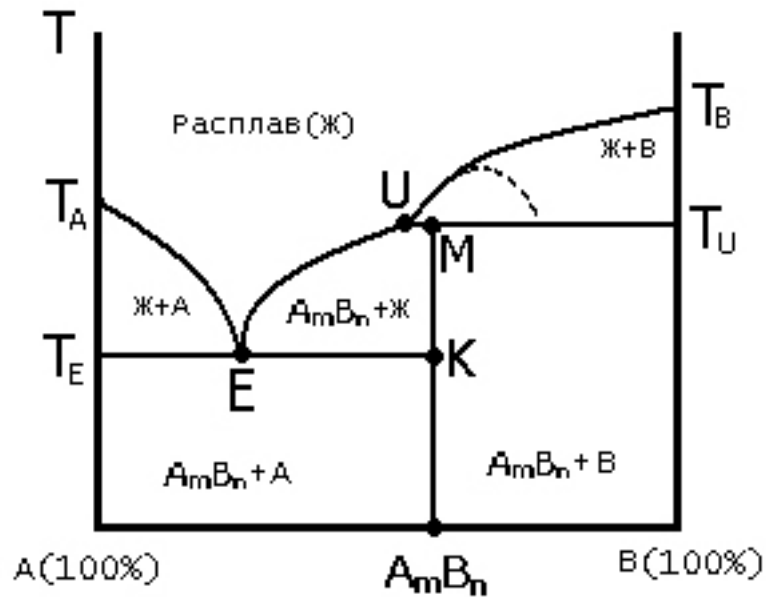


Рис. 3. Диаграмма состояния с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

Точка «u» называется перитектика (переходная точка), выше которой химическое соединение A_mB_n существовать не может.

На рис. 4 представлена диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой компоненты А и В образуют неограниченный твердый раствор.

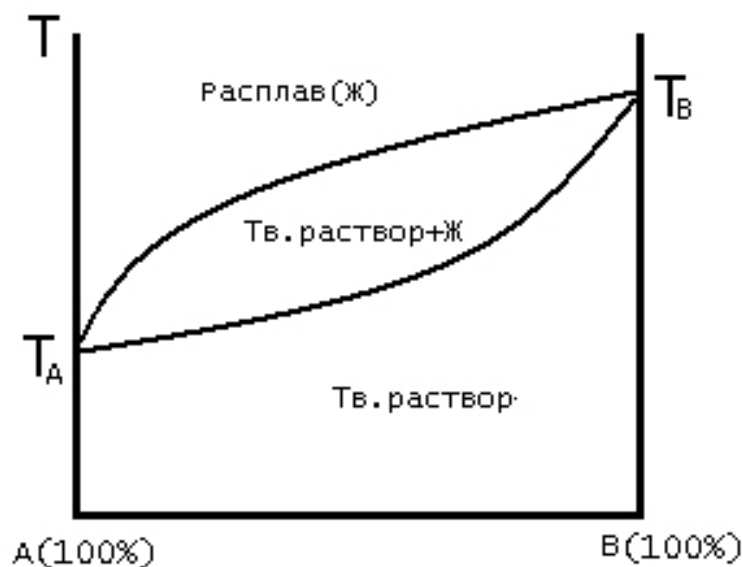


Рис. 4. Диаграмма состояния с неограниченным твердым раствором

Изоморфные смеси – вещества, имеющие одинаковый тип и близкие параметры кристаллической решетки и обладающие неограниченной растворимостью в твердом состоянии.

При кристаллизации изоморфных смесей образуется лишь одна кристаллическая фаза, состоящая из смешанных кристаллов, содержащих оба компонента. Верхняя кривая – линия ликвидуса, выше нее – однофазное поле расплава. Нижняя кривая – солидус, ниже него жидкая фаза отсутствует. Подсолидусная область представляет однофазное поле гомогенного твердого раствора. Смеси плавятся в интервале температур между солидусом и ликвидусом системы.

На рис. 5 представлена диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой компоненты А и В образуют ограниченный твердый раствор.

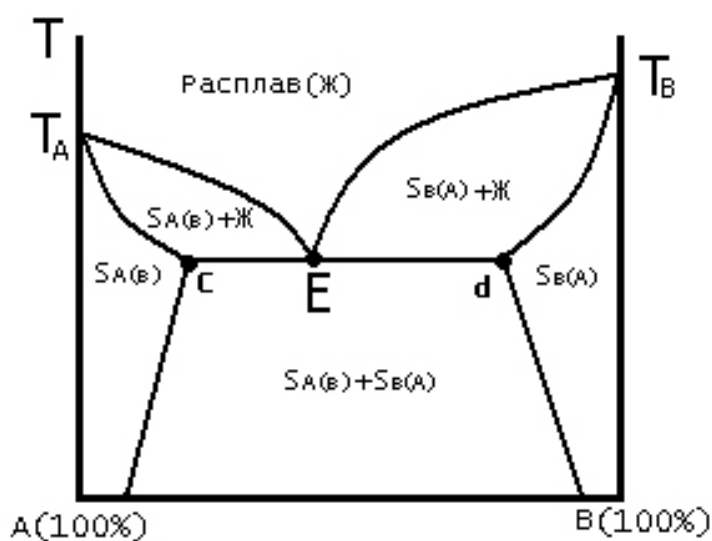


Рис. 5. Диаграмма состояния с ограниченным твердым раствором

Существуют такие системы, компоненты которых хотя и растворяются друг в друге, но в ограниченных количествах, т.е. какое-то предельной количество одного компонента может раствориться в другом и наоборот.

Обозначения: $SA(B)$ – раствор компонента В в компоненте А, т.е. твердый раствор с преобладанием компонента А. $SB(A)$ – раствор компонента А в компоненте В, т.е. твердый раствор с преобладанием компонента В.

Компоненты в этой системе не выпадают в чистом виде.

В области «acdb» сосуществуют два насыщенных твердых раствора, составы которых при понижении температуры перемещаются по линиям ac и db.

4.8 Правило рычага и расчеты по диаграммам состояния двухкомпонентных систем

Правило рычага: Если одна фаза распадается на две фазы, то соотношение между ними обратно пропорционально отрезкам, соединяющим состав исходной фазы с составами полученных фаз.

$$\frac{\text{кол. — во тв. фазы}}{\text{кол. — во ж. ф.}} = \frac{[ab]}{[bc]}$$

Левая часть представляет собой соотношение между количеством твердой и жидкой фаз при температуре T_1 , а в правой части $-[ab]$ - отрезок от состава исходной до состава полученной жидкой фазы (пересечение конноды с ликвидусом), $[bc]$ – отрезок от состояния исходной до состояния полученной твердой фазы (пересечение конноды с солидусом). Используя в качестве второго уравнения $x+(M-x) = 100\%$, производят количественные расчеты полученных фаз.

При построении кривых охлаждения необходимо учитывать следующие правила:

на кривой охлаждения чистого вещества (А, В и химическое соединение) присутствует горизонтальная площадка, соответствующая температуре плавления этого вещества;

на кривой охлаждения эвтектического или перитектического сплава присутствует горизонтальная площадка, соответствующая температуре эвтектики или температуре перитектики соответственно;

на кривой охлаждения сплава А с В наблюдается перегиб, соответствующий точке пересечения пути кристаллизации с линией ликвидуса и горизонтальная площадка, соответствующая температуре эвтектики;

на кривых охлаждения будут присутствовать только перегибы, соответствующие пересечению с линиями на пути кристаллизации, если путь не проходит через эвтектическую линию или эвтектика на диаграмме отсутствует.

Наклон линий свидетельствует о скорости набора или падения температуры.

4.9 Коэффициент распределения. Взаиморастворимость жидкостей. Закон распределения. Кривая расслоения. Критическая температура растворимости. Экстракция.

При растворении жидкостей в жидкостях возможны три случая:

- практическая нерастворимость
- ограниченная растворимость
- неограниченная растворимость.

Существуют жидкости, которые при смешивании не образуют однофазную систему. При ограниченной растворимости каждая из жидкостей переходит в другую до определенного предела, в результате чего образуется равновесная смесь из двух отдельных жидких слоев, представляющих собой различные фазы, отличающиеся по концентрации компонентов.

Верхний и нижний слои обладают неодинаковым составом и представляют собой насыщенные растворы одной жидкости в другой. Между ними имеется отчетливая граница раздела. Путем длительного и энергичного перемешивания и встряхивания можно получить лишь неустойчивую эмульсию. Однако, затем она постепенно самопроизвольно расслаивается на две жидкие фазы, располагающиеся одна над другой, в соответствии с различиями в их удельных весах.

Расслаивание жидкой фазы на два слоя называется ликвацией.

Состав равновесных жидких слоев незначительно зависит от внешнего давления и определяется, главным образом, температурой. С ростом температуры растворимость одного компонента в другом может как возрастать, так и уменьшаться.

Температура, при достижении которой наступает неограниченная растворимость, называется критической температурой растворимости.

В зависимости от того, при увеличении или при уменьшении температуры наступает неограниченная растворимость, говорят о верхней или нижней критической температуре растворимости.

Кривая, выражающая зависимость состава равновесных слоев (т.е. с наибольшей возможной концентрацией) от температуры, называется кривой расслоения.

Одним из примеров системы с верхней критической температурой растворимости является система «анилин-вода» (рис.1).

В условиях постоянного давления и постоянной температуры постепенное прибавление анилина к воде сначала не приводит к увеличению числа фаз. Система является раствором анилина в воде. Лишь при концентрации анилина, которая превышает его растворимость при данных условиях, появляется вторая фаза: раствор воды в анилине.

Дальнейшее добавление анилина приводит к изменению количественного соотношения между этими двумя растворами: количество раствора воды в анилине относительно возрастает. При еще большем добавлении анилина система вновь станет однофазной, и будет представлять собой раствор воды в анилине. До тех пор, пока система является двухфазной, составы равновесных слоев не изменяются. А изменение количества компонентов приводит лишь к различным соотношениям в количестве

равновесных фаз. С ростом температуры растворимость анилина в воде и воды в анилине возрастает, а составы слоев двухфазной системы приближаются друг к другу.

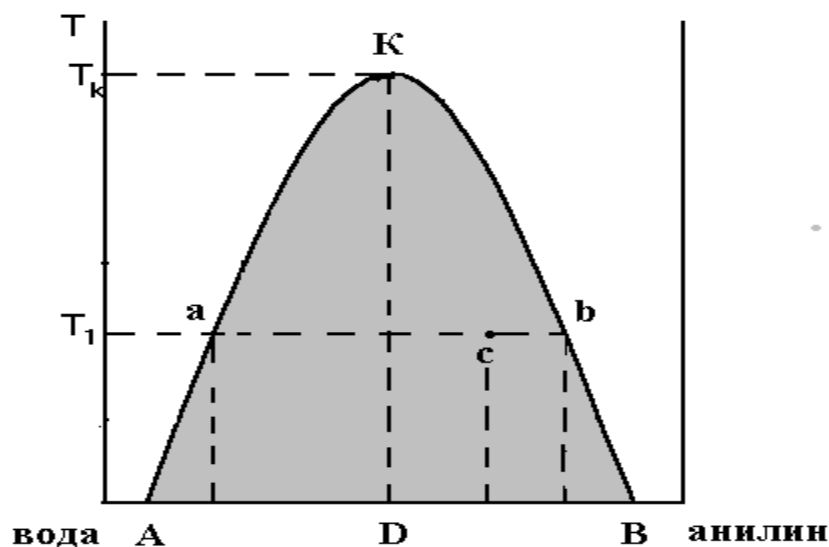


Рис. 6. Кривая расслоения системы «анилин-вода»

При критической температуре ($T_k=168$ оС) эти составы совпадают, а различие между фазами исчезает. Дальнейшее повышение температуры делает эту систему однофазной при всех концентрациях, и наступает неограниченная растворимость.

Левая ветвь кривой расслоения АК (рис.1) характеризует зависимость состава водного (анилина в воде) от температуры, а правая ветвь KB – анилинового (воды в анилине) от температуры.

Соединение этих ветвей в т. К отражает сближение составов равновесных фаз с ростом температуры. Точка К соответствует верхней критической температуре растворимости.

За пределами кривой расслоения система гомогенна и представляет собой однородный раствор. Область диаграммы, лежащая внутри кривой расслоения, отвечает двухфазной системе, состоящей из двух жидких растворов. Составы этих равновесных слоев определяются точками, лежащими на кривой расслоения. Например, смесь С при температуре T_1 расслаивается на раствор анилина в воде (состав т. а) и на раствор вода в анилине (состав т. b). Участки ас и сb конноды ab характеризуют количества этих растворов.

Существуют также системы, обладающие нижней критической температурой растворимости. Примером является система «триэтиламин-вода» (рис.2, а). Таким образом, неограниченная растворимость наступает при понижении температуры.

Более сложная диаграмма получается при наличии верхней и нижней температуры растворимости одновременно, причем критические точки соответствуют разным составам (система «никотин-вода», рис.2, б).

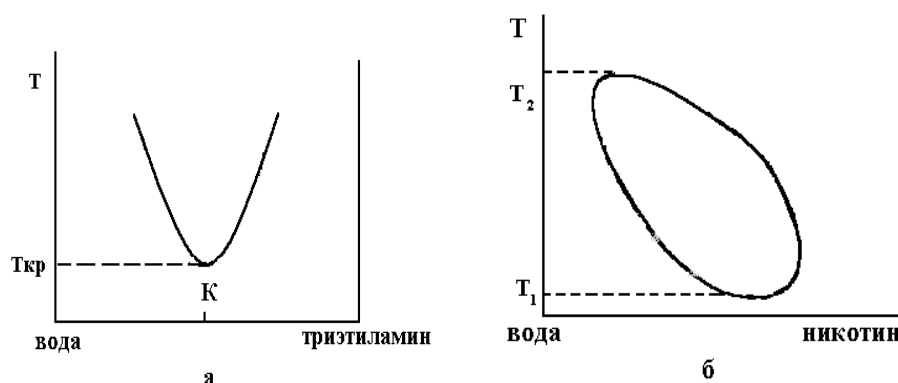


Рис.7. Кривые растворимости систем «вода-триэтиламин» (а) и системы «вода-никотин» (б)

Во многих системах не реализуется ни нижняя, ни верхняя критическая температура растворимости. В таком случае кривая растворимости остается незамкнутой (рис.3). Это явление объясняется тем, что температура кипения (рис.3, а) или замерзания (рис.3,б) смеси достигается раньше критической температуры растворения.

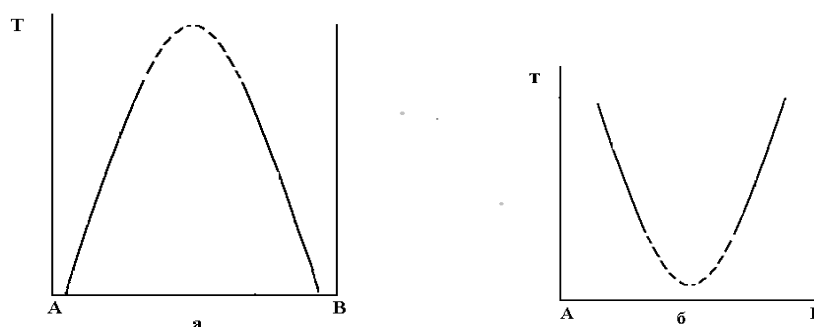


Рис.8. Разновидности кривых растворимости

РАЗДЕЛ 5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

5.1 ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КОМПОНЕНТА, ЕГО СВОЙСТВА. ЗАВИСИМОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАЛЬНОГО ГАЗА.

Направление химической реакции в ряде случаев зависит от давления и от концентрации раствора, и при определенных значениях этих величин реакция может прекратиться, не дойдя до конца.

Химические реакции обратимы: наряду с химическим взаимодействием между исходными веществами (прямая реакция) протекает химическое взаимодействие между продуктами реакции (обратная реакция), в результате которого снова образуются исходные вещества. По мере протекания процесса скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной реакции увеличивается. Когда обе скорости сравниваются, число молекул веществ, составляющих химическую систему, перестает меняться и остается постоянным во времени при неизменных внешних условиях.

Химическим равновесием называется такое состояние обратимого процесса, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, и вследствие этого состав системы со временем не изменяется. Равновесие устанавливается не потому, что процесс прекратился, а в результате протекания процесса одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью, т.е. равновесие имеет динамический характер.

До сих пор при рассмотрении функций состояния мы не учитывали их зависимость от числа молей компонентов системы. Для открытой системы (или для системы, в которой протекает химическая реакция) такую зависимость необходимо учитывать.

Величина

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}$$

называется химическим потенциалом

Химический потенциал численно равен работе по удалению из системы 1 моля i -ого компонента, т.е. характеризует состояние какого-нибудь рассматриваемого компонента в фазе данного состава.

Химический потенциал может быть выражен через четыре термодинамические функции следующими равенствами:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S, n_j} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}$$

Индексы указывают на постоянство каждого из остальных компонентов и постоянство внешних параметров состояния.

Это понятие было введено Гиббсом для описания равновесия в сложных системах.

При фазовом переходе химический потенциал – это фактор интенсивности, а фактором экстенсивности является масса переходящего компонента.

Переход компонента может происходить самопроизвольно, но только из той фазы, для которой его химический потенциал больше в ту фазу, для которой его химический потенциал меньше. Значит, в первой фазе химический потенциал уменьшится, а во второй – увеличится. Поэтому разность между этими двумя потенциалами станет уменьшаться, и постепенно они сравняются. В этом случае установится состояние равновесия.

Равновесным состоянием называется такое термодинамическое состояние системы, которое не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена протеканием какого-либо внешнего процесса.

Если в системе не две фазы, а больше, то можно сказать, что химические потенциалы данного компонента во всех фазах системы, которая находится в равновесии, равны между собой.

Химический потенциал при перераспределении масс компонентов играет ту же роль, что давление при изменении объема или температуры в процессе теплообмена. О химическом потенциале компонента в каждой точке можно говорить точно так же, как говорят о концентрации компонента.

Так как процессы, связанные с изменением состава системы, изучаются, в основном, при постоянных температуре и давлении, то наибольшее практическое применение получило выражение химического потенциала через свободную энергию Гиббса, т.е. приращение изобарно-изотермического потенциала данной фазы при введении дополнительного количества данного компонента.

5.2 Химическое равновесие в гомогенных системах. Условия химического равновесия. Закон действия масс. Константа химического равновесия и способы ее выражения. Химическое сродство.

Устойчивое химическое равновесие подразумевает следующие условия:

- возможность достижения равновесия с двух сторон (при прямой и обратной реакции);
- равновесие является динамичным (устанавливается вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов);
- равновесие подвижно (если прекратить внешнее воздействие, то равновесие восстановится и будет неизменным при сохранении внешних условий);
- характеризуется минимальным значением характеристической функции.

Положения термодинамики могут быть применены к химическим процессам, направление протекания которых, а также условия наступления равновесного состояния должны подчиняться общим термодинамическим закономерностям.

Математическим выражением законов термодинамики для равновесия химических процессов является закон действующих масс.

Закон действующих масс

Связь между равновесными концентрациями или парциальными давлениями веществ, участвующих в химической реакции, выражается

законом действия масс, количественная формулировка и кинетический вывод которого были даны Гульбергом и Вааге.

Для реакции вида $aA + bB = cC + dD$

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Константой химического равновесия называется отношение произведения равновесных парциальных давлений продуктов реакции к аналогичному произведению для исходных веществ. Давления этих веществ взяты в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Закон действующих масс можно представить в виде отношений концентраций:

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

Химические реакции могут протекать как термодинамически равновесные процессы, т.е. к ним можно применять общие условия термодинамического равновесия.

Самопроизвольное протекание химических реакций связано с уменьшением изохорного и изобарного термодинамического потенциала. При исследовании химических процессов чаще пользуются величиной ΔG , которая показывает изменение изобарного потенциала системы при химическом превращении. ΔG является индикатором реакционной способности веществ в процессах при $P = \text{const}$.

Если в системе наступило истинное химическое равновесие, то дальнейшее изменение изобарного потенциала происходить не будет, т.е. $\Delta G = 0$.

Если все реагирующие вещества подчиняются законам идеального газа, то величина изменения изобарного потенциала может быть подсчитана по уравнению изотермы химической реакции:

$$\Delta G = -RT \ln K_P + RT \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Где K_P – константа равновесия, зависящая только от температуры; P_A , P_B , P_C , P_D – начальные парциальные давления, при которых газы вступили в реакцию. При равновесии $\Delta G = 0$.

Химическое сродство, термин, применяющийся для характеристики способности данных веществ к химическому взаимодействию между собой

или для характеристики степени устойчивости получающегося при этом соединения к разложению на исходные вещества. В разное время химическое сродство пытались оценивать по разным параметрам реакций. В середине 19 в. в качестве меры химического сродства начали использовать количество тепла, выделяющегося при реакции. Однако существование самопроизвольно протекающих эндотермических реакций показало ограниченную применимость этого положения. Я. Вант-Гофф, исходя из второго закона термодинамики, доказал (1883), что направление самопроизвольной реакции определяется не тепловым её эффектом, а максимальной полезной работой. При этом он вывел уравнение, количественно выражающее зависимость указанной величины от концентрации веществ, участвующих в реакции, и зависимость направления реакции от соотношения между этими концентрациями.

Химическое сродство веществ можно охарактеризовать величиной стандартного изобарного потенциала реакции при условии, что парциальные давления всех веществ, участвующих в реакции, равны нормальному.

В некоторых случаях реакция может происходить между веществами, находящимися в различных фазах (гетерогенные реакции). При выражении константы равновесия реакции через парциальные давления веществ нужно учитывать, что парциальное давление каждого из твердых или жидких реагирующих веществ (если они не образуют растворов) является величиной постоянной. Эти постоянные величины давлений пара вводятся в константу равновесия, и она будет определяться только равновесными парциальными давлениями газообразных веществ реакции.

Расчет констант равновесия реакции при любой температуре может быть произведен на основании термодинамических данных.

На практике часто приходится решать обратную задачу: на основании экспериментально определенных значений констант химического равновесия рассчитывать термодинамические параметры реакции ΔG .

Расчет ΔG может быть произведен по уравнению:

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_c$$

Скорость реакции можно определять различными способами: через определенные интервалы отбирать пробы из термостатированного реакционного сосуда, быстро их охлаждать или подавлять реакцию химическим путем, а затем анализировать состав пробы; следить за ходом реакции по выделению или поглощению газа. Особенно удобны физические методы, основанные на поглощении электромагнитного излучения, вращения плоскости поляризации света, изменении показателя преломления, электрической проводимости, которые не нарушают течения реакции.

Раздел 6. Химическая кинетика

6.1 Основные понятия химической кинетики

Химическая кинетика - раздел физической химии, изучающий механизм химических реакций и влияние различных факторов на скорость реакции.

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Скорость может быть найдена не только по убыли концентрации одного из реагирующих веществ, но по увеличению концентрации продукта реакции.

Истинная скорость реакции в данный момент времени выражается производной от концентрации по времени:

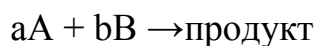
$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$

Производная берется со знаком «минус», если c - концентрация исходного вещества и со знаком «плюс», если c – концентрация продукта реакции.

Скорость химической реакции зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора или ингибитора.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации определяется законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорционально произведению концентраций реагирующих веществ.

Для реакции типа:



закон действия масс будет выглядеть следующим образом:

$$v = k C_A^a C_B^b$$

где k – фактор пропорциональности, называемый константой скорости реакции. Она постоянна для данной химической реакции, зависит от химической природы реагирующих веществ, температуры и катализатора, но не зависит от концентрации реагирующих веществ. Константа скорости реакции – величина, равная скорости реакции в условиях, когда произведение концентраций равно 1.

Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на 10° скорость реакции возрастает примерно в 2-4 раза.

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость химической реакции, а следовательно и константа скорости ее при повышении температуры, получило название температурного коэффициента скорости реакции γ .

Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременным взаимодействием между которыми осуществляется акт

химического превращения. По этому признаку различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные, и тримолекулярные.

6.2 Частные порядки реакции и порядок реакции. Кинетическая классификация необратимых гомогенных реакций. Экспериментальные методы определения порядка реакции.

Порядок реакции определяется по более формальному признаку, чем ее молекулярность - по виду уравнения, выражающего зависимость скорости от концентраций реагирующих веществ

$$V_1 = K_1 C_1^{n_1} C_2^{n_2}$$

где n_1 и n_2 -частные порядки соответственно по веществу A_1 и A_2 .

Сумма показателей (n_1+n_2) в кинетическом уравнении определяет порядок реакции n в целом. Значения n_1 и n_2 совпадают со стехиометрическими коэффициентами, если реакция протекает в одну стадию.

Реакции могут быть нулевого, первого, второго, третьего порядков. Возможен дробный порядок.

Реакциями нулевого порядка называют процессы, в которых скорость процесса сохраняется постоянной во времени (не зависит от концентрации исходного вещества). Это встречается в некоторых гетерогенных системах, если:

- концентрация реагента автоматически поддерживается постоянной (например, в насыщенном растворе, находящемся в контакте с избытком нерастворенного вещества);
- реакция протекает не совсем обычным путем (фотохимические или каталитические реакции) и скорость реакции определяется не концентрацией реагирующего вещества (оно мало меняется в ходе процесса), а некоторыми другими ограничивающими факторами (количеством поглощенного света или количеством катализатора).

Дробный порядок свидетельствует о сложном (ступенчатом) механизме протекания реакции.

Время полупревращения $t_{1/2}$ (период полураспада) - промежуток времени, в течение которого реагирует половина взятого количества вещества.

Реакции различных порядков описываются различными уравнениями.

Реакция нулевого порядка. Линейная зависимость концентрации от времени наблюдается в координатах ($c - t$). Константа равновесия выражается уравнением

$$k = \frac{c_0}{2\tau_{1/2}}$$

Зависимость скорости от времени выражается линейным уравнением:

$$c = c_0 - kt$$

Реакция первого порядка. Линейная зависимость наблюдается в координатах $(\ln c - t)$. Константа равновесия выражается уравнением

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$$

Зависимость скорости от времени выражается линейным уравнением:

$$\ln c = \ln c_0 - kt$$

Реакция второго порядка. Линейная зависимость наблюдается в координатах $(1/c - t)$. Константа равновесия выражается уравнением:

$$k = \frac{1}{c_0 \tau_{1/2}}$$

Зависимость скорости от времени выражается линейным уравнением:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$$

Реакция третьего порядка. Линейная зависимость наблюдается в координатах $(1/c^2 - t)$. Константа равновесия выражается уравнением

$$k = \frac{3}{2c_0^2 \tau_{1/2}}$$

Зависимость скорости от времени выражается линейным уравнением:

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2kt$$

Определение порядка реакции

Порядок реакции определяется зависимостью скорости реакции от концентрации каждого из исходных веществ в условиях постоянства температуры и может быть установлен экспериментально.

Порядок реакции определяют, используя опытные данные об изменении концентрации реагирующих веществ со временем. Если в реакции принимает участие несколько веществ, необходимо определить частные порядки по отношению к каждому из этих веществ. Для этой цели обычно используют метод избытка, называемый методом изолирования Оствальда.

Метод изолирования Оствальда

По методу Оствальда для определения порядка реакции в целом, сначала устанавливают порядок по каждому веществу, вступающему в реакцию. Реакцию проводят так, чтобы изменялась концентрация только одного вещества, например, А. Это достигается при большом избытке всех остальных веществ. Аналогично устанавливают порядок реакций по другим веществам, находят порядок реакции (суммарный), и составляют ее кинетическое уравнение.

Метод подбора кинетического уравнения

Экспериментальные данные зависимости концентрации реагирующего вещества от времени подставляют в различные кинетические уравнения. Если рассчитанные значения константы скорости, например, по уравнению второго порядка, сохраняются постоянными (в пределах погрешности опыта), то порядок исследуемой реакции будет вторым.

Графический метод

Порядок реакции удобно определять графическим методом. Ниже приведены дифференциальные уравнения скоростей реакций различных порядков и их решения:

Порядок реакции	Уравнение скорости реакции (кинетическое уравнение)	Решение уравнения
1	$-dc/dt = Kc$	$\ln C = \ln C_0 - Kt$
2	$-dc/dt = Kc^2$	$1/C = 1/C_0 + Kt$
3	$-dc/dt = Kc^3$	$1/C^2 = 1/C_0^2 + 2Kt$

Отложив на оси абсцисс время t , а на оси ординат $\ln C$, $1/C$, $1/C^2$, для изучаемой реакции получают три линии. Та из них, которая соответствует порядку данной реакции, будет прямой. Например, если реакция имеет второй порядок, то $1/C$, представляемая как функция от t , будет прямой, а функция $\ln C$ и $1/C^2$ от t окажутся кривыми.

Метод Вант Гоффа

В этом методе используется форма кинетического уравнения:

$$V = Kc^n$$

Логарифмируя это уравнение при условии малой степени превращения, получаем:

$$\lg V = \lg K + n \lg C_0$$

Из уравнения следует, что между $\lg V$ и $\lg C_0$ имеется линейная зависимость, причем тангенс угла наклона равен порядку реакции n .

Порядок реакции n может быть рассчитан на основании данных двух кинетических опытов с начальными концентрациями реагирующих веществ C_{01} и C_{02} по уравнению:

$$n = \frac{\lg V_1 - \lg V_2}{\lg C_1 - \lg C_2}$$

6.3 Уравнение Аррениуса. Энергия активации элементарной реакции. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант – Гоффа.

Зависимость изменения константы равновесия при изменении температуры можно рассчитать следующим образом:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Энергия активации (E) - избыток энергии, по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которым должны обладать молекулы, чтобы они могли вступить в реакцию.

Влияние температуры на константу скорости реакции.

При повышении температуры скорость химических реакций увеличивается, и это увеличение весьма значительно.

Правило Вант Гоффа:

Константа скорости реакции увеличивается для большинства реакций в 2-4 раза при изменении температуры на каждые 10 градусов.

$$\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Если принять температурный коэффициент постоянным и равным 2, то это означает, что при нагревании на 50 градусов скорость реакции увеличивается в 32 (25) раза.

Приведенная оценка зависимости скорости химической реакции от температуры носит весьма приближенный характер и имеет малую практическую ценность.

Более обоснованная зависимость константы скорости одностадийной необратимой реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$K = B e^{-E/RT}$$

где B - постоянная; E - энергия активации, R- газовая постоянная, T- температура.

В логарифмической форме уравнение Аррениуса имеет вид:

$$\lg K = \lg B - (E / 2,3RT)$$

В реакциях, протекающих с конечной скоростью, число столкновений между молекулами, приводящих к химическому взаимодействию (число эффективных столкновений), составляет лишь некоторую часть общего числа столкновений. Эффективными оказываются лишь столкновения между такими молекулами, которые в момент столкновения обладают некоторым

избытком внутренней энергии по сравнению со средней величиной. Только активные молекулы могут вступать в соответствующее химическое взаимодействие.

Энергия активации - избыток энергии, по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которым должны обладать молекулы, чтобы они могли вступить в реакцию.

Избыточная энергия может быть в молекуле в различных формах; это может быть:

- 1) повышенная энергия поступательного или вращательного движения;
- 2) повышенная энергия взаимного колебания атомов или атомных групп, составляющих молекулу;
- 3) повышенная энергия электронов и т.д.

Для различных реакций не все формы этой энергии равноценны.

6.4 . Активные молекулы. Теория активных соударений.

Одной из первых теорий, объясняющей механизм химических реакций была теория активных столкновений. Эта теория считала, что химическая реакция является результатом столкновения взаимодействующих частиц. Шведский физико-химик Сванте Аррениус предположил, что взаимодействуют лишь частицы, обладающие избыточной энергией.

Аррениус вывел закономерность, по которой скорость химической реакции зависит от температуры в виде следующего уравнения:

$$W = A \exp[-E/(RT)],$$

где A - множитель, отражающий количество соударений реагентов (активных столкновений), которое приводит к химической реакции между ними.

В реакцию вступают не все частицы системы, а лишь те, которые обладают некоторой избыточной энергией, по сравнению со средней энергией остальных частиц. В противном случае все реакции протекали бы со взрывом. Аррениус назвал эту избыточную энергию - энергией активации.

Максвелл (в 1859 году) и Больцман (в 1869-71) открыли одну из важнейших закономерностей молекулярной физики и физики вообще, связав энергию молекулы с температурой:

$$N_E = N_0 \exp[-E/(RT)],$$

Где N_E - доля молекул с энергией E , N_0 - общее количество молекул в изучаемой системе, T - температура, R - универсальная газовая постоянная.

Закон Максвелла-Больцмана показывает распределение молекул по энергиям их движения в идеальном газе. Он был выведен теоретически и подтвержден большим количеством экспериментов.

Таким образом, экспериментально найденная зависимость скорости реакции от температуры была подтверждена законом распределения молекул по энергиям. Это удивительное совпадение и логическое объяснение одного итога же явления двумя независимыми науками выдвинуло теорию активных столкновений в ранг классических научных теорий.

Основа теории активных столкновений:

Для того чтобы произошла химическая реакция, молекулы реагентов должны:

- 1) столкнуться;
- 2) обладать достаточной энергией - энергией активации;
- 3) иметь благоприятную ориентацию для скорейшего взаимодействия друг с другом.

Энергии активации по ТАС должна по своему значению быть близкой к энергии связи в молекуле, которая разрушается в ходе химической реакции. Так и получилось в первых кинетических экспериментах, образцом здесь стала реакция взаимодействия газообразных йода и водорода. Однако во многих других газофазных реакциях этого не наблюдалось.

Стали учитывать не только поступательную, но и вращательную, а также колебательную составляющую энергии молекулы. Но в большинстве случаев и здесь результаты расчета и эксперимента серьезно расходились.

Таким образом, теория активных столкновений установила связь между скоростью химической реакции, размером молекул, энергией их поступательного движения, частотой столкновений, но не объясняет, почему энергия молекулы, необходимая для вступления в реакцию (энергия активации), обычно намного меньше энергии химической связи, которую нужно разорвать, для того чтобы реакция произошла.

6.5 Теория активированного комплекса (переходного состояния).

В попытках устранить недостатки теории активных столкновений ученые предложили новую теорию химической кинетики. Это сделали практически одновременно в 1935 году, более чем через полвека после открытий Аррениуса, Г.Эйринг (США) с одной стороны, а также М.Поляни и М.Г.Эванс (Великобритания) - с другой. Они предположили, что химическая реакция между началом и завершением претерпевает некое «переходное состояние», как его назвали Эванс и Поляни, при котором образуется неустойчивый «активированный комплекс» (термин Эйринга). Энергия активации как раз и требуется для достижения этого состояния, при котором вероятность успешного завершения реакции весьма велика. Поэтому энергия активации и может быть меньшей, чем энергия разрыва исходных химических связей.

Теория переходного состояния (активированного комплекса)

Суть теории переходного состояния (активированного комплекса):

- 1) частицы реагентов при взаимодействии теряют свою кинетическую энергию, которая превращается в потенциальную, и для того чтобы реакция свершилась, необходимо преодолеть некий барьер потенциальной энергии;
- 2) разница между потенциальной энергией частиц и упомянутым энергетическим барьером и есть энергия активации;
- 3) переходное состояние находится в равновесии с реагентами;

4) в тех реакциях, где энергия активации существенно ниже энергии разрыва химических связей, процессы образования новых связей и разрушения старых связей могут полностью или частично совпадать по времени.

Время существования активированного комплекса равно периоду колебания одной молекулы (10^{-13} с), поэтому он не может быть обнаружен экспериментально и, соответственно, его нельзя выделить и изучить. Следовательно, доказать истинность теории переходного состояния можно только с помощью расчетов. И для этой цели ученые задействовали самую передовую на тот момент методику, которая тогда переживала бурный расцвет - квантовую химию. Выделилось даже целое направление в квантовой химии по расчетам энергии переходного состояния.

Переходное состояние - состояние системы, при котором уравновешены разрушение и создание связи. В переходном состоянии система находится в течение небольшого (10^{-15} с) времени. Энергия, которую необходимо затратить, чтобы привести систему в переходное состояние, называется энергией активации. В многоступенчатых реакциях, которые включают в себя несколько переходных состояний, энергия активации соответствует наибольшему значению энергии. После преодоления переходного состояния молекулы вновь разлетаются с разрушением старых связей и образованием новых или с преобразованием исходных связей. Оба варианта возможны, так как происходят с высвобождением энергии. Существуют вещества, способные уменьшить энергию активации для данной реакции.

Активные молекулы A_2 и B_2 при столкновении объединяются в промежуточный активный комплекс $A_2...B_2$ с ослаблением, а затем и разрывом связей А-А и В-В и упрочнением связей А-В.



Путь реакции через образование активного (активированного) комплекса энергетически более выгоден, чем путь через полный разрыв связей в исходных молекулах. Через образование промежуточных активных комплексов происходит подавляющее большинство реакций. Положения теории активного комплекса разработаны Г. Эйрингом и М. Поляни в 30 годах XX в.

Энергия активации представляет собой избыток кинетической энергии частиц относительно средней энергии, необходимой для химического превращения сталкивающихся частиц. Реакции характеризуются различными величинами энергии активации (E_a). В большинстве случаев энергия активации химических реакций между нейтральными молекулами составляет от 80 до 240 кДж/моль. Для биохимических процессов значения E_a зачастую ниже - до 20 кДж/моль. Это объясняется тем, что абсолютное большинство

биохимических процессов протекает через стадию фермент-субстратных комплексов. Энергетические барьеры ограничивают протекание реакции. Благодаря этому в принципе возможные реакции (при $G < 0$) практически всегда не протекают или замедляются. Реакции с энергией активации выше 120 кДж/моль настолько медленны, что их протекание трудно заметить.

Для осуществления реакции молекулы при столкновении должны быть определенным образом ориентированы и обладать достаточной энергией. Вероятность надлежащей ориентации при столкновении характеризуют с помощью энтропии активации ΔS_a .

6.6 Кинетика диффузионных процессов. Законы Фика. Основные механизмы диффузии в твердых телах.

Многие процессы, протекающие в металлах или сплавах, особенно при повышенных температурах, связаны с диффузией или самодиффузией.

Диффузия – взаимное смешение двух компонентов в газообразной, твердой или жидкой фазе, вызванное тепловым движением их атомов или молекул и протекающее самопроизвольно с уменьшением свободной энергии системы.

Диффузия – перенос разнородных атомов, который сопровождается изменением концентрации компонентов в отдельных зонах сплава.

Самодиффузия – переход атома металла из узла кристаллической решетки в соседний узел или междоузлие под действием теплового возбуждения.

Если в одной фазе А имеет место неравномерность распределения другого компонента В, то в соответствии с требованиями термодинамики должен идти процесс выравнивания концентраций компонента В, т.е. должна идти диффузия. При этом уменьшается свободная энергия системы. Такие случаи тривиальны. Но необходимо отметить, что при особых условиях, если выравнивание связано с увеличением свободной энергии, то будет иметь место диффузия в обратном направлении, т.е. «диффузия в гору».

Диффузия реализуется за счет теплового движения молекул.

Основной механизм теплового движения молекул в газах – свободный пробег до столкновения с другой молекулой. В жидкостях – броуновское движение. Но в твердых телах этого, вроде бы и не должно происходить. Так как в данном случае механизм теплового движения – это малые колебания атомов возле положения равновесия. Значит процесс диффузии в твердых телах более сложен.

Механизмы диффузии – это пути перемещения атомов во время диффузии.

Атомная модель диффузии была предложена в 1905 году Эйнштейном применительно к броуновскому движению. В жидкостях, а потом эта теория была развита применительно к движению атомов в металлических кристаллах. Согласно теории диффузии – это результат случайных скачков (блужданий) частиц. Причем такие скачки происходят и в отсутствие градиента

концентрации. «Случайность» означает отсутствие корреляции во времени. Иначе говоря, очередной скачок атома совершенно не зависит от того, каким был предыдущий скачок, и от того, как движутся другие атомы.

Модель случайных блужданий не отвечает на вопрос о том, как происходит элементарный акт перемещения атома в кристалле. Если основной вид теплового движения атомов – это колебания с амплитудой, много меньшей межатомного расстояния.

В разное время были предложены различные механизмы диффузии (внутри элементарных ячеек):

1. **простой обменный механизм** – два атома меняются местами
2. **циклический обменный механизм** – сразу несколько атомов обмениваются местами, например, 4 –х или 6-и членные кольца.
3. **вакансионный механизм** – атом обменивается местами с пустым узлом (вакансией).
4. **примесный междоузельный механизм** (атом примеси движется по междоузлиям).
5. **краудинный механизм** – подобно распространению волны – каждый атом смещается на малую величину, а возмущение распространяется быстро. Указанный заданный ряд образуется в результате наличия в ряду лишнего атома.

Все это касается диффузии внутри элементарных ячеек.

Существует также диффузия вне элементарных ячеек, так называемая диффузия по протяженным дефектам.

1. смещение атома из поверхностного узла на поверхность и диффузия по поверхности – **поверхностная однофазная диффузия**.
2. диффузия по границам многих зерен, в том числе в случае двух сосуществующих фаз - **межфазная диффузия**.
3. диффузия по внутренним (закрытым) порам, трещинам – **внутрифазная поверхностная диффузия**.

В процессах этой группы диффузия на поверхности может сопровождаться последующей диффузией внутри элементарных ячеек.

Уравнения диффузии Фика

Эти уравнения были приведены Фиком как эмпирические, т.е. обобщающие опыт.

1 закон Фика. Масса вещества dm , переносимого путем диффузии в направлении некоторой оси x через перпендикулярную площадку за время dt , пропорциональна площади этой площадки S , времени dt и градиенту концентрации dc/dt вдоль этого направления.

$$dm = -D S dt (dc/dt)$$

D – коэффициент диффузии.

Тогда скорость диффузии:

$$dm/dt = -D S (dc/dt)$$

2 закон Фика. Определяет зависимость концентрации от времени для фиксированного сечения.

$$(dc/dt) = D (d^2c/dx^2)$$

Коэффициент диффузии **D** показывает, какое количество вещества перемещается вследствие диффузии в единицу времени через единицу площади диффузионного слоя при градиенте концентрации =1.

Коэффициент диффузии – важная величина, определяющая диффузионные процессы (его называют диффузионной подвижностью).

Существует 3 основных типа коэффициента диффузии, которые соответствуют 3 типам диффузионного перемешивания.

1 тип - радиоактивный изотоп вещества нанесен в виде тонкого слоя на поверхность образца, изготовленного из того же, но стабильного вещества. Радиоактивный изотоп проникает внутрь (радиоактивные атомы перемешиваются с такими же нерадиоактивными) – это самодиффузия и коэффициент самодиффузии.

2 тип – атомы одного сорта (например никеля) нанесены в виде тонкого слоя на поверхность образца, состоящего из атомов другого сорта, например меди. Атомы никеля будут проникать вглубь медного образца - это гетеродиффузия (коэффициент гетеродиффузия).

3 тип – два массивных образца, состоящие из атомов разных сортов (никеля и меди) плотно прижаты друг к другу. С течением времени атомы никеля будут проникать в медь, а атомы меди в никель – это взаимная диффузия (коэффициент взаимной диффузии).

Зависимость коэффициента диффузии от температуры.

Коэффициент диффузии в описании поведения твердых тел играет роль константы скорости реакции обычных химических процессов.

Температурная зависимость коэффициента диффузии подчиняется закону Аррениуса (экспоненциальная)

$$D = D_0 e^{-E_a/RT}$$

D_0 – предэкспоненциальный множитель, найденный экспериментально.
 E_a – энергия активации диффузии.

Зависимость коэффициента диффузии от концентрации.

Коэффициент диффузии зависит от ряда факторов, основные из которых – природа вещества, температура и концентрация диффундирующего агента в диффузионной среде.

При очень малых концентрациях вещества коэффициент диффузии практически не зависит от концентрации.

С повышением концентрации растет энергия активации диффузия и следовательно по экспоненциальной зависимости уменьшается коэффициент диффузии.

6.7 Твердофазовые химические реакции

Современная технология тесно связана с созданием новых твердых конструкционных материалов. Успехи в технике немислимы без широкого применения твердых конструкционных материалов со специальными магнитными, электрическими, механическими и оптическими свойствами.

Потребность в твердых материалах с уникальной комбинацией свойств стимулировала в последние годы интерес к твердофазовым реакциям, которые являются основой для получения таких материалов.

Конечной целью является не просто получение нового химического соединения, а создание на его основе материала с определенным комплексом структурно-чувствительных свойств.

Начало исследованию твердофазных реакций было положено свыше сто лет назад Аносовым, Бекетовым, Черновым, которые изучали металлические и силикатные системы. Дело в том, что указанные реакции в течение долгого времени оставались обойденными наукой: известно, что до начала 19 столетия было широко распространено убеждение, что твердые тела между собой не реагируют. Изучение реакций в твердой фазе было начато много позднее, чем реакций в газах и жидкостях. В связи с этим, сведения о реакциях в твердых телах составляли как бы самостоятельную область химии, развивавшуюся в известной мере обособленно от других ее областей. Вторая причина, приведшая к объединению этих реакций в общую большую группу, заключается в их специфическом характере, во многом отличном от характера реакций в газах и жидкостях. Химическая сторона вопроса здесь не так важна, как физическая. При взаимодействии кристаллических тел химическому взаимодействию неизбежно сопутствуют (а часто и предшествуют) разнообразные физические и физико-химические процессы, без понимания сущности и изучения закономерностей которых невозможно не только сознательно управлять реакцией, но иногда даже представить себе ее протекание. С этим связана огромная роль физики и физической химии, особенно строения твердых тел, в изучении реакций между ними.

Уже давно известно, что идеальных твердых тел практически не существует. Однако, если отличие реальных жидкостей и газов от идеальных с давних времен широко используется техникой для самых разнообразных целей, то систематическим изучением отклонений реальных кристаллических тел от идеальных и в особенности искусственным созданием дефектов кристаллической решетки целью их практического использования исследователи занялись намного позднее. Следует добавить, что дефекты кристаллической решетки отличаются большим разнообразием, а связанные с

ними характеристики твердого тела – подчас большой сложностью, поэтому еще есть много неразрешенных проблем теоретического и практического характера.

Едва ли не самой важной можно считать научное раскрытие сущности и механизма комплекса явлений, протекающих при, указанного рода реакциях, и разработку методов сознательного управления этими процессами. Конечной целью здесь должно являться строгое регулирование, как скорости протекания таких процессов, так и свойств получаемых продуктов. Для разрешения этой проблемы необходимо, естественно, ясно представлять себе все условия протекания реакций в твердых телах.

В настоящее время твердофазовые реакции широко исследуются у нас и за рубежом. Стали традиционными международные симпозиумы по изучению реакций в твердых телах, совещания по кинетике реакций и по химии твердого тела. Достаточно указать, что к числу твердофазовых реакций относится восстановление железных руд в производстве чугуна, получение огнеупорных материалов и керамических изделий (особенно для интенсификации процессов высокотемпературного спекания), взаимодействия оксидов, металлов с углеродом, ферритов, титанитов и других соединений и т.д.

Твердофазные соединения можно получать с помощью многих методов. Выбор наиболее подходящего метода в значительной степени определяется конечными целями, стоящими перед исследователем.

Кристаллические твердые тела могут быть получены в виде:

- монокристаллов максимальной возможной чистоты и минимальной дефектности;
- монокристаллов с дефектной структурой, созданной путем целенаправленного введения определенных примесей;
- порошков, состоящих из большого числа маленьких кристалликов;
- поликристаллических изделий (таблеток, цилиндров), состоящих также из кристалликов с различной ориентацией, но плотно и прочно связанных между собой;
- тонких пленок.

Кроме этого, важный класс твердофазных материалов составляют некристаллические (аморфные или стеклообразные) материалы, из которых также могут быть приготовлены как объемные изделия, так и тонкие пленки.

Понятие о твердофазовых реакциях. Элементарные процессы.

Твердофазовые реакции протекают очень медленно и никогда практически не доходят до конца. Химическое взаимодействие в смеси кристаллических реагентов обладает некоторыми существенными особенностями: оно протекает на поверхности раздела сосуществующих фаз, т.е. имеет гетерогенный характер. Как всякое топохимическое взаимодействие, оно зависит от пространственного расположения масс регулирующих компонентов и связано с возникновением фаз нового химического состава. Взаимодействие состоит из ряда элементарных процессов. Для выяснения характера и последовательности этих процессов

Хюттиг провел детальное исследование взаимодействий в смесях порошкообразных оксидов различных металлов при постепенном повышении температуры. Он наблюдал изменение состава и свойств смесей по рентгенограммам, по каталитическому действию смеси на некоторые реакции, ее магнитной восприимчивости, флюоресценции.

На основании проведенного исследования Хюттиг заключил, что процесс взаимодействия реагентов в смеси можно разделить на 6 периодов:

- покрывания;
- активирования вследствие образования «квазимолекул» и молекулярных поверхностных пленок;
- дезактивации молекулярных поверхностных пленок;
- активирования вследствие внутренней (объемной) диффузии;
- образования кристаллического продукта реакции;
- исправления дефектов кристаллической решетки образовавшегося соединения.

Многочисленными исследованиями, проведенными после работ Хюттига, установлено, что процесс физико-химического превращения твердой смеси, протекающий не только в условиях постепенного ее нагревания, но и при постоянной достаточно высокой температуре, является обычно довольно сложным. Он может включать в себя следующие «элементарные» процессы или стадии:

- возникновение дефектов, разрыхление кристаллических решеток
- перестройка вследствие полиморфных превращений
- образование и распад твердых растворов
- диффузия (внешняя, внутренняя, поверхностная)
- спекание, отдых, рекристаллизация
- плавление, растворение компонентов системы в расплаве
- кристаллизация из жидкой фазы
- возгонка
- диссоциация
- собственно химическое взаимодействие.

Под твердофазовой в строгом смысле этого слова понимают реакцию, осуществляющуюся за счет непосредственного взаимодействия между зернами кристаллических реагентов (т.е. протекающую в твердых фазах) без какого-либо участия жидких или газовых фаз. Практически многие процессы химического превращения кристаллических смесей в условиях, интересующих технику, протекают при участии газов и жидкостей. При нагревании кристаллических смесей процессы подобного рода могут также сопровождать строго твердофазовые реакции, протекая вместе с ними или после них. Обнаружение малых количеств жидкой и газовой фаз и их роли в рассматриваемых реакциях представляют иногда при этом существенные трудности.

Реакция между двумя кристаллическими веществами может вообще протекать как за счет непосредственного их взаимодействия в отсутствии

жидкой и газовой фаз, так и при участии последних. При этом возможно одновременное участие в процессе веществ, находящихся в 1, 2 или 3 агрегатных состояниях.

Для понимания истинного механизма рассматриваемых реакций следует оценить роль всех факторов в этих реакциях на основании детального анализа.

В связи с гетерогенным характером этих реакций важнейшей величиной, определяющей в числе других величин их скорость и соответственно выход продукта, является площадь поверхности взаимодействия между реагентами.

В связи с этим надо отметить, что площадь непосредственного соприкосновения между зёрнами свободно насыпанного порошка измеряется миллионными, чаще десятимиллионными долями их полной поверхности.

Систематическое исследование механизма реакций в твердых телах было начато примерно 70 лет назад работами Хедвала, Таммана и их сотрудников. Они пользовались методом снятия кривых нагревания исходных смесей и конечных продуктов. На основании своих исследований Тамман и Хедвал сформулировали ряд принципиальных заключений о механизме и специфических закономерностях реакций в кристаллических смесях.

Эти заключения могут быть сведены к следующему:

1. Реакции, возникающие в смесях кристаллических тел при их нагревании протекают за счет непосредственного взаимодействия между зёрнами этих тел. Сколько-нибудь существенная роль жидких и газообразных веществ в этих реакциях исключается.

2. Реакция между твердыми веществами идет с выделением тепла. Иначе говоря, между твердыми веществами возможны лишь экзотермические взаимодействия.

3. Достижение равновесия в системах, не содержащих твердых растворов, практически невозможно. В отсутствие твердых растворов состояние равновесия при протекании таких реакций может наступить лишь при определенных значениях температуры процесса и условии, что теплота реакции весьма мала, а суммы теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции значительно различаются между собой (вероятность чего весьма мала).

4. Температура начала реакции соответствует температуре интенсивного обмена местами элементов кристаллических решеток реагирующих веществ и температуре начала их спекания (совпадает с этой температурой). Температура начала реакции между оксидом и солью определяется подвижностью элементов кристаллической решетки оксида.

5. В случае полиморфного превращения одного из компонентов смеси при относительно низкой температуре (ниже температуры реакции в отсутствие такого превращения) химическая реакция начинается и интенсивно протекает в точке этого полиморфного превращения.

При нагревании кристаллических тел жидкость может появляться в результате их плавления и газ – главным образом в результате их возгонки и диссоциации. Эти явления не играют сколько-нибудь существенной роли в

строغو твердофазовых реакциях, осуществляемых за счет непосредственного взаимодействия между кристаллическими телами.

По Тамману и Хедвалу, доказательствами решающей роли непосредственного взаимодействия между двумя твердыми фазами в механизме химического превращения твердых смесей служат:

наличие взаимодействия между сухими реагентами;

наличие реакции при температурах, более низких, чем температуры плавления исходных реагентов и возможных образований в системе эвтектик;

невозможность самопроизвольного разогрева (и обусловленного им плавления) реагентов за счет теплоты реакции до начала последней;

наличие реакции при таких температурах, когда образование газа в результате разложения или возгонки любого реагента почти незаметно или протекает с ничтожной скоростью;

ничтожность, а ряде случаев отсутствие влияния давления газа над твердой смесью на скорость ее превращения;

возможность описания скорости реакции в смесях кристаллических тел уравнением диффузионной кинетики, выведенном Яндером на основании представления о строго твердофазовом протекании этих реакций.

Изложенные выше положения в свое время сыграли большую положительную роль в изучении реакций между твердыми веществами и послужили серьезной базой для дальнейшего исследования.

Одним из важнейших процессов, протекающих при нагревании смеси твердых веществ, является спекание. Оно может сказаться как на скорости реакций между твердыми веществами, так и на свойствах получаемых из них продуктов. Поэтому у в работах по химии твердых тел процессу спекания уделяется значительное внимание.

Имеется по меньшей мере 10 теорий спекания (Френкеля, Ивенсена, Джонса, Кингери, Куколева, Гегузина и т.д.) Это является следствием сложности и недостаточной изученности рассматриваемого процесса. Однако ряд работ, опубликованных по спеканию, позволяют с достаточной определенностью сформулировать некоторые основные положения. Эти положения могут быть объяснены с общих позиций и с помощью обобщающих методов термодинамики.

Внешним признаком процесса спекания кристаллического пористого, в частности дисперсного, тела служит уменьшение его внешних размеров (т.е. так называемая усадка) при нагревании и соответственно уменьшение пористости и увеличение кажущейся плотности.

Спекание порошка начинается обычно со сваривания зерен в местах контакта. Сущность явления спекания заключается в самопроизвольном заполнении веществом (в результате повышения подвижности элементов его решетки при достаточно высоких температурах) свободного пространства внутри зерен и между ними. При этом изменяется площадь полной поверхности зерен и поверхности контакта между ими: первая из них уменьшается, а вторая – увеличивается.

В процессе спекания происходит также рост количества неравновесных зерен, уменьшение дефектов их решетки («отдых») и снятие имеющихся напряжений в контактных участках материала. Все это сказывается на механических, теплофизических свойствах порошкообразных тел, а также на площади сечения диффузионных потоков, значении коэффициентов диффузии и ее скорости.

В промышленной и исследовательской практике различают собственно спекание или спекание в твердой фазе, протекающее в отсутствие жидкости, и так называемое жидкостное спекание. Характер и закономерности этих процессов различны.

Необходимо различать также спекание спрессованных порошков, обладающих относительно большой начальной поверхностью контакта и малой пористостью, и неспрессованных, свободно насыпанных порошков, в которых среднее расстояние между зернами имеет величину порядка размера зерна и пористость которых достигает иногда 90 % и более.

Движущей силой спекания является стремление к уменьшению термодинамического потенциала системы, тенденция к сокращению величины поверхности. Благодаря уменьшению суммарной поверхности зерен в процессе спекания снижается энергия системы. Так как внутренние поры кристалла образуют его внутреннюю поверхность. То процесс их зарастания также уменьшает термодинамический потенциал системы. Удельная поверхность поры пропорциональна квадрату ее радиуса, поэтому при наличии в теле пор разного размера движущая сила процесса зарастания мелких пор больше, чем крупных. В соответствии с этим мелкие поры зарастают быстрее, если только разница в сопротивлении процессу уменьшения пор разного размера (за счет, например, различного возрастания давления газа в них) не меняет картины. При этом возможно уменьшение объема мелких пор и их количества за счет увеличения объема крупных пор, поскольку это тоже приводит к уменьшению термодинамического потенциала.

Начало разработки количественной теории спекания твердофазового спекания было заложено в работах Френкеля. По Френкелю, спекание кристаллических тел осуществляется за счет их вязкого течения, аналогичного наблюдаемому в жидкостях, механизм этого течения является диффузионным и может быть сведен к направленному перемещению вакансий. С точки зрения Френкеля, процесс спекания может быть разделен во времени на 2 этапа:

Слияние частиц, приводящее к исчезновению открытых пор (полостей) и образованию разобщенных замкнутых пор той или иной формы (в простейшем приближении – сферической).

Сокращение объема замкнутых пор под действием сил поверхностного натяжения.

Начинается спекание порошка обычно со сваривания зерен в местах контакта. На начальной стадии происходит взаимное припекание зерен, сопровождающееся увеличением площади контакта между ними и

сближением их центров. Отдельные зерна сохраняют свою структурную индивидуальность, т.е. сохраняется граница между ними.

Пористое тело можно рассматривать как совокупность двух перемешанных фаз – фазы вещества и фазы «пустоты», когда границы между зернами ужу исчезли, но замкнутые поры еще не сформировались. Далее в спекающемся теле появляются замкнутые поры и уплотнение тела является следствием уменьшения числа и общего объема изолированных друг от друга пор.

Первый этап процесса протекает с постоянной скоростью, зависящей лишь от поверхностного натяжения и вязкости среды, окружающей пору.

Во втором этапе скорость процесса непрерывно падает вследствие тормозящего действия газа, заключенного в порах.

Когда давление в порах, непрерывно возрастающее вследствие уменьшения их объема, оказывается равным капиллярному давлению, то процесс прекращается.

По Френкелю, в действительности, второй этап процесса может быть весьма непродолжительным, и приводить к почти полному исчезновению пор.

Теория Френкеля, сыгравшая большую роль в развитии теории спекания, носит все-таки общий характер и оставляет в стороне следующие нюансы протекания этого процесса в реальных порошкообразных телах:

значительное разнообразие в их гранулометрическом составе

наличие в них пор разных размеров и форм и возможность неодинакового поведения разных пор

различие в вязком течении кристаллических и жидких тел.

Как показали дальнейшие исследования, влияние этих факторов на процесс спекания весьма существенно (например, спекание порошкообразных тел различного гранулометрического состава протекает по-разному и т.д.).

На основании работ Пинеса и других ученых процесс спекания реального порошкообразного тела осуществляется за счет объемной и за счет поверхностной диффузии. Если жидкая фаза отсутствует, то механизм спекания сводится в основном, к перераспределению вещества в теле путем направленной самодиффузии.

Равновесная концентрация вакансий в разных точках объема пористого тела или сплошного однородного тела неправильной формы, поверхность которого не отвечает минимуму свободной энергии, не может быть одинаковой.

Неизбежен градиент концентраций вакансий в теле, в результате которого устанавливается их диффузионный поток от внутренних пор к внешней поверхности тела; через внешнюю поверхность вакансии удаляются из тела. С этой точки зрения спекание представляет собой удаление пор из тела путем самодиффузии. При наличии в теле замкнутых пор разного размера их зарастание является неравномерным и зависит от многих факторов, действующих иногда в противоположных направлениях и неодинаково на различные поры и на разных этапах спекания.

Экспериментальные данные по кинетике спекания при постоянной температуре показывают, что в действительности степень усадки тела в этом процессе пропорциональна квадратному корню из времени. Это связано, по мнению Пинеса, с изменением коэффициента самодиффузии в результате процесса «отдыха» (снятия искажений), протекающего одновременно со спеканием.

При осуществлении реакций в кристаллических смесях в промышленной и исследовательской практике часто имеют дело с жидкостным спеканием, протекающим в присутствии или при участии жидкой фазы. Этот процесс может включать в себя в качестве важных стадий, наряду с описанными ранее явлениями, характерными для спекания в твердой фазе, также явления растворения кристаллов в жидкой фазе и кристаллизации ее.

Так как процессы растворения и кристаллизации являются диффузионными, то понимание характера и закономерностей жидкостного спекания и сознательный выбор условий его протекания требуют анализа диффузионной стороны этого процесса.

Растворимость твердых частиц разных размеров различна. Крупные кристаллы, перемещенные в жидкую фазу, могут расти за счет растворения в ней более мелких кристаллов, что приводит к уменьшению термодинамического потенциала системы. Это уменьшение особенно существенно в тех случаях, когда мелкие кристаллы или кристаллические агрегаты получены измельчением и содержат в связи с этим значительно больше разного рода дефектов, чем крупные. Явление такой рекристаллизации или перекристаллизации может иметь большое значение в процессе жидкофазного спекания. За счет этого явления может происходить рост больших кристаллов или обрастание их мелкими кристалликами, которое иногда рассматривается как простое спекание при склеивающем действии жидкой фазы.

Спекание в присутствии жидкой фазы зависит от ее свойств и относительного количества.

При протекании другой стороны процесса рекристаллизации – выделения твердой фазы из расплава – решающим является строение расплава, наличие в нем групп, строение которых отвечает порядку в решетке кристаллизующейся фазы.

Рассмотрим коротко процесс рекристаллизации твердых тел. Он заключается, как известно, в образовании одних зерен за счет других и протекает особенно интенсивно в пластически деформированных телах.

Различают два вида или предельных случая рекристаллизации:

- собственно или первичную, или истинную, называемую также рекристаллизацией обработки
- собирательную или вторичную.

Первая из них развивается из определенных центров в пластически деформированных телах. При ее протекании на месте имевшихся зерен вырастают новые, иначе ориентированные. Этот процесс связан с выстраиванием дислокаций, в ряды или сетки, составляющие границы зерен.

Вторая не связана с предварительной деформацией тела, т.е. может протекать как с деформированной, так и с недеформированной решеткой. В этом случае процесс сводится к укрупнению зерен путем их перемещения их границ.

Существуют разные представления о движущей силе и физической сущности процесса рекристаллизации.

Движущей силой следует считать уменьшение термодинамического потенциала тела за счет либо уменьшения суммарной поверхности границ между зернами, либо снятия искажений и напряжений в решетках.

Часто говорят о характерной для вещества температуре рекристаллизации или начала рекристаллизации. Под этими названиями следует понимать температуру заметной скорости процесса (т.е. резкого, скачкообразного повышения этой скорости). При увеличении степени деформации, температура рекристаллизации снижается.

Условия и механизм образования зародышей могут быть различными, Поскольку движущей силой этого процесса является разность термодинамических потенциалов системы, легко представить себе, что предпочтительными местами зародышеобразования должны являться пункты возникновения «порядка в беспорядке», т.е. микрообъемы с неискаженной кристаллической решеткой в массе, обладающей дефектной структурой. Очевидно, что движущая сила тем больше, чем больше различия в степени упорядоченности решетки тела.

Принципиально новый подход к процессам первичной рекристаллизации основан на теории дислокаций, когда обнаружили, что границы между зернами состоят из ряда или сеток дислокаций. Тогда рекристаллизация может трактоваться как встраивание дислокаций, введенных в кристаллическую решетку при ее пластической деформации.

Движущей силой вторичной рекристаллизации является поверхностное натяжение границ зерен, в связи с чем процесс протекает как при наличии, так и при отсутствии деформации.

Сопоставляя на основе теоретического анализа возможные скорости рекристаллизации и спекания при одном и том же порядке величины зерна и пор, Пинес пришел к заключению, что первый из этих процессов должен протекать значительно быстрее, чем второй, в связи с чем, в поликристаллических телах с искаженной решеткой рекристаллизация практически предшествует спеканию, т.е. спекание осуществляется в рекристаллизованном теле.

РАЗДЕЛ 7. ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

7.1 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Любые гетерогенные процессы, например, разложение или образование твердого химического соединения, растворение твердых тел, газов и жидкостей, испарение, возгонка, проходят через поверхности раздела: твердое

тело-газ; твердое тело-жидкость; твердое тело- твердое тело; жидкость – жидкость; жидкость-пар.

До сих пор мы только упоминали о существовании поверхностей раздела между фазами, но никак не учитывали их вклад в термодинамические свойства системы. Состояние вещества у поверхности раздела соприкасающихся фаз отличается от его состояния внутри фаз вследствие различия молекулярных полей в разных фазах. Это различие вызывает особые поверхностные явления на границе раздела фаз. Частицы на поверхности обладают меньшим числом соседей, чем внутри фазы. Эти оборванные связи приводят к избыточной энергии частиц на поверхности. Эти процессы имеют важное значение в военной технике (поглощение отравляющих газов), в металлургии (процессы флотации), хроматографии (разделение газовых смесей), в электротехнике (обогащение поверхности вольфрамовой проволоки в лампах накаливания щелочноземельными элементами) и многих других областях. Поэтому теория поверхностных явлений, помимо познавательного, представляет и существенный практический интерес.

Явление адсорбции было открыто во 2 половине 18 века ШЕЕЛЕ в 1773 г. Он в Швеции наблюдал поглощение газов углем. Явление адсорбции газов активным углем было использовано Н.Д. Зелинским при создании противогаса для защиты от отравляющих веществ, применявшихся во время первой мировой войны –в противогазе пары отравляющих веществ хорошо адсорбировались из потока воздуха углем.

Различают следующие типы поверхностей раздела:

- поверхности раздела между твердыми фазами и газом;
- между жидкостью и газом
- между жидкостью и твердой фазой
- между зернами в кристалле
- между двумя твердыми фазами.

Особо выделяют случаи границы зерен. Зерна возникают при кристаллизации жидкости. В объеме жидкой фазы возникает одновременно несколько зародышей кристаллической фазы, которые растут, пока не столкнутся с другим растущим зерном. При этом и возникает межзеренная граница (объединиться зерна не могут, т.к. их кристаллические оси направлены в разные стороны пространства). В отличие от межфазной границы, межзеренная граница разделяет 2 одинаковых по термодинамическим свойствам зерна. Границы зерен играют важную роль в так называемых поликристаллических материалах (т.е. состоящих из большого числа зерен).

Особенно внимание к поверхностям раздела в последнее время связано с общей тенденцией к миниатюризации в приборах. Эта тенденция хорошо видна в микроэлектронике, где толщина металлических и полупроводниковых пленок внутри теле-, видео и т.д. устройств уже меньше 1 мкм. Чем меньше размер объемной фазы, тем большая доля атомов оказывается на поверхности. В современных нанокристаллических материалах (с размерами кристаллов в

несколько нм) для поверхностных атомов достигает 30 %, а поверхность 1 грамма таких веществ достигает 200 м².

Энергетическое состояние молекул вещества в межфазном поверхностном слое и в глубине фазы различно. В наиболее простом случае однокомпонентной системы вода-водяной пар межмолекулярные силы, действующие на молекулу воды, расположенную в глубине фазы, проявляются равномерно со стороны соседних молекул. Равнодействующая сила равна нулю вследствие симметрии силового поля (рис.8).

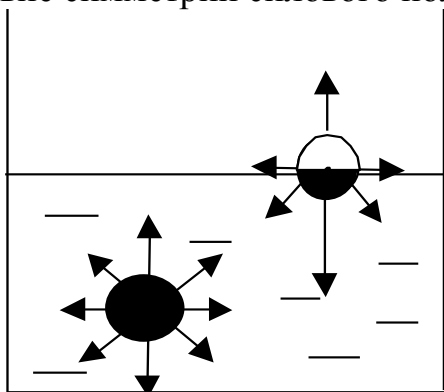


Рис.8. Энергетическое состояние молекул

Молекулы, находящиеся на границе раздела фаз вода-водяной пар, принадлежат обеим фазам и испытывают действие межмолекулярных сил в большей степени со стороны жидкой фазы, чем со стороны газообразной фазы. Нормальная составляющая результирующей силы пропорциональна разности сил и направлена вниз.

Эта сила, отнесенная к единице поверхности, называется внутренним или молекулярным давлением K .

Молекулярное давление определяется силой сцепления молекул, оно тем выше, чем полярнее молекулы вещества. Молекулярное давление – большая сила, поэтому жидкости мало сжимаются под влиянием внешних давлений.

Свободная поверхностная энергия и поверхностное натяжение

Поверхностный слой, вследствие нескомпенсированности молекулярных сил, имеет избыточную свободную энергию по сравнению с объемом жидкости. Этот избыток, отнесенный к единице поверхности, называется удельной свободной поверхностной энергией и обозначается буквой σ . Экспериментально установлено, что весь избыток энергии сосредоточен в слое толщиной в 1 молекулу. Величину σ называют также поверхностным натяжением.

Поверхностное натяжение - сила, стягивающая поверхность, или удельная работа образования поверхности за счет выхода новых молекул из глубины фазы на поверхность ($T = \text{const}$).

Свободная энергия поверхности определяется уравнением:

$$E_s = \sigma \cdot s$$

где E_s - свободная энергия поверхности, σ - поверхностное натяжение, S - поверхность раздела фаз.

E_s - важнейшая термодинамическая характеристика системы, определяющая протекание многих процессов

Согласно второму закону термодинамики, E_s стремится к минимальному значению. В гетерогенной системе при p , $T = \text{const}$ при постоянном объеме фаз могут происходить процессы, приводящие к уменьшению E за счет уменьшения поверхности раздела фаз или поверхностного натяжения.

Процессы, для которых $dE_s < 0$ за счет $dS < 0$ при $\sigma = \text{const}$, это - спекание твердых частиц, слияние капель жидкости при их контакте, стремление капли жидкости принять форму шара (из всех геометрических тел одинакового объема поверхность шара наименьшая).

Стремление к уменьшению поверхности имеет место и у твердых тел. Однако значительные силы, проявляющиеся между частицами твердого вещества, препятствуют самопроизвольному уменьшению внешней поверхности. Вследствие анизотропии, разные грани кристалла обладают разными поверхностными натяжениями, причем различие может быть велико (до 30 %). Минералы, металлы являются обычно поликристаллами, представляющими собой сростки мелких кристалликов – зерен. Поэтому значение поверхностного натяжения представляет некую усредненную величину. Границы зерен обладают значительным избытком свободной энергии вследствие нарушения структуры. Это имеет большое значение для процессов смачивания, адсорбции, деформации и разрушения твердых тел. Совершенно очевидно, что и в твердых телах должны самопроизвольно протекать процессы уменьшения свободной энергии. Таковы процессы «залечивания» пор, существующих внутри твердых тел. Так как поры обладают избытком свободной поверхностной энергии по сравнению с непрерывной твердой средой, они сливаются при диффузии и выходят на поверхность.

Для систем, состоящих из двух или более компонентов, понижение свободной поверхностной энергии происходит за счет уменьшения поверхностного натяжения σ ($S = \text{const}$) при адсорбции.

Сорбция – процесс поглощения одного вещества поверхностью или объемом другого.

Сорбция поверхностью – адсорбция. Сорбция объемом- абсорбция.

Адсорбция – это самопроизвольный изотермический процесс сгущения массы растворенного вещества в поверхностном слое, вызванный избытком энергии и сопровождающийся уменьшением поверхностного натяжения ($S = \text{const}$).

Адсорбция – концентрирование вещества на поверхности раздела фаз.

Адсорбция- количество адсорбированного вещества

Адсорбция- процесс поглощения вещества межфазной границей

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом (про волосы).

Вещество, которое поглощается из окружающей фазы, называется адсорбатом.

Адсорбент поглощает из объемной фазы тем больше вещества, чем больше развита его поверхность.

Существуют различные точки зрения на природу адсорбционных сил. Одна из них (химическая теория) развивалась Гурвичем. Согласно этой теории, поверхность всякого адсорбента неоднородна. На ней имеются участки, где не скомпенсированность межмолекулярных, межатомных или межсионных сил выражена наиболее сильно. Ненасыщенные или некомпенсированные силы адсорбционных центров, по мнению этих ученых, являются валентными (химическими) силами.

По другой теории (Поляни) природа адсорбционных сил чисто физическая, связанная с проявлением остаточных межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил.

Согласно современным представлениям при адсорбции проявляются все виды физических и химических сил, т.е. адсорбция – физико-химический процесс.

Взаимодействие между молекулами адсорбата и адсорбента может иметь различный характер.

1. Дисперсионные силы – вызываются согласованным движением электронов в сближающихся молекулах. Вследствие движения электронов даже молекулы с симметричным распределением электронной плотности обладают колеблющимися отклонениями этой плотности от средней. Силы называются дисперсионными, т.к. отклонения вызывают явление дисперсии света.
2. Электростатические (ориентационные) силы, которые проявляются при адсорбции полярных молекул на поверхностях, несущих постоянные электростатические заряды.
3. Индукционные силы – обусловлены появлением в адсорбирующихся молекулах дипольных моментов. Диполь – система, состоящая из двух равных по величине и противоположными по знаку зарядов, находящихся на некотором расстоянии друг от друга.

Все эти силы являются силами притяжения и при сближении молекул адсорбата с молекулами адсорбента уравниваются силами отталкивания, быстро увеличивающимися на коротких расстояниях.

Особенностью адсорбционных взаимодействий является то, что адсорбирующаяся молекула взаимодействует не с общим центром на поверхности адсорбента, но и со многими соседними центрами.

Второй особенностью является весьма тесное сближение молекул адсорбата с атомами, ионами или молекулами, образующими поверхность адсорбента.

Вследствие этого взаимодействия между частицами адсорбента и адсорбата аналогично взаимодействиям в конденсированных средах (в растворах), где расстояние между частицами также весьма малы.

При адсорбции часто происходит образование водородной связи между молекулой адсорбата и соответствующими группами на поверхности адсорбента.

Наконец, между молекулой адсорбата и поверхностью адсорбента может возникнуть прочная химическая связь с образованием нового поверхностного химического соединения.

Для того, чтобы достигнуть большого адсорбционного эффекта необходимо иметь возможно большую поверхность адсорбента. Хорошими адсорбентами могут быть такие материалы, которые обладают сильно развитой поверхностью, что свойственно или веществам, имеющим сильно пористую губчатую структуру, или веществам, находящимся в состоянии тонкого измельчения.

Различают физическую и химическую адсорбции.

Физическая адсорбция (молекулярная) вызывается силами Ван-дер-Ваальса, она обратима и является экзотермическим процессом (энергия выделяется). В соответствии с принципом Ле Шателье адсорбцию выгодно осуществлять при сравнительно низких температурах. С повышением температуры равновесие смещается в сторону усиления обратного процесса. Скорость физической адсорбции велика при любой температуре и практически мало зависит от нее, так как определяется в основном скоростью диффузии.

При химической адсорбции (хемосорбции) имеют место адсорбционные силы химической природы (ионные, ковалентные, водородные связи). Этот процесс необратим, при этом адсорбтив прочно связан с адсорбентом. Можно предположить, что хемосорбция сопровождается образованием поверхностных соединений, поэтому она обычно необратима. Количество адсорбтива уменьшается с повышением температуры, но при этом скорость хемосорбции резко возрастает, как скорость обычной химической реакции, для которой необходима энергия активации, поэтому ее называют активированной адсорбцией.

Хемосорбция- тоже экзотермическая реакция, только теплоты намного больше = теплотам образования химических соединений)

Пример хемосорбции- адсорбция кислорода металлами.

Десорбция – процесс отрыва частиц (уменьшение концентрации) адсорбата от поверхности адсорбента, т.е. явление обратное адсорбции

Адсорбционное равновесие является динамическим и характеризуется равенством скоростей прямого (адсорбции) и обратного (десорбции) процессов. Оно зависит от концентрации адсорбтива и термодинамических условий: T и p .

Адсорбция-Десорбция,

при котором среднее число частиц, покидающих поверхностный слой, становится равным среднему числу частиц, адсорбируемых за тот же отрезок времени.

7.2. Адсорбция на границе фаз

Адсорбция на границе жидкость-газ

Адсорбция – это самопроизвольный изотермический процесс сгущения массы растворенного вещества в поверхностном слое, вызванный избытком энергии и сопровождающийся уменьшением поверхностного натяжения ($S=\text{const}$).

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом.

Вещество, которое поглощается из окружающей фазы, называется адсорбатом.

Адсорбция обозначается греческой буквой Γ (гамма), например, для компонента i , который находится в двухфазной системе и может адсорбироваться на поверхности раздела фаз, величина адсорбции равна:

$$\Gamma_i = \frac{m_i - C_1V_1 - C_2V_2}{S}$$

где m_i -- общая масса компонента i в системе; C_1, C_2 - его концентрация в первой и второй фазах; V_1, V_2 - объем этих фаз; S -поверхность раздела фаз.

Увеличение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с объемом называется положительной адсорбцией (или сокращенно "адсорбцией"), а сам компонент – поверхностно-активным веществом (ПАВ); уменьшение концентрации – отрицательной адсорбцией, а компонент поверхностно-инактивным.

Растворение ПАВ сопровождается гидратацией полярных групп и взаимодействием углеводородных радикалов с молекулами воды. Это приводит к упорядочению структуры воды, т.е. к понижению энтропии системы и увеличению свободной энергии Гиббса ($\Delta S < 0, \Delta G > 0$).

Реакцией системы на понижение энтропии является перестройка системы, сопровождающиеся возрастанием энтропии ($\Delta S > 0, \Delta G < 0$). Конкретно эта перестройка приводит к максимально возможному уменьшению числа контактов неполярных радикалов молекул ПАВ с водой. Это может достигаться двумя путями: во-первых, путем адсорбции, т.е. выталкивания неполярных радикалов из объема на поверхность раствора, и, во-вторых, путем ассоциации гидрофобных радикалов в объеме раствора.

Классическое уравнение Гиббса показывает количественное соотношение между адсорбцией Γ и изменением поверхностного натяжения с концентрацией разбавленного раствора ПАВ:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

где Γ - адсорбция; C - равновесная концентрация ПАВ в растворе; R - газовая постоянная; T - абсолютная температура.

Графически изотерма Гиббса представлена на рис.9.

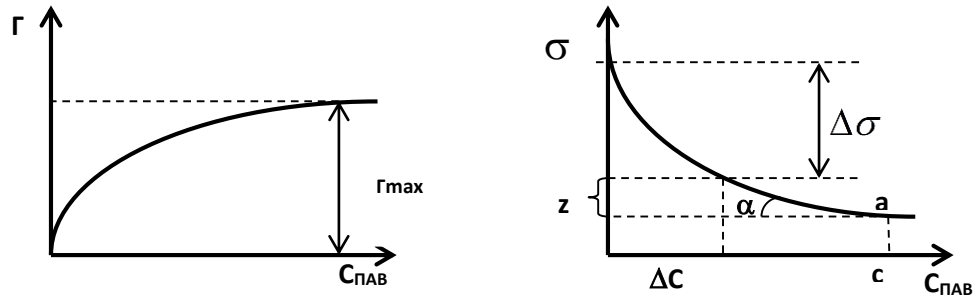


Рис.9. Изотерма Гиббса

В уравнении Гиббса отношение “ $-d\sigma/dC$ ” называется поверхностной активностью.

Эту величину обозначают через g и измеряют в гиббсах $[g]=\text{эрг. см}/\text{моль}$. Для ПАВ $g>0$ и $\Gamma>0$, для поверхностно-инактивных веществ $g<0$ и $\Gamma<0$. Тангенс угла наклона касательной к экспериментальной изотерме в точке, например, a , отвечающей заданной концентрации C , характеризует поверхностную активность.

$$\text{tg } \alpha = \frac{-d\sigma}{dC}$$

Адсорбция на твердых поверхностях

Адсорбция на твердой поверхности во многом аналогична адсорбции на поверхности жидкости. Однако существует и своя специфика. При адсорбции на поверхности жидкости адсорбируемое вещество извлекается из самой жидкой фазы, т.к. растворено в ней.

Адсорбция компонента (адсорбтив) на твердой фазе (адсорбент) чаще происходит из внешней среды - жидкой или газообразной. Адсорбтив (т.е. ПАВ) понижает поверхностное натяжение твердого тела. Не все участки обладают одинаковыми адсорбционными свойствами; более активны различные микровыступы, трещины и т.п. Такие участки называют активными центрами. У кристаллических тел, вследствие анизотропии свободной поверхностной энергии, адсорбция может идти неодинаково на разных участках кристалла. Активными центрами являются ребра и углы кристаллов и границы зерен поликристаллов. Адсорбция на твердой поверхности возникает вследствие проявления адсорбционных сил, которые по своей природе могут быть различными.

Для того, чтобы достигнуть большого адсорбционного эффекта необходимо иметь возможно большую поверхность адсорбента. Хорошими адсорбентами могут быть такие материалы, которые обладают сильно развитой поверхностью, что свойственно или веществам, имеющим сильно

пористую губчатую структуру, или веществам, находящимся в состоянии тонкого измельчения.

Различают физическую и химическую адсорбции.

Физическая адсорбция (молекулярная) вызывается силами Ван-дер-Ваальса, она обратима и является экзотермическим процессом (энергия выделяется). Скорость физической адсорбции велика при любой температуре и практически мало зависит от нее, так как определяется в основном скоростью диффузии.

При химической адсорбции (хемосорбции) имеют место адсорбционные силы химической природы (ионные, ковалентные, водородные связи). Этот процесс необратим, при этом адсорбтив прочно связан с адсорбентом. Можно предположить, что хемосорбция сопровождается образованием поверхностных соединений, поэтому она обычно необратима. Количество адсорбтива уменьшается с повышением температуры, но при этом скорость хемосорбции резко возрастает, как скорость обычной химической реакции, для которой необходима энергия активации, поэтому ее называют активированной адсорбцией.

Адсорбционное равновесие является динамическим и характеризуется равенством скоростей прямого (адсорбции) и обратного (десорбции) процессов. Оно зависит от концентрации адсорбтива и термодинамических условий: T и p .

О значении адсорбции часто судят по количеству адсорбтива на единицу массы адсорбента.

$$\Gamma = (C_0 - C) \frac{V}{m}$$

где Γ - адсорбция; C_0 и C -- начальная и равновесная концентрация адсорбтива; V - объем раствора, из которого происходит адсорбция; m - масса адсорбента в граммах.

Поверхностное натяжение твердых тел непосредственно измерить нельзя, поэтому для изотерм адсорбции используют электрическое уравнение Фрейндлиха:

$$\frac{X}{m} = \beta C^n$$

где X - количество адсорбированного вещества; m - масса адсорбента; X/m - поверхностный избыток, отнесенный к единице массы адсорбента; C - равновесная концентрация адсорбента; n , β - эмпирические константы.

Уравнение Фрейндлиха, как уравнение кривой, описывает не всю изотерму адсорбции, а только участок для области средних концентраций.

Константа β представляет собой количество адсорбированного вещества (поверхностный избыток x/m) при равновесной концентрации адсорбтива, равная 1. Величина β может принимать значения в широких пределах и зависит от способа выражения концентрации.

Константу n можно рассматривать как степень приближения криволинейной зависимости к прямой. Величина этой константы может колебаться в пределах от 0 до 1.

Эмпирические константы уравнения Фрейндлиха дают возможность количественно характеризовать процесс адсорбции, а также сравнить адсорбционную активность различных адсорбентов по отношению к отдельным веществам. Для нахождения констант β и n уравнение Фрейндлиха логарифмируют:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg \beta + n \lg C$$

Построив график в координатах $\lg \frac{x}{m} - \lg C$ (рис.10) получают прямую, отсекающую на оси ординат отрезок OA , равный $\lg \beta$, с углом наклона к оси абсцисс, тангенс которого соответствует n . Из равенства $\operatorname{tg} \alpha = n$ и $OA = \lg \beta$, рассчитывают β и n .

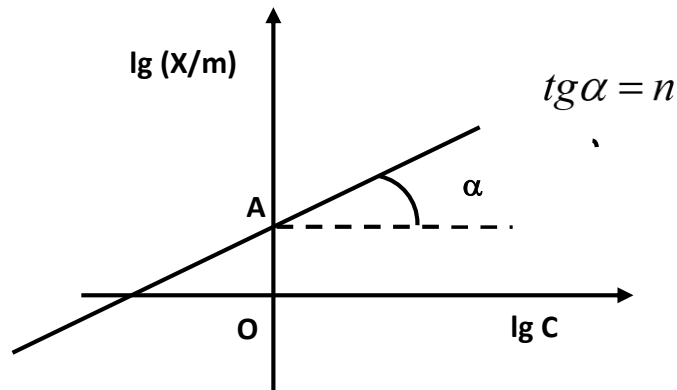


Рис.10. Определение эмпирических констант

Адсорбция на границе твердое тело-газ

Адсорбция газа на твердом теле — простейший случай адсорбции на твердой поверхности.

Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра

Согласно этой теории, поверхность адсорбента неоднородна, на ней имеются активные центры, которые равномерно распределены по поверхности. Каждый активный центр может адсорбировать только одну молекулу. Адсорбированные молекулы не взаимодействуют между собой. При заполнении всех активных центров адсорбция достигает максимального значения Γ_{\max} . Наступает динамическое адсорбционное равновесие, характеризующееся равенством скоростей адсорбции и десорбции.

Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ (Брунауэра, Эмметта, Теллера)

Теория Лэнгмюра удовлетворительно согласуется с экспериментом при умеренных давлениях адсорбата. Однако во многих случаях она дает заведомо неправильные результаты при больших давлениях. Дело в том, что при

достижении давления насыщенного пара адсорбат должен конденсироваться на поверхности адсорбента. В теории Лэнгмюра допускали, что в одном месте может адсорбироваться только одна молекула. В теории БЭТ отказались от монослойной адсорбции. Исходили из того, что при адсорбции пара молекулы, попадая на уже занятые места, не покидают их немедленно, а образуют адсорбционные комплексы. По мере приближения значения давления к насыщенному сокращается число свободных мест; растёт, а затем сокращается число мест, занятых единичными комплексами, затем двойными, тройными и т.д. Принимается, что адсорбированные молекулы взаимодействуют между собой по вертикали, что и удерживает их на поверхности адсорбента, но не взаимодействуют между собой по горизонтали (в пределах одного и того же слоя).

Адсорбция на границе твёрдое тело-раствор

Адсорбция из растворов осложняется наличием растворителя, который также может адсорбироваться твёрдым телом. Общее правило: если взятый растворитель плохо смачивает твёрдую поверхность адсорбента, то адсорбция из такого растворителя будет велика. Критерием пригодности адсорбента является теплота смачивания $\Delta H_{смач}$.

Гидрофильные вещества (т.е. материалы, которые хорошо смачиваются водой - алюмогель, силикогель, глина) лучше адсорбируют из полярных растворителей, гидрофобные (т.е. материалы, которые не смачиваются водой - уголь, графит, тальк) - из неполярных. При рассмотрении адсорбции из растворов различают два случая: молекулярную адсорбцию неэлектролитов (или слабодиссоциирующих веществ) и адсорбцию электролитов.

Молекулярная адсорбция растворённых веществ идёт медленнее адсорбции газов, т.к. изменение концентрации на межфазной границе «раствор - твёрдое тело» происходит за счёт диффузии, которая в растворах медленнее, чем в газах, и кроме того, зависит от скорости диффузии молекул адсорбируемого вещества в порах. Адсорбционное равновесие устанавливается иногда в течение суток.

Молекулярная адсорбция из растворов может быть описана уравнением Лэнгмюра, в котором парциальное давление заменено на концентрацию ПАВ.

За счёт адсорбции ПАВ можно изменить природу твёрдой поверхности. Например, если стекло или металл обработать водным раствором жирной кислоты, то её молекулы ориентируются полярными группами к поверхности, углеводородными радикалами в воздух и поверхность становится гидрофобной.

Адсорбция электролитов (ионная адсорбция) характеризуется неравенством адсорбции катиона и аниона и подчиняется правилам избирательной адсорбции Пескова и Фаянса.

Первое правило - на твёрдой поверхности преимущественно будут адсорбироваться ионы, входящие в состав данной поверхности.

Второе правило - тот ион адсорбируется твёрдой поверхностью, знак которого противоположен знаку заряда поверхности. Электролитами называются вещества, диссоциирующие в воде, других полярных жидкостях

или расплавах на ионы и способные проводить электрический ток. Распад вещества на ионы называется электролитической диссоциацией.

Ионная адсорбция более сложное явление, чем молекулярная. Ее скорость с повышением температуры возрастает, поэтому ее называют активированной. Это свидетельствует о том, что происходит образование поверхностных химических соединений, т.е. ионная адсорбция обусловлена химическими и электростатическими силами.

РАЗДЕЛ 8. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

8.1. ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

Истинным раствором называется однофазная гомогенная система, образованная не менее чем двумя компонентами.

Состав раствора можно изменять непрерывно в определенных пределах.

Истинный раствор отличается от коллоидных растворов и механических смесей (суспензия, эмульсия, аэрозоль) тем, что последние представляют собой многокомпонентные гетерогенные системы. Растворы могут быть в трех агрегатных состояниях: газообразном (смесь газов), твердом (твердые растворы) и жидком.

В жидких растворах различают растворитель и растворенное вещество.

Растворителем называют жидкий компонент раствора, который имеется в избытке по сравнению с другими компонентами. Остальные компоненты, которые находятся в растворе в меньшем количестве, называются растворенными веществами. Растворяемые вещества могут быть в твердом, жидком и газообразном состояниях.

Жидкости и жидкие растворы обладают элементами кристаллической структуры: они имеют промежуточную структуру между газом и твердым веществом. Молекулы в жидкости, как и в газе, находятся в хаотическом тепловом движении. Каждая молекула окружена другими молекулами, находящимися в среднем во времени, на некоторых преимущественных расстояниях от нее. Для более удаленных молекул эти преимущественные расстояния постепенно исчезают. Поэтому в жидкостях сохраняется так называемый ближний порядок в расположении молекул, который имеет статистический характер.

Между молекулами (атомами, ионами) в жидкости и растворе действуют физические (ван-дер-ваальсовы) и химические силы. Под действием химических сил в растворах образуются соединения разной прочности. Так, например, Менделеев по измерению удельного веса раствора спирта в воде доказал существование в растворе нескольких соединений спирта с водой.

В 19 веке развивались две крайние теории растворов: химическая, в которой все свойства растворов пытались объяснить образованием в них различных химических соединений (Менделеев) и физическая, в которой

растворенное вещество рассматривалось как газ, который заполняет инертный растворитель (Вант-Гофф, Аррениус). В современной теории растворов признается важность как физических, так и химических сил между молекулами (атомами, ионами) в растворе.

В процессе растворения ионного кристаллического вещества в воде происходит сближение ионов с дипольными молекулами воды, потенциальная энергия при этом уменьшается и выделяется теплота. Растворение сопровождается сжатием, которое рассматривается как уплотнение растворителя вокруг ионов и образование около каждого иона слоя тесно связанных с ионом молекул растворителя. Взаимодействие между молекулами растворителя и растворяющегося вещества называется сольватацией. Если растворителем служит вода, то сольватацию называют гидратацией.

Совокупность молекул растворителя, окружающих ион, представляют собою сольватную оболочку.

Первичной сольватной оболочкой называют воздействие иона на ближайшие молекулы растворителя, влияющие на структуру растворителя в целом и на макроскопические свойства раствора, называется вторичной сольватной оболочкой.

Вторичной сольватной оболочкой называют воздействие иона на более удаленные молекулы растворителя, влияющие на структуру растворителя в целом на макроскопические свойства раствора.

Основным вопросом термодинамической теории растворов является установление зависимости равновесных свойств растворов от состава и свойств его компонентов. Эта теория в своей общей форме не зависит от молекулярной структуры растворов и о природы молекулярных взаимодействий между компонентами растворов.

8.2 РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Рассмотрим следующие равновесные свойства раствора:

- давление пара компонента (растворителя или растворенного вещества) над раствором
 - понижение температуры замерзания раствора
 - повышение температуры кипения раствора
 - растворимость
 - осмотическое давление
 - распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями.

Давление пара компонента над раствором. Условие равновесия I-го компонента в растворе и паре выражается равенством химических

потенциалов: химического потенциала компонента в растворе и химического потенциала компонента в паре над раствором.

Понижение температуры замерзания раствора.

При температуре замерзания (или плавления) растворитель в растворе находится в равновесии с чистым твердым чистым растворителем. Это равновесие характеризуется равенством химического потенциала растворителя в растворе и химического потенциала чистого твердого растворителя.

При этом химический потенциал растворителя в растворе при постоянном давлении – функция температуры замерзания и состава, а химический потенциал твердого растворителя – функция температуры замерзания.

Повышение температуры кипения раствора.

При температуре кипения раствора растворитель находится в равновесии с чистым паром растворителя при его давлении, равном внешнему давлению (которое обычно принимается равным нормальному). Растворенное вещество считаем нелетучим. Это равновесие выражается равенством химического потенциала растворителя в растворе и химического потенциала пара растворителя при температуре кипения.

Растворимость.

Равновесие твердого растворенного вещества с раствором при данной температуре и постоянном давлении характеризуется равенством химического потенциала растворенного вещества в растворе и химического потенциала чистого твердого растворенного вещества.

Осмотическое давление.

Осмоз – это самопроизвольное проникновение растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой, через которую может поступать растворитель, но не может проходить растворенное вещество. Осмотическое давление Π равно избыточному внешнему давлению. Которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратился осмос, и в системе установилось равновесие.

Раствор и растворитель, разделенные полупроницаемой перегородкой, можно рассматривать как две фазы. Равновесие растворителя по обе стороны от полупроницаемой перегородки выражается равенством его химического потенциала в растворе (к которому приложено дополнительное давление Π) и химического потенциала чистого растворителя.

Растворение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями.

Равновесие при распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями описывается равенством химических потенциалов растворенного вещества в том и другом растворителе.

Идеальный раствор – раствор, образование которого из компонентов, взятых в одинаковом агрегатном состоянии в любых соотношениях, не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема, а изменение энтропии равно изменению энтропии при смешении идеальных газов.

$$\Delta H = 0; \Delta V = 0; \Delta S = \Delta S_{ид}$$

Термодинамические свойства идеального раствора выражают через парциальные молярные величины. Изменения свойств ΔH , ΔV ; $\Delta S_{ид}$ одного моля раствора связаны с изменениями соответствующих парциальных молярных величин.

В идеальном растворе энергия взаимодействия различных молекул равна энергии взаимодействия однородных молекул, а объемы молекул всех компонентов равны между собой. Таким образом, в идеальном растворе в отличие от идеального газа между молекулами существует взаимодействие.

Физические свойства раствора зависят от его термодинамических свойств. Так как энергия взаимодействия всех молекул в растворе одинакова, то распределение их в пространстве будет равномерным, поэтому изменение энтропии при смешении компонентов идеального раствора не отличается от энтропии смешения идеальных газов. Вследствие этого и тепловой эффект образования идеального раствора из жидких компонентов будет равен нулю. При образовании идеального раствора его объем не меняется, так как объем молекул всех компонентов одинаков.

Растворы, близкие по свойствам к идеальным растворам, существуют в действительности. Они образуются из веществ, близких по своей природе: смеси изотопов, смеси изомеров, смеси соседних гомологов в рядах органических соединений.

Предельно разбавленным раствором называется раствор, в котором концентрация растворенного вещества бесконечно мала. Предельно разбавленный раствор обладает следующими термодинамическими свойствами: в любом неидеальном предельно разбавленном растворе растворитель подчиняется законам идеальных растворов, а растворенное вещество не подчиняется. Отсюда следует, что в предельно разбавленных растворах для растворителя можно пользоваться всеми уравнениями, которые справедливы для идеальных растворов.

Неидеальные растворы – все растворы, которые не подчиняются термодинамическим закономерностям идеальных и предельно разбавленных растворов. Равновесные свойства неидеальных растворов определяют

термодинамическим путем при помощи эмпирического метода активности, предложенного Льюисом.

При вычислении химических потенциалов компонентов раствора выбирают одно из двух стандартных состояний в зависимости от свойств компонентов. Если компоненты взаимно растворимы при любых соотношениях, то за стандартное состояние компонентов выбирают чистые компоненты – первое стандартное состояние. Активность и коэффициент активности в этом состоянии принимаются равными единице. Концентрацию компонентов в этом случае выражают в молярных долях.

Если один из компонентов ограниченно растворим в другом, что часто имеет место при растворении в жидкостях (растворителях) твердых и газообразных веществ, то для растворителя за стандартное состояние принимается чистый растворитель (первое стандартное состояние). За стандартное состояние растворенного вещества принимается гипотетический раствор с концентрацией этого вещества, равной единице, и со свойствами предельно разбавленного раствора (второе стандартное состояние).

Среди неидеальных растворов выделяют регулярные и атермальные растворы.

Регулярные растворы – это реальные растворы, у которых при смешении компонентов, взятых в одинаковом агрегатном состоянии, изменение энтальпии и объема не равны нулю, но изменение энтропии такое же, как при смешении идеальных газов.

Таковыми свойствами приблизительно обладают растворы неполярных неассоциированных жидкостей, к которым относятся, например, растворы из C_6H_6 и C_6H_{12} , C_6H_{12} и CCl_4 . В этих растворах небольшие различия в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул не вызывают заметного увеличения числа однородных (или разнородных) молекулярных пар по сравнению со средним статистическим.

Молекулярной парой называется сочетание двух соседних молекул А-А, В-В, или А-В компонентов раствора, связанных между собой обычными межмолекулярными силами. Имеющиеся в данный момент сочетания молекул сменяются хаотически другими, т.е. такое распределение молекул в растворе имеет статистический характер.

В регулярных растворах энергетическое преимущество этих пар (большее их взаимодействие) недостаточно для значительного нарушения хаотического движения молекул. В связи с этим энтропия смешения при образовании таких растворов из компонентов принимается равной энтропии смешения идеальных растворов.

Атермальные растворы – это реальные растворы, теплота образования которых равна нулю. Это характерно для идеальных растворов, в связи с чем их можно рассматривать как идеальные по своим энергетическим свойствам. Но они состоят из компонентов, обладающих значительным различием в величинах молекул и вытекающем отсюда значительным различием в молекулярных объемах.

Близки к атермальным многие растворы высокомолекулярных веществ в обычных низкомолекулярных растворителях. В этих растворах молекулы растворенных веществ в сотни и тысячи раз больше молекул растворителя.

8.3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Электрохимия – это раздел физической химии, в котором изучают физико-химические свойства ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов и ионов).

Электрохимия состоит из двух частей.

Теория растворов электролитов занимается изучением как равновесных, так и неравновесных свойств этих однофазных систем.

Электрохимическая термодинамика и кинетика изучает общие условия равновесия на заряженных границах раздела фаз, строение этих границ, механизм и кинетические закономерности перехода заряженных частиц через межфазные поверхности.

Электролиты – это химические соединения, которые в растворе (полностью или частично) диссоциируют на ионы.

Различают сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты диссоциируют в растворе на ионы практически полностью. Примерами сильных электролитов в водных растворах могут служить некоторые неорганические основания (NaOH), и кислоты (HCl, HNO₃), а также большинство неорганических и органических солей.

Слабые электролиты диссоциируют в растворе только частично. Доля продиссоциировавших молекул из числа первоначально взятых называется степенью диссоциации. К слабым электролитам в водных растворах относятся почти все органические кислоты и основания (например, CH₃COOH) и некоторые неорганические соединения.

В настоящее время в связи с развитием исследований неводных растворов доказано, что сильные и слабые электролиты являются двумя различными состояниями химических соединений (электролитов) в зависимости от природы растворителя. В одном растворителе данный электролит может быть сильным электролитом, в другом слабым.

Главной отличительной особенностью любого раствора электролита является способность проводить электричество, которая и объясняется

существованием в таких растворах электрически заряженных частиц. Доказательством наличия в растворе ионов могут служить и другие факты. Из опыта известно, что все растворы электролитов обнаруживают отклонения от законов разбавленных растворов, касающихся давления насыщенного пара, осмотического давления, температур кристаллизации и кипения.

В растворах электролитов наблюдаются, как правило, более значительные отклонения от идеальности, чем в растворах неэлектролитов той же концентрации. Объясняется это электростатическим взаимодействием между ионами: притяжением ионов с зарядами разных знаков и отталкиванием ионов с зарядами одного знака. В растворах слабых электролитов силы электростатического взаимодействия между ионами меньше, по сравнению с растворами сильных электролитов той же концентрации. Это объясняется лишь частичной диссоциацией слабых электролитов. В растворах сильных электролитов (даже в разбавленных растворах) электростатическое взаимодействие между ионами велико и их нужно рассматривать как неидеальные растворы.

Выяснению физической природы электролитов способствовало изучение прохождения электрического тока через растворы. Было установлено, что электрический ток проводят водные растворы не всех веществ, а только веществ с ионным и полярным типом связи, т.е. электролиты.

Свойства растворов электролитов, такие, как давление пара, температуру замерзания и т.д., обнаруживают известную аномалию по сравнению с законами Рауля. Так как эти свойства являются коллигативными, т.е. зависят от числа частиц в растворе, шведский ученый С. Аррениус предположил, что молекулы электролитов при растворении распадаются на ионы. Впервые эту мысль можно найти в работах русского химика Т. Гроткуса и позднее в высказываниях одного из сотрудников Д.И. Менделеева – Н. Каяндера. Однако только Аррениусу наука обязана систематическим развитием количественной теории электролитической диссоциации, основанной на трех постулатах.

При растворении в воде молекулы электролитов распадаются на положительные и отрицательные ионы.

Процесс диссоциации является обратимым, т.е. в растворе существует динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами, например



С разбавлением раствора равновесие сдвигается вправо. Полная диссоциация наступает в сильно разбавленных растворах.

Сумма положительных электрических зарядов катионов равна сумме отрицательных зарядов анионов.

Одна из основных количественных характеристик электролита в растворе – степень электролитической диссоциации, которая определяется отношением числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул, введенных в раствор.

Увеличение числа частиц в растворе вследствие диссоциации показывает изотонический коэффициент Вант-Гоффа i , связанный со степенью диссоциации и числом ионов, на которые распадается молекула электролита.

Откуда следует, что свойства растворов электролитов, такие как понижение давления пара, точки замерзания, оказываются большими по сравнению со свойствами растворов неэлектролитов. Поэтому в природе соленые водоемы гидросферы Земли испаряются меньше и замерзают при более низкой температуре, чем пресноводные.

Большую роль в развитии теории электролитической диссоциации сыграл Оствальд, который установил закономерность, связывающую константу и степень диссоциации с концентрацией электролита в растворе (закон разведения Оствальда).

Диссоциация представляет своего рода обратимую химическую реакцию и подчиняется закону действующих масс.

Так, для процесса $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

Константа равновесия диссоциации равна (T – постоянна).

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C$$

Закон разведения Оствальда справедлив для бинарного электролита, распадающегося на 2 иона. Он показывает, что $\alpha = f(C)$

В несильно разбавленных растворах $\alpha \ll 1$, закон Оствальда можно записать

$$K_d = \alpha^2 C$$

Константы диссоциации для многих электролитов – величины постоянные, поэтому тогда казалось, что закон действующих масс применим ко всем электролитам.

Однако теория Аррениуса совершенно не давала ответа на вопрос, каков механизм процесса диссоциации и почему такие прочные соединения, как Na_2SO_4 , KCl , в растворе распадаются на ионы. Оказалось, что для многих

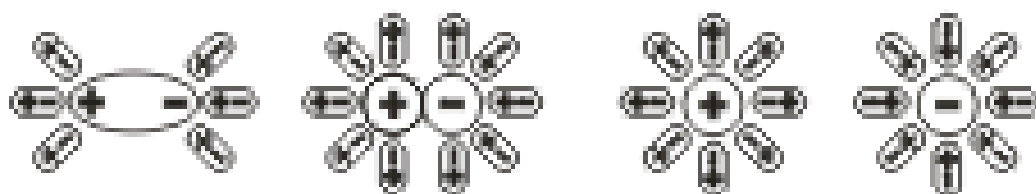
электролитов типа NaCl и KCl, у которых α велика, константа диссоциации меняется в десятки раз.

Влияние природы растворителя и химической связи на процесс диссоциации

Аррениус, будучи сторонником физической теории растворов, не учитывал химического взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. Менделеев в свое время говорил, что невозможно представить себе раствор без взаимодействия всех частиц, образующих его.

Вода – важнейший растворитель в природе, поэтому в дальнейшем будут рассматриваться водные растворы электролитов. В воде свойства сильных электролитов проявляют вещества и с ионным (соли) и сильно полярным ковалентным типом связи (соляная кислота, азотная, щелочь натрия). К слабым электролитам здесь относятся вещества со слабо полярной ковалентной связью (H₂S, H₂CO₃, почти все органические кислоты).

Механизм электролитической диссоциации проще всего объяснить для веществ с ионной кристаллической решеткой. При контакте ионного кристалла с водой, молекула которой полярна, возникающее ион-дипольное взаимодействие и энергия теплового движения оказываются сильнее межионных сил кристаллической решетки. В результате ионная решетка разрушается, и в раствор переходят гидратированные ионы.

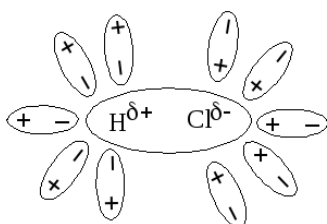


Например, энергия решетки KCl $\Delta H_{к.р.} = -167$ ккал/моль, следовательно, для растворения 1 моля соли необходимо затратить такое же количество энергии на разрушение решетки. Эта энергия в основном компенсируется за счет гидратации ионов K⁺ и Cl⁻, $\Delta H_{гидр.}$ которых соответственно равна (-81) и (-84) ккал/г-ион. Разница примерно в 2 ккал/моль покрывается за счет энергии теплового движения ионов, молекул. Растворение в этом случае сопровождается охлаждением раствора.

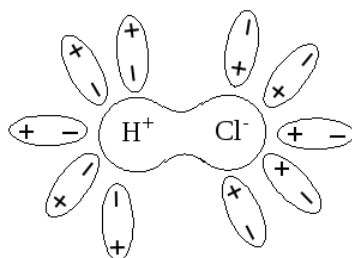
В других случаях энергия гидратации ионов превышает энергию кристаллической решетки и раствор разогревается, например, для LiCl $\Delta H_{к.р.} = -200$ ккал/моль, $\Delta H_{гидр.}$ ионов Li⁺ и Cl⁻ соответственно (-127) и (-84) ккал/г-ион. Степень гидратации иона зависит от его силового поля, которое определяется отношением заряда к радиусу: чем больше силовое поле иона, тем сильнее гидратация и больше радиус гидратированного иона.

При растворении электролитов, имеющих молекулярную структуру, возникает взаимодействие полярных молекул электролита и воды. Под его влиянием связь в молекуле электролита становится более полярной и может перейти в ионную. При этом диполь - дипольное взаимодействие перерождается в ион- дипольное взаимодействие.

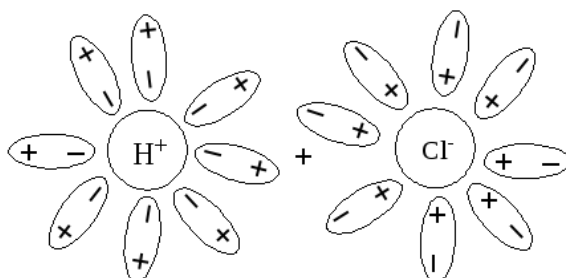
Так как в молекуле вещества нет ионов, то диполи воды ориентируются вокруг полюсов. Происходит взаимодействие диполей воды с молекулами растворённого вещества. Диполи ориентируются вокруг полюсов в молекуле HCl.



Под влиянием молекул воды изменяется характер связи в молекуле HCl: связь становится более полярной, т.е. диполи воды как бы «растягивают» связь в HCl.



Результатом процесса является диссоциация электролита и образование в растворе гидратированных ионов.



Таким образом диссоциируют кислородсодержащие и бескислородные кислоты: HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄ и другие. Диссоциация электролитов с полярной связью может быть полной или частичной. Это зависит от полярности связей в молекулах электролитов.

Если ковалентная связь сильно полярна, то процесс диссоциации протекает полностью (HCl , HNO_3 , H_2SO_4). Малая полярность связи – причина неполной диссоциации.

Результат взаимодействия электролита с растворителем отражается уравнениями диссоциации.

Многосоставные кислоты, равно, как и многокислотные основания, подвергаются ступенчатой диссоциации

Каждая ступень характеризуется своей константой диссоциации, при этом $K_1 > K_2$.

Ион водорода, образующийся при диссоциации кислот, представляет собой голый протон, в водной среде он легко соединяется с молекулой воды с образованием иона гидроксония, который гидратируется.

8.4 ТЕОРИЯ ДЕБАЯ – ГЮККЕЛЯ. АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Особенности поведения растворов сильных электролитов объясняются электростатической теорией Дебая-Гюккеля., которая исходит из предположения, что сильные электролиты в растворах полностью диссоциированы на ионы.

Между ионами действуют кулоновские силы притяжения и отталкивания, поэтому вблизи отрицательного иона концентрация положительных ионов несколько выше, а отрицательных – ниже, и наоборот. Ионы противоположного знака располагаются вокруг выбранного центрального иона в виде шаровой сферы, которая называется ионной атмосферой. Все ионы, находящиеся в растворе, равноправны, каждый из них окружен ионной атмосферой и каждый из них может быть центральным, но в целом весь раствор остается нейтральным. Тепловое движение ионов в растворе приводит к тому, что непрерывно обмениваются местами с ионами других ионных атмосфер. В результате проявляется тенденция к более или менее закономерному размещению ионов по всему объему раствора. Это размещение аналогично размещению ионов в соответствующих ионных кристаллах, но отличаются прежде всего большим расстоянием между ионами и присутствием растворителя. Молекула растворителя не только находится в пространстве между ионами, но и взаимодействуют с ними, образуя сольваты. Это отражается на свойствах как самих ионов, так и молекул растворителя. Конечно, тепловое движение частиц нарушает указанную закономерность в расположении ионов.

Плотность ионной атмосферы различна. Чем концентрированнее раствор, тем ее плотность больше и больше влияние на центральный ион, так как сильнее проявляется межйонное взаимодействие. С повышением

температуры плотность ионной атмосферы уменьшается за счет увеличения кинетической энергии ионов.

Электростатическое взаимодействие ионов в растворе увеличивается при уменьшении диэлектрической постоянной растворителя.

Теория Дебая –Гюккеля, учитывающая взаимодействие иона с окружающей его ионной атмосферой, дала возможность установить количественную связь между радиусом этой атмосферы и концентрацией электролита, определить скорость восстановления ионной атмосферы (время релаксации) и решить ряд других вопросов, важных для понимания процессов прохождения тока через раствор. Однако теория построена на ряде упрощающих допущений и до настоящего времени применима лишь к растворам с очень низкой концентрацией, т.е. ограничивается разбавленными растворами сильных электролитов с ионами низкой валентности

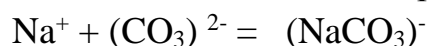
Упрощающие допущения заключаются прежде всего в том, что в теории не отражаются процессы сольватации ионов. Расчет плотности заряды в ионной атмосфере основывается на применении закона статистического распределения ионов в силовом поле, создаваемом центральным ионом. При этом для вычисления потенциала вместо зарядов отдельных ионов, составляющих ионную атмосферу, рассматривается соответствующее ей непрерывное электрическое поле. Такая замена отдельных зарядов непрерывным электрическим полем дает возможность использовать более простые законы электростатики непрерывных сред, но искажает результат. Теория применима только для растворов с концентрацией, не превышающей 0,01-0,05 н.

Наконец, теория не учитывает также индивидуальных свойств ионов, которые определяются их строением, поляризуемостью.

Дальнейшее развитие теории межйонного взаимодействия сильных электролитов связано с распространением ее положений на более концентрированные растворы, учетом сольватации ионов и их возможной ассоциации.

Семенченко указал, что при более высоких концентрациях может происходить ассоциация ионов, когда противоположно заряженные ионы сближаются и влияют друг на друга, хотя не так сильно, как при типичном образовании молекул.

В результате образуются ионные двойники , например



Ионные пары удерживаются вместе только за счет кулоновских сил, поэтому влияют друг на друга не так сильно, как при типичном образовании

связи. Ионная ассоциация играет значительную роль, особенно в растворах с высокой концентрацией электролитов.

Согласно теории сильных электролитов, взаимное притяжение ионов усиливается с повышением концентрации раствора вследствие уменьшения среднего расстояния между ионами. Усиление взаимного притяжения ионов приводит к изменению свойств в том же направлении, как действовало бы частичное соединение ионов в молекулы, т.е. уменьшение степени диссоциации. Поэтому повышение концентрации раствора даже при полной диссоциации электролита влияет на свойства раствора в известной степени аналогично тому, как если бы при этом уменьшалась степень диссоциации электролита.

Однако, эта теория, основанная на чисто физических методах, еще не учитывает специфичности химического взаимодействия, которое, несомненно, имеет место.

Большинство исследований растворов электролитов посвящено в основном, изучению состояния растворенных веществ. Между тем, состояние молекул растворителя и, в частности, молекул воды, очень чувствительно к действию растворенных электролитов. Молекулы воды, гидратируя ионы, сами претерпевают поляризацию и соответствующие изменения строения и свойств. Влияние этих воздействий распространяется и на прилегающие слои воды. Зависимость свойств воды от этих воздействий усложняется еще и тем, что вследствие непрерывного перемещения ионов по объему раствора каждый данный элемент объема воды испытывает воздействия, быстро меняющиеся во времени, а скорость достижения равновесного состояния не всегда достаточно велика.

Термодинамические расчеты свойств растворов сильных электролитов строятся в настоящее время на использовании величины, введенной Льюисом активности электролита или активности его ионов.

Активность определяется как величина, подстановка которой вместо концентрации в термодинамические уравнения, действительные для простейших систем, делает их применимыми к рассматриваемым растворам.

В растворах сильных электролитов в качестве стандартного принимают не чистое состояние данного вещества, а состояние раствора при полной диссоциации электролита и при отсутствии осложняющегося взаимодействия между ионами его.

Активность выражает активную концентрацию электролита в растворе, отражая суммарно и влияние неполной диссоциации молекул, и влияние взаимного притяжения разноименных ионов, и влияние гидратации ионов.

Активность электролита для бесконечно разбавленных растворов в пределе равна концентрации его, а для остальных – обычно меньше ее.

Неполная диссоциация молекул, взаимное притяжение ионов, их гидратация и другие эффекты влияют на различные свойства раствора. Суммарное влияние их на любое из термодинамических свойств может быть выражено через коэффициент активности электролита в данном растворе. Поэтому коэффициент активности и активность могут быть определены путем измерения различных свойств растворов: температуры замерзания, температуры кипения, давления насыщенного пара, осмотического давления, электродвижущей силы. Измеряя один из параметров и рассчитывая коэффициент активности или активность, можно определить другие свойства раствора.

Вследствие электростатического взаимодействия ионов их эффективные концентрации оказываются меньше действительных. Применение активности вместо концентрации в уравнениях идеальных систем позволяет применять последние для расчета свойств растворов электролитов.

Концентрация раствора может быть выражена различно, например, молярностью C (моль/литр) или моляльностью m (моль/1000 г). В соответствии с этим коэффициенты будут иметь различное значение.

Для того, чтобы отразить зависимость коэффициента активности от способа выражения концентрации, вводят их различное обозначение: коэффициент активности для молярности обозначают буквой f , для моляльности – γ .

$$a_i = f_i c_i$$

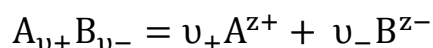
$$a_i = \gamma_i m_i$$

Согласно уравнению, коэффициенты активности индивидуальных ионов могут быть записаны:

$$f_i = \frac{a_i}{c_i}$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i}$$

Концентрация ионов определяется уравнением диссоциации



где ν_+ и ν_- - числа катионов и анионов; z_+ и z_- - их заряды.

Следовательно, концентрация катионов и анионов равны концентрации электролита, умноженной на число соответствующих ионов, образующихся при диссоциации.

$$c_+ = \nu_+ c$$

$$c_- = \nu_- c$$

где c – концентрация электролита, моль/л.

В любом растворе имеются ионы противоположных знаков, получить катионы или анионы в изолированном виде невозможно, следовательно, экспериментально нельзя определить активность определенного иона.

Поэтому было введено понятие средней активности ионов:

$$a_{\pm} = f_{\pm} c_{\pm}$$

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

где c_{\pm} и m_{\pm} - средняя молярная и моляльная концентрации ионов.

Средняя концентрация ионов c_{\pm} определяется выражением

$$c_{\pm} = (c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$

С учетом предыдущих уравнений концентрацию иона можно заменить через общую концентрацию электролита, тогда C_{\pm} равна:

$$c_{\pm} = [(\nu_+ c)^{\nu_+} (\nu_- c)^{\nu_-}]^{\frac{1}{\nu}} = c(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

Средний коэффициент активности электролита можно рассчитать теоретически из предельного закона Дебая – Гюккеля (ПЗДГ).

$$\lg \gamma_{\pm} = -Az^+ z^- \sqrt{I}$$

где A – константа, зависящая от диэлектрической постоянной среды и температуры, для водных растворов при 25 оС равна «+0,51»; z^+ и z^- – валентность ионов (без учета знаков); I – ионная сила.

Ионная сила растворов сильных электролитов или их смеси определяется как полусумма произведений концентраций всех ионов в растворе на квадрат их валентности:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

Коэффициенты активности катиона или аниона можно оценить по ПЗДГ, согласно которому γ_i иона определяется его зарядом и ионной силой раствора:

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

8.5 ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Перенос электричества в растворах (расплавах) электролитов осуществляется ионами (электролиты – проводники второго рода).

Количественно способность любого проводника проводить электричество характеризуется удельной электропроводностью или обратной величиной – удельным сопротивлением.

Подобно проводникам первого рода (металлам) растворы электролитов подчиняются закону Ома, согласно которому сопротивление проводника прямо пропорционально напряжению на концах его и обратно пропорционально силе тока в цепи.

В то же время сопротивление проводника зависит от его природы, сечения и длины:

Коэффициент пропорциональности, равный сопротивлению проводника при $l = 1$ см и $s = 1$ см², называется удельным сопротивлением. Обратная величина – удельная электропроводность.

Таким образом, удельная электропроводность по физическому смыслу представляет собой количество электричества, проходящего в 1 сек через 1 см³ раствора, заключенного между параллельными электродами площадью 1 см² и находящимися на расстоянии 1 см, при градиенте потенциала поля 1 В/см. Измерение сопротивления обычно проводится с помощью переменного тока для предупреждения электролиза.

Электропроводность растворов электролитов зависит в первую очередь от природы электролита и растворителя и является функцией следующих факторов:

концентрации ионов

скорости их движения, которая зависит от валентности и радиусов гидратированных ионов

вязкости и диэлектрической постоянной растворителя

температуры.

Обнаружить какие-либо простые закономерности зависимости χ от концентрации раствора не удалось по той простой причине, что с разбавлением меняется степень диссоциации слабых электролитов или межионное взаимодействие в растворах сильных электролитов

Пересчитав χ , можно найти удобную величину –эквивалентную электропроводность λ , введенную в науку Ленцем.

Физический смысл λ состоит в том, что численно равна электропроводности раствора, содержащего 1 г/эквивалента электролита и заключенного между параллельными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см, при градиенте потенциала поля 1 В/см.

Взаимосвязь χ и λ электропроводности можно иллюстрировать следующим образом.

Представим себе ячейку бесконечно высокую, площадь сечения которой 1 см². Две противоположные стенки –Pt –электроды, 1 г-эквивалент электролита растворим в произвольном объеме ϕ .

Если зальем в ячейку 1 см³ этого раствора, то его электропроводность будет удельной χ . При увеличении объема раствора, например в 10 раз, электропроводность возрастет в 10 раз. Если влить весь объем в ячейку, то очевидно, что проводимость буде равна ($\chi^* \phi$),

Разведение связано с концентрацией раствора обратным соотношением $\phi = 1/C$, где C –концентрация, г-экв/литр.

Эквивалентная электропроводность при разбавлении может только возрастать: для слабых электролитов в результате увеличения степени диссоциации α , для сильных – вследствие ослабления межионного взаимодействия. Межионное взаимодействие неравновесных процессов, в частности при явлении электропроводности, отражает так называемый коэффициент электропроводности $f\lambda$, в случае отсутствия межионного взаимодействия $f\lambda = 1$.

Этот коэффициент отличается от коэффициента активности f_{\pm} , который характеризует межионное взаимодействие равновесных процессов. ($f\lambda \leq 1$; $f_{\pm} < 1$).

В бесконечно разбавленных растворах λ достигает предела и от концентрации больше не зависит, так как в растворах слабых электролитов наступает полная диссоциация ($\alpha = 1$), а в растворах сильных электролитов межионное взаимодействие исчезает ($f\lambda = 1$).

Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов называется электропроводностью при бесконечном разведении (обозначается λ^{∞} или λ_0) и, согласно закону независимого движения ионов Кольрауша, равна сумме предельных подвижностей ионов:

Под абсолютной скоростью движения иона понимают его скорость в электрическом поле с градиентом потенциала 1 В/см.

Абсолютная скорость движения иона при прочих равных условиях (температура, вязкость среды, градиент поля) зависит от концентрации

раствора и достигает предельного значения в бесконечно разбавленных растворах.

Скорость движения окрашенных ионов в растворе при наложении постоянного электрического поля можно измерить в очень простой установке Лоджа, в которой горизонтальная трубка заполняется водным гелем желатина.

Движение окрашенной границы наблюдается визуально (метод подвижной границы). Установлено, что катионы и анионы проводят электрический ток независимо.

Эквивалентная электропроводность электролита зависит от степени диссоциации и межионного взаимодействия.

В растворах слабых электролитов число ионов, участвующих в переносе электричества, определяется степенью диссоциации. В концентрированных растворах слабых электролитов степень диссоциации весьма мала, поэтому число ионов в растворе также мало и практически отсутствует межионное взаимодействие.

При сильно разбавлении раствора степень возрастает и увеличивается число ионов в растворе, однако межионные расстояния так велики, что взаимодействие ионов также отсутствует ($f\lambda=1$).

Таким образом, в растворах слабых электролитов при любых разведениях ионы обладают предельной подвижностью и λ зависит только от степени диссоциации.

Это уравнение называют формулой Аррениуса, на практике его используют для определения степени и константы диссоциации электролит.

Согласно теории Дебая-Гюккеля сильные электролиты в растворах полностью диссоциированы ($\alpha=1$) и межионные взаимодействия велики ($f\lambda,<1$).

Коэффициент электропроводности является функцией концентрации.

Его значения зависят от валентности ионов:

Для 1-1-валентного электролита (типа NaCl, HCl) в 0,1н растворе $f\lambda\approx 0,8$; для 1-2-валентных (Na₂SO₄, CaCl₂) $f\lambda\approx 0,75$; для 2-2-валентных (CuSO₄) $f\lambda\approx 0,4$. При разбавлении растворов уменьшается межионное взаимодействие, и эти два различия сглаживаются: эквивалентная электропроводность достигает предела .

Качественно механизм влияния ионной атмосферы на электропроводность состоит в следующем: центральный ион, например, катион, при наложении постоянного электрического поля движется к катоду, противоположно заряженная ионная атмосфера перемещается к аноду. Это вызывает так называемое электрофоретическое торможение.

Окружающая центральный ион атмосфера при движении должна исчезать позади иона и вновь образовываться впереди него. Оба процесса разрушения и образования ионной атмосферы происходят не мгновенно, Это вызывает релаксационное торможение.

Третья сила, тормозящая движение ионов в растворе, - это сила трения, зависящая от вязкости растворителя, в котором движется ион. Поэтому повышение температуры вызывает увеличение скорости движения ионов и, как следствие, возрастание электропроводности.

ЛИТЕРАТУРА

ИНФОРМАЦИОННО - МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основная литература

1. Еремин, В.В., Лунин, В.В. Основы физической химии/ В.В. Еремин, В.В. Лунин.-М.:Бином. Лаборатория знаний, 2013.-320 с.
2. Белик, В.В., Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия/В.В. Белик, К.И. Киенская.-М.: Академия, 2011.-299 с.
3. Афанасьев, Б. Н. Физическая химия: учебное пособие /Б.Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова. - Санкт-Петербург: Лань, 2012.-464 с.
4. Успенская, И.А. Практикум по физической химии. Термодинамика/И.А. Успенская.-М.:Академия, 2010.-224 с.
5. Бокштейн, Б.С. Краткий курс физической химии/Б.С. Бокштейн.- М.: ЧеРо, 1999.-230 с.
6. Бордзиловский, В.Я. Основы физической и коллоидной химии/В.Я. Бордзиловский.- Витебск: ВГТУ, 2004.-291 с.
7. Глазов, В.М. Основы физической химии/ В.М. Глазов. - М.: Высшая школа, 1981.- 456 с.
8. Киреев, В.А. Краткий курс физической химии/В.А. Киреев.- М.: Высшая школа, 1981. -620 с.
9. Стромберг, А.Г., Семченко, Д.П. Физическая химия/ А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко.- М.: Высшая школа, 1973.-380 с.
10. Киселева, Е.В., Каретников, Г.С., Кудряшов, И.В. Сборник примеров и задач по физической химии/ Е.В. Киселева, Г.С.Каретников, И.В. Кудряшов. - М.: Высшая школа, 1983.-120 с.
11. Стромберг, А.Г., Лельчук, Х.А., Картушинская, А.И. Сборник задач по химической термодинамике/ А.Г. Стромберг, Х.А. Лельчук, А.И. Картушинская.- М.: Высшая школа, 1985.-192 с.
12. Карпович, Е.Ф., Колонтаева, Т.В. Лабораторный практикум по дисциплине «Физическая химия»/ Е.Ф.Карпович, Т.В. Колонтаева. -Часть 1. - Минск, 2002.-38 с.
13. Карпович, Е.Ф., Колонтаева, Т.В. Лабораторный практикум по дисциплине «Физическая химия»/ Е.Ф. Карпович, Т.В. Колонтаева. -Часть 2.- Минск, 2003.-55 с.

Дополнительная литература

1. Малахова, А.Я. Физическая и коллоидная химия/ А.Я. Малахова. - Мн.: Выш. шк., 1981.-304 с.
2. Ормонд, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников/ Б.Ф. Ормонд. - М. :Высшая школа, 1982.-340 с.
3. Практические работы по физической химии /Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - М.: Химия, 1982.- 180 с.

II. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

Перечень тем практических занятий

1. Расчет термодинамических параметров по газовым законам.
2. Расчет работы расширения (сжатия) идеального газа при различных условиях.
3. Расчет стандартных тепловых эффектов химических реакций по стандартным теплотам образования и сгорания химических соединений.
4. Теплоемкость веществ, ее зависимость от температуры. Расчет изменения энтальпии вещества при изменении температуры.
5. Вычисление изменения энтропии в различных процессах: при изобарическом и изохорическом нагревании (охлаждении) вещества, при фазовых переходах, при смешении идеальных газов; при переходе идеального газа из одного состояния (P-T; V-T) в другое (P-T; V-T). Вычисление изменения энтропии в необратимых процессах.
6. Вычисление изменения энтропии при различных температурах. Вычисление изменения энергии Гиббса химической реакции.
7. Различные способы выражения константы химического равновесия. Вычисление константы химического равновесия по стандартным термодинамическим характеристикам химических соединений. Вычисление равновесного состава реагирующей смеси газообразных веществ по известным начальным концентрациям (давлениям) веществ и известному значению равновесной концентрации (равновесного давления) или степени превращения одного из веществ.
8. Расчет равновесных парциальных давлений и равновесных молярных долей веществ, равновесной степени превращения (диссоциации).
9. Построение диаграмм состояния двухкомпонентных систем, определение основных параметров и расчет формул химических соединений.
10. Расчет термодинамической вероятности осуществления твердофазовых реакций.
11. Расчет поверхностных свойств дисперсных систем.
12. Расчет активности электролитов, активности ионов, ионной силы раствора.

Перечень тем лабораторных занятий

1. Определение тепловых эффектов химических реакций калориметрическим методом.
2. Определение скорости химической реакции.
3. Построение 2-х компонентной равновесной диаграммы состояния динамическим методом.
4. Изучение кинетики твердофазовых превращений.

5. Определение взаимной растворимости ограниченно смешивающихся жидкостей.

6. Определение коэффициента распределения в несмешивающихся жидкостях.

7. Изучение процесса адсорбции растворенного вещества на границе раздела твердое тело-жидкость.

8. Определение равновесной концентрации соединения колориметрическим методом.

Примерный перечень тем курсовых работ

1. Методы образования дисперсных систем.
2. Термодинамика обратимых и необратимых процессов.
3. Образование двойного электрического слоя на границе твердо тело-раствор.
4. Термодинамика гальванического элемента.
5. Термодинамика и кинетика цепных реакций.
6. Термодинамика и кинетика сложных химических реакций.
7. Термодинамика и кинетика фотохимических реакций.
8. Фазовые равновесия в системах, относящихся к производству нано- и микроэлектронной техники.
9. Расчет диаграмм состояния систем электронной техники.
10. Механизмы диффузии в полупроводниках и диэлектриках.
11. Расчет химических равновесий в полупроводниковых системах.
12. Метастабильное состояние систем.
13. Коллоидные системы.
14. Физико-химический анализ.
15. Хроматографический анализ в физической химии.

Требования к курсовой работе

Курсовая работа состоит из пояснительной записки и должна сопровождаться презентационной (графической) частью.

Пояснительная записка представляет собой текстовый документ, содержащий технические расчеты и описание проектируемого объекта, обоснование принятых решений. Пояснительная записка должна содержать перечисленные в таблице 6 разделы.

Презентационная (графическая) часть работы - это совокупность документации, выполненной в виде чертежей, эскизов, схем, диаграмм, таблиц и форм, обеспечивающих наглядность проектного решения и необходимую иллюстративность.

Оформление курсовых работ

Пояснительная записка должна оформляться в соответствии со следующими требованиями:

1. При компьютерном наборе печать производится шрифтом Times New Roman размером 14 пунктов (заглавия – жирным шрифтом, по центру страницы). Формат листа пояснительной записки А4: 210x297 мм.

2. Поля: правое 10 мм, левое – 30 мм, верхнее и нижнее – по 20 мм.
3. Межстрочный интервал следует выбирать из расчета размещения 40 ± 2 строки на листе текста.
4. Абзацы в тексте начинают отступом, равным 1,25 см.
5. Пояснительная записка представляется в виде разделов.
6. Разделы первого уровня обозначаются одной цифрой и начинаются с нового листа. Набор производят жирным шрифтом, заглавными буквами. Расположение – по центру страницы. Заглавие должно быть отделено от последующего текста одной строкой.
7. Разделы второго уровня (подразделы) обозначаются двумя цифрами через точку (например, 1.2). Набор производят жирным шрифтом строчными буквами. Расположение – по центру страницы.
8. Разделы третьего и т.д. уровней обозначаются соответственно тремя и т.д. цифрами (пункты, например, 1.2.1). Набор производят обычным шрифтом строчными буквами. Расположение – с отступа 1,25 см.
9. Материал пояснительной записки должен быть изложен технически грамотно и логично.
10. Расчеты иллюстрируются эскизами, схемами, эпюрами, графиками, которые могут быть выполнены с применением компьютерных средств, а также исполнены вручную, черными чернилами, аккуратно.
11. Каждый рисунок в тексте должен иметь ссылку в тексте и располагаться после этой ссылки (например, «схема представлена на рисунке 1.2»).
12. Рисунки нумеруются в пределах каждого раздела первого уровня двумя цифрами через точку. Первая цифра обозначает номер раздела, вторая – порядковый номер рисунка в этом разделе.
13. Рисунок следует располагать по центру страницы. Под рисунком через строку должна быть приведена подпись к рисунку (например, Рисунок 1.2– Диаграмма состояния). Набор жирным шрифтом, расположение подписи по центру страницы.
14. Справочные и расчетные данные можно предоставлять в виде таблиц. Таблица располагается после ссылки на нее в тексте (например, «..данные представлены в таблице 1.2»).
15. Таблицы нумеруются в пределах каждого раздела первого уровня. Первая цифра обозначает номер раздела, вторая – порядковый номер рисунка в этом разделе.
16. Таблица следует располагать по центру страницы. Над таблицей приводится название (например, Таблица 1.2 – Экспериментальные данные). Набор жирным шрифтом, расположение – слева от абзаца.
17. Формулы выполняются с помощью редактора формул. Формулы выносятся в отдельную строку и отделяются от текста с двух сторон одной строкой.
18. Формулы могут не иметь нумерация и иметь ее, если на формулы будут ссылки в последующем тексте.
19. Формулы нумеруются в пределах раздела первого уровня

(аналогично рисункам и таблицам). Номер располагается справа от формулы в круглых скобках и выравнивается по правому полю.

20. По тексту пояснительной записки должны быть проставлены ссылки на источники литературы, которые использовались в процессе работы. Ссылка приводится в квадратных скобках в конце предложения, после нее ставится точка (например, [2].).

21. В конце пояснительной записки после выводов (Заключения) приводится список использованных источников. Список оформляется в соответствии с Приложением Б.

22. Разделы **ВВЕДЕНИЕ, ЗАКЛЮЧЕНИЕ, СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ** не нумеруются. Они располагаются с новой страницы. Набор производят жирным шрифтом, расположение по центру страницы.

23. В заключении необходимо отразить основные результаты работы по каждому разделу. Заключение может выполняться в виде отдельных пунктов или в виде единого текста.

24. Приложения, если таковые имеются в работе, располагаются после списка литературы и нумеруются буквами русского алфавита (например, ПРИЛОЖЕНИЕ А).

25. Листы пояснительной записки должны иметь сквозную нумерацию. Номер проставляется в правом верхнем углу страницы. Титульный лист не нумеруется, но учитывается в нумерации.

26. Пояснительная записка должна быть сброшюрована, иметь обложку.

27. Презентационная часть может быть выполнена графически на листах формата А1 или в виде слайдов с применением компьютерных средств. Количество слайдов не ограничивается. Слайды должны содержать рисунки, схемы, фотоснимки, формулы и минимальное количество текста. Последовательность слайдов должна предусматривать логичность изложения материала.

Порядок защиты курсовой работы

Защита курсовой работы проводится в следующей последовательности:

1. Выполненная курсовая работа решением руководителя проектирования допускается к защите, о чем он делает соответствующую надпись: «К защите» на обложке пояснительной записки. Перед этим пояснительная записка должна быть подписана студентом - автором проекта.

2. Защита курсовой работы проводится в комиссии, в состав которой входят руководитель курсового проекта и один-два преподавателя кафедры, назначенные заведующим кафедрой. Допускается открытая защита в присутствии всей учебной группы, где обучается автор курсовой работы.

3. При защите курсовой работы студент в своем докладе должен раскрыть основные вопросы:

-назначение, область применения и технико-экономическая характеристика объекта проектирования;

- методики расчета и иные методы проектирования;
- полученные результаты и степень новизны принятых технических решений.

Время для доклада должно быть ограничено (5-8 мин).

4. Вопросы, задаваемые студенту членами комиссии, не должны выходить за рамки тематики курсовой работы и тех конкретных задач, которые решались студентом в процессе курсового проектирования.

5. Оценка курсовой работы осуществляется согласно действующему положению о курсовых, экзаменах и зачетах в высших учебных заведениях по десятибалльной системе в соответствии с критериями оценок, утвержденными приказом Министерства образования от 12.01.04 № 11-2-3/1. Оценка курсовой работы записывается в ведомость, представляемую в деканат факультета. Копия ведомости хранится в делах кафедры. Кроме отметки в ведомости при положительном результате защиты она записывается в зачетную книжку за подписью руководителя проекта, а также проставляется на обложке пояснительной записки.

6. Студент, не представивший в установленный срок курсовую работу или не защитивший ее, считается имеющим академическую задолженность. Продление срока защиты устанавливается деканом факультета по согласованию с кафедрой при наличии уважительных причин.

7. После защиты всех работ руководителю проектирования рекомендуется проводить со студентами заключительную беседу с анализом лучших инженерных решений, выявленных типовых ошибок и пр. Курсовые работы, имеющие теоретический и практический интерес, следует представлять на конкурс, отмечать приказом по БНТУ.

III РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

Перечень вопросов, выносимых на экзамен

1. Термодинамические параметры. Газовые законы. Уравнение состояния идеального газа.
2. Реальные газы. Уравнение состояния реального газа.
3. Основные понятия термодинамики. Внутренняя энергия. Теплота. Энтальпия. Работа. Функция состояния
4. Первое начало термодинамики. Круговой процесс. Цикл Карно.
5. Закон Гесса и его следствия.
6. Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые процессы.
7. Энтропия. Изменение энтропии в различных процессах.
8. Характеристические функции. Энергия Гиббса, Гельмгольца.
9. Агрегатные превращения. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса.
10. Виды состояний равновесия термодинамической системы. Фазовые равновесия. Основные понятия. Принципы равновесия Гиббса.
11. Правило фаз Гиббса. Классификация термодинамических систем. Фазы в сплавах (механическая смесь, твердые растворы, химическое соединение).
12. Диаграмма состояния однокомпонентной системы. Диаграмма состояния однокомпонентной системы с полиморфными превращениями

13. Двухкомпонентные системы. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, не образующей твердых растворов и химических соединений (с эвтектикой). Правило рычага
14. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.
15. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов в твердом виде
16. Взаимная растворимость жидкостей. Критическая температура растворения. Закон распределения. Экстракция.
17. Трехкомпонентные системы. Диаграмма состояния системы с эвтектикой.
18. Химическое равновесие. Химический потенциал. Уравнение Гиббса–Дюгема.
19. Закон действия масс. Ящик Вант-Гоффа. Константа равновесия.
20. III закон термодинамики. Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка.
21. Химическая кинетика. Основные понятия. Скорость. Константа скорости. Порядок. Молекулярность. Период полупревращения. Кинетическое уравнение.
22. Экспериментальные методы определения порядка химических реакций.
23. Теория активного комплекса.
24. Теория активных столкновений. Механизм мономолекулярных реакций.
25. Правило ступеней. Энергия активации. Активные молекулы.
26. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Правило Вант–Гоффа.
27. Диффузия в твердых телах. Механизмы диффузии. Коэффициенты диффузии. Термодиффузия.
28. Твердофазовые реакции. Область применения. Периоды взаимодействия реагентов.
29. Элементарные процессы при твердофазовом взаимодействии
30. Механизм твердофазовой реакции на примере образования $MgAl_2O_4$. Виды массопередачи.
31. Спекание. Сущность. Движущая сила. Этапы спекания. Теория спекания Френкеля.
32. Рекристаллизация. Виды рекристаллизации. Сущность. Движущая сила.
33. Механизм и последовательность реакций в смесях твердых веществ. Теория Вагнера. Типичные схемы массопереноса по Вагнеру.
34. Термодинамическая характеристика твердофазовых реакций. Энергия активации твердофазовых реакций.
35. Лимитирующие реакции. Скорость твердофазовых реакций и ее зависимость от различных факторов.
36. Активное состояние твердых реагентов. Активирование твердых фаз введением микродобавок.
37. Активное состояние твердых реагентов. Механическое активирование реагентов и их смесей.
38. Активное состояние твердых реагентов. Активирование реакционных смесей температурой.

39. Поверхностные явления. Типы поверхностей раздела. Свободная поверхностная энергия. Поверхностное натяжение.
40. Равновесное смачивание. Адгезия. Теории адгезии. Когезия. Работы адгезии и когезии.
41. Типы адсорбционных взаимодействий. Химическая теория. Физическая теория.
42. Адсорбция. Десорбция. Адсорбционное равновесие. Физическая адсорбция. Хемосорбция. Уравнение изотермы адсорбции Генри. Степень заполнения.
43. Теория Лэнгмюра. Локализованная и нелокализованная адсорбция. Уравнение изотермы адсорбции. Область применения.
44. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ. Уравнение изотермы адсорбции БЭТ.
45. Виды адсорбентов.
46. Адсорбция на границе «твердое тело-раствор». Избирательное смачивание. Адсорбция неэлектролитов. ПАВ.
47. Адсорбция на границе «твердое тело-раствор». Адсорбция электролитов. Правила избирательной адсорбции Пескова и Фаянса.
48. Адсорбционное понижение прочности твердых тел. Эффект Ребиндера.
49. Электролиты. Слабые и сильные электролиты. Растворы электролитов. Степень диссоциации.
50. Истинные растворы. Сольватация. Сольватные оболочки. Равновесные свойства.
51. Идеальный раствор. Термодинамические свойства. Предельно разбавленные растворы. Неидеальные растворы. Регулярные и атермальные растворы.
52. Теория электролитической диссоциации. Закон разведения Оствальда.
53. Влияние природы растворителя и химической связи на процесс диссоциации.
54. Теория Дебая- Гюккеля. Ионная атмосфера. Активность электролитов. Средняя активность. Коэффициенты активности. Ионная сила. Предельный закон Дебая-Гюккеля.

IV ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Белорусский национальный технический университет

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе,
довузовской подготовке,
социальным вопросам и спорту
Белорусского национального
технического университета

 О.К. Гусев

19 09 2016

Регистрационный № УД-ПСФ06-33 /уч.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Учебная программа учреждения высшего образования
по учебной дисциплине для специальностей:**

1-41 01 01 Технология материалов и компонентов электронной техники;

1-38 01 04 Микро- и наносистемная техника

Учебная программа составлена на основе образовательных стандартов ОСВО 1-41 01 01-2013 и ОСВО 1-38 01 04-2013.

СОСТАВИТЕЛЬ:

Т.В.Колонтаева, доцент кафедры "Микро- и нанотехника" Белорусского национального технического университета, кандидат технических наук, доцент.

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Н.М. Бобкова, профессор кафедры технологии стекла и керамики Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет», доктор технических наук, профессор;

И.Н. Савелов, доцент кафедры «Информационно-измерительная техника и технологии» Белорусского национального технического университета, кандидат технических наук, доцент.

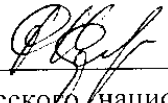
РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ В КАЧЕСТВЕ ТИПОВОЙ:

Кафедрой «Микро- и нанотехника» Белорусского национального технического университета
(протокол № 9 от 18.05.2016 г.)

Заведующий кафедрой  Ю.М. Плескачевский

Методической комиссией приборостроительного факультета Белорусского национального технического университета

(протокол № 9 от 25.05, 2016 г.)

Председатель методической комиссии  В.В. Красовский

Научно-методическим советом Белорусского национального технического университета

(протокол № 6 секции № 1 от 31.08. 2016 г.)

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебная программа дисциплины «Физическая химия» разработана на основе образовательных стандартов по специальностям 1-41 01 01 «Технология материалов и компонентов электронной техники» и 1-38 01 04 «Микро- и наносистемная техника».

Целью дисциплины является освоение основных представлений и положений фундаментальной науки для анализа и управления свойствами материалов и процессов производства компонентов электронной техники.

Дисциплина «Физическая химия» является частью общепрофессиональной подготовки инженера–технолога электронной техники. Дисциплина базируется на курсах «Материаловедение и технология материалов», «Физика», «Химия».

В результате изучения учебной дисциплины студент должен:

знать:

- основные законы термодинамики;
- основные законы термохимии;
- положения химической кинетики;
- условия равновесия физико-химических систем;
- термодинамику и кинетику твердофазовых реакций;
- особенности взаимовлияния физических и химических процессов в различных системах;

уметь:

- использовать особенности взаимовлияния физических и химических процессов в различных системах;
- понимать сущность процессов твердофазового взаимодействия;
- применять методы и принципы построения диаграмм состояния;
- рассчитывать основные термодинамические параметры;
- пользоваться методами расчета диаграмм состояния;
- выполнять практические работы по осуществлению основных физико-химических процессов
- анализировать и обобщать экспериментальные результаты;

владеть:

- методикой изучения термодинамических систем;
- методами измерений термодинамических свойств;
- физико-химическими основами дисциплины.

Освоение данной учебной дисциплины обеспечивает формирование следующих компетенций:

АК-1. Уметь применять базовые научно-теоретические знания для решения теоретических и практических задач.

АК-2. Владеть системным и сравнительным анализом.

АК-4. Уметь работать самостоятельно.

АК-6. Владеть междисциплинарным подходом при решении проблем.

АК-9. Уметь учиться, повышать свою квалификацию в течение всей жизни.

СЛК-1. Обладать качествами гражданственности

СЛК-2. Быть способным к социальному взаимодействию.

СЛК-3. Обладать способностью к межличностным коммуникациям.

СЛК-5. Быть способным к критике и самокритике.

СЛК-6. Уметь работать в команде.

ПК-22. Взаимодействовать со специалистами смежных профилей.

ПК-25. Готовить доклады, материалы к презентациям.

ПК-26. Владеть современными средствами инфокоммуникаций.

Согласно учебным планам на изучение учебной дисциплины отведено:

- для очной формы получения высшего образования всего 332 ч., из них аудиторных – 168 часов;

- для заочной формы получения высшего образования, интегрированного со средним специальным образованием всего 332 ч., из них аудиторных – 40 часов.

Распределение аудиторных часов по курсам, семестрам и видам занятий приведено ниже.

Таблица 1.

Очная форма получения высшего образования					
Курс	Семестр	Лекции, ч.	Лабораторные занятия, ч.	Практические занятия, ч.	Форма текущей аттестации
2	3	34	-	34	зачет
2	4	50	34	16	курсовая работа, экзамен

Таблица 2.

Заочная форма получения высшего образования, интегрированного со средним специальным образованием					
Курс	Семестр	Лекции, ч.	Лабораторные занятия, ч.	Практические занятия, ч.	Форма текущей аттестации
1	1	2	-	-	-
1	2	6	-	6	зачет
2	3	8	10	8	курсовая работа, экзамен

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

Раздел I. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Тема 1.1. Основные понятия химической термодинамики

Предмет дисциплины "Физическая химия ". Теоретические методы физической химии. Термодинамический метод описания свойств материалов.

Предмет изучения химической термодинамики. Химическая термодинамика как теоретическая основа для расчетов превращений и изменений энергии при протекании природных и технологических процессов. Основные понятия химической термодинамики. Функция состояния и функция процесса.

Идеальный газ. Уравнение состояния идеального газа. Реальные газы. Уравнение состояния реального газа. Газовые законы. Закон Бойля-Мариотта. Закон Гей-Люссака. Закон Авогадро. Закон Дальтона.

Тема 1.2. Законы термодинамики

Первое начало термодинамики. Понятие идеального газа в термодинамике. Внутренняя энергия идеального газа. Работа расширения идеального газа в изобарических, изохорических, адиабатических и изотермических условиях. Энтальпия. Круговой процесс. Цикл Карно. Тепловые эффекты при постоянном объеме и постоянном давлении, связь между ними. Термохимия. Основные понятия термохимии/ Закон Гесса и его термодинамическое обоснование. Следствия закона Гесса. Стандартные теплоты образования соединений из простых веществ и теплоты сгорания соединений, их применение для расчета стандартных тепловых эффектов химических реакций. Теплоемкость. Изохорическая и изобарическая теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры. Стандартная молярная изобарическая теплоемкость. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Уравнение Кирхгоффа. Температурный коэффициент теплового эффекта.

Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые термодинамические процессы. Максимальная полезная работа. Энтропия. Математические выражения для второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Изменение энтропии как критерий равновесия и направленности процессов в изолированных системах. Основные свойства энтропии. Понятие о термодинамической вероятности состояния системы. Формула Больцмана, связывающая энтропию и термодинамическую вероятность. Статистический характер второго начала термодинамики. Изменение энтропии в процессах фазовых переходов и изобарического нагревания (охлаждения) вещества. Изменение энтропии в ходе химической реакции при стандартной и любой другой температуре. Вычисление изменения энтропии для необратимых процессов.

Третье начало термодинамики. Постулат Планка и тепловая теория Нернста. Абсолютная энтропия вещества.

Тема 1.3. Термодинамические потенциалы

Понятие о термодинамических потенциалах. Энергия Гельмгольца. Энергия Гиббса. Связь между изменением энергии Гельмгольца и энергии

Гиббса и полезной работой в обратимом и необратимом процессах. Изменения энергии Гельмгольца и энергии Гиббса как критерии равновесия и направленности процессов в термодинамических системах.

Раздел II. ФАЗОВОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Тема 2.1. Фазовое равновесие

Равновесное состояние. Вида равновесных состояний. Условия устойчивости равновесия. Понятия фазы, числа компонентов, числа степеней свободы системы. Критерии фазового равновесия и направленности фазовых переходов в гетерогенных системах (условие термодинамического равновесия Гиббса). Правило фаз Гиббса и его значение для термодинамического описания фазовых равновесий. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе, составленной из одного вещества. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Виды твердых фаз в системе: механические смеси, твердые растворы, химические соединения. Диаграммы состояния однокомпонентных систем. Общие особенности и методы построения диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем: диаграммы с простой эвтектикой, с образованием конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся химических соединений, с неограниченной и ограниченной растворимостью компонентов в твердой и фазе, с полиморфизмом. Диаграмма состояния системы компонентов, ограниченно растворимых друг в друге в жидком состоянии. Коэффициент распределения. Взаиморастворимость жидкостей. Закон распределения. Кривая расслоения. Критическая температура растворимости. Экстракция. Применение правила фаз Гиббса для описания фазовых равновесий в двухкомпонентных системах. Правило рычага и расчеты по диаграммам состояния двухкомпонентных систем.

Трехкомпонентные системы. Способы представления состава трехкомпонентных систем на диаграмме состояния. Основные виды диаграмм состояния трехкомпонентных систем: с эвтектикой, с двойными и тройными химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно и инконгруэнтно, с ликвацией и полиморфизмом. Многокомпонентные системы. Правила построения диаграмм состояния многокомпонентных систем.

Тема 2.2. Химическое равновесие

Химический потенциал компонента, его свойства. Зависимость химического потенциала от давления и температуры. Химический потенциал идеального газа. Химический потенциал реального газа.

Химическое равновесие в гомогенных системах. Условия химического равновесия. Закон действия масс. Ящик Вант-Гоффа. Константа химического равновесия и способы ее выражения. Химическое сродство. Мера химического сродства. Стандартное сродство. Зависимость константы равновесия от температуры. Зависимость константы равновесия от давления. Уравнение изобары Вант-Гоффа. Уравнение изохоры Вант-Гоффа.

Раздел III. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Тема 3.1. Основные понятия химической кинетики

Предмет изучения химической кинетики. Термодинамические и кинетические критерии практической реализации химического процесса. Основные понятия химической кинетики: скорость по реагенту, скорость реакции, элементарная реакция, механизм реакции, молекулярность элементарной реакции, порядок реакции, лимитирующая стадия реакции.

Основной постулат химической кинетики. Константа скорости химической реакции. Частные порядки реакции и порядок реакции. Кинетическая классификация необратимых гомогенных реакций: реакции первого, второго, третьего и нулевого порядков. Кинетические уравнения и период полупревращения реагента. Расчеты по кинетическим уравнениям. Экспериментальные методы определения порядка реакции.

Тема 3.2. Механизм и кинетика химических реакций

Уравнение Аррениуса. Энергия активации элементарной реакции. Кажущаяся энергия активации. Способы активации различных реакций. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант – Гоффа.

Энергия активации. Энергетический барьер. Правило ступеней. Активные молекулы. Теория активных соударений. Истолкование энергии активации элементарной реакции в рамках этой теории. Стерический фактор. Теория активированного комплекса (переходного состояния).

Кинетическая классификация сложных реакций: параллельные, обратимые, последовательные, сопряженные реакции. Принцип независимого протекания отдельных элементарных стадий сложных химических реакций. Каталитические реакции. Влияние катализаторов на кинетические параметры реакций.

Тема 3.3. Твердофазовые химические реакции

Кинетика диффузионных процессов. Законы Фика. Зависимость коэффициентов диффузии от температуры и концентрации. Основные механизмы диффузии в твердых телах. Термодиффузия. Эффект Киркендалла.

Понятие о твердофазовых реакциях и их особенностях. Кинетика реакций в твердом состоянии. Теория Вагнера. Уравнение Таммана. Уравнения Яндера. Последовательность и механизм реакций в твердом состоянии. Лимитирующая стадия гетерогенного процесса. Факторы, влияющие на скорость твердофазовых реакций. Спекание. Механизм спекания. Термодинамическое условие спекания. Факторы, влияющие на процесс спекания. Активированное состояние твердых тел. Методы активирования твердых тел.

Классификация твердофазовых реакций. Практическое использование твердофазовых реакций в производстве материалов электронной техники.

Раздел IV. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Тема 4.1. Явления на границе раздела фаз

Виды поверхностей раздела фаз. Свободная поверхностная энергия и поверхностное натяжение. Смачивание. Адгезия. Когезия. Работа адгезии и когезии. Адсорбция. Теории адсорбции. Виды адсорбционных

взаимодействий. Молекулярная адсорбция. Хемосорбция. Десорбция. Уравнение изотермы адсорбции Генри. Теория Лэнгмюра. Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра. Теория БЭТ. Уравнение изотермы адсорбции БЭТ.

Тема 4.2. Адсорбция на границе фаз

Капиллярные явления. Закон Томпсона. Явления смачивания. Закон Юнга. Угол смачивания. Условия растекания. Гидрофобные, гидрофильные вещества. Поверхностно-активные вещества. Поверхностно-инактивные вещества.

Адсорбция на границе твердое тело-газ. Адсорбция на границе твердое тело-раствор. Эффект Ребиндера. Адсорбция на границе жидкость-газ. Адсорбция неэлектролитов. Адсорбция электролитов. Избирательная адсорбция. Правила Пескова и Фаянса. Частотол Лэнгмюра. Уравнение Фрейндлиха. Использование поверхностных явлений в производстве электронной техники.

Раздел V. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Тема 5.1. Теория растворов

Понятия раствора. Истинные растворы. Сольватация. Сольватные оболочки. Равновесные свойства растворов. Идеальный раствор. Предельно-разбавленный раствор. Неидеальные растворы. Регулярные растворы. Атермальные растворы.

Тема 5.2. Электролитическая диссоциация

Электролиты. Основные положения электролитической диссоциации. Степень диссоциации электролита. Закон разведения Оствальда. Термодинамические свойства электролитов. Влияние природы растворителя и химической связи на процесс диссоциации. Теория Дебая-Гюккеля. Активность электролитов. Ионная атмосфера. Ионная сила раствора. Основные механизмы переноса заряда в растворах электролитов. Предельный закон Дебая-Гюккеля.

Электропроводность растворов электролитов. Удельная электропроводность. Эквивалентная электропроводность. Механизм влияния ионной атмосферы на электропроводность. Закон квадратного корня Кольрауша. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Кинетика электрохимических реакций. Обратимые, квазиобратимые и необратимые электродные процессы.

ТРЕБОВАНИЯ К КУРСОВОЙ РАБОТЕ

Учебным планом специальности предусмотрена курсовая работа. Целью курсовой работы является практическая проработка основных разделов лекционного курса и получение практических навыков расчета основных термодинамических свойств физико-химических систем.

Курсовая работа включает в себя следующие разделы:

– теоретическая часть и анализ литературы по выбранной теме;

- расчетная часть в соответствии с тематикой курсовой работы;
- компьютерная презентация.

Примерный объем курсовой работы должен составлять 25-30 страниц.

В соответствии с учебным планом специальностей на выполнение курсовой работы отводится 40 часов.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Очная форма получения высшего образования

Номер раздела, темы, з	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов					Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия	Иное	
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	Основы химической термодинамики	18	18		6		
1.1.	Основные понятия химической термодинамики.	6	6		6		Контрольная работа Защита лабораторной работы
1.2.	Законы термодинамики.	8	6				Контрольная работа
1.3	Термодинамические потенциалы	4	6				Контрольная работа
2.	Фазовое и химическое равновесие	16	16		12		
2.1	Фазовое равновесие	10	10		8		Защита лабораторной работы Контрольная работа
2.2	Химическое равновесие	6	6		4		Контрольная работа Защита лабораторной работы

1	2	3	4	5	6	7	8
3.	Химическая кинетика	24	10		8		
3.1	Основные понятия химической кинетики	8	6		4		Защита лабораторной работы Контрольная работа
3.2	Механизм и кинетика химических реакций	4					
3.3	Твердофазовые химические реакции	12	4		4		Защита лабораторной работы
4.	Поверхностные явления	14	6		4		
4.1.	Явления на границе раздела фаз	6	2				
4.2.	Адсорбция на границе фаз	8	4		4		Защита лабораторной работы
5.	Электрохимия	12	2		4		
5.1	Теория растворов	6			4		Защита лабораторной работы
5.2	Электролитическая диссоциация	6	2				
	Курсовая работа						Защита курсовой работы
	Итого	84	50		34		Зачет, экзамен

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
заочная форма получения высшего образования, интегрированного со средним специальным образованием¹

Номер раздела, темы, з	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов					Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Семинарские(занятия	Лабораторные занятия	Иное	
1	2	3	4	5	6	7	8
	1 семестр						
1	Установочная лекция Основы химической термодинамики	2					
1.1	Основные понятия химической термодинамики	2					
	Итого за семестр:	2					
	2 семестр						
1	Основы химической термодинамики	4	6				
1.2	Законы термодинамики	2	4				
1.3	Термодинамические потенциалы	2	2				
	Установочная лекция 1. Цели и задачи курсового проектирования 2. Выдача заданий	2					

	Итого за семестр	6	6		-		зачет
1	2	3	4	5	6	7	8
	3 семестр						
2.	Фазовое и химическое равновесие	4	4		4		
2.1	Фазовое равновесие	2	2		4		Защита лабораторной работы
2.2	Химическое равновесие	2	2				
3	Химическая кинетика	2	2		4		
3.1	Основные понятия химической кинетики	2	2		4		Защита лабораторной работы
4	Поверхностные явления	2	2		2		
4.1	Явления на границе раздела фаз	1	2				
4.2	Адсорбция на границе фаз	1			2		Защита лабораторной работы
	Курсовая работа						Защита курсовой работы
	Итого за семестр	8	8		10		Экзамен

¹ Темы учебного материала, не указанные в Учебно-методической карте, отводятся на самостоятельное изучение студента.

Средства диагностики результатов учебной деятельности

Оценка уровня знаний студента производится по десятибалльной шкале в соответствии с критериями, утвержденными Министерством образования Республики Беларусь.

Для оценки достижений студента используется следующий диагностический инструментарий:

- система учета, контроля и стимулирования регулярной работы студента в семестре;
- устный и письменный опрос во время практических занятий;
- защита выполненных на практических занятиях индивидуальных заданий;
- защита лабораторных работ;
- проведение рейтинговых контрольных работ по отдельным блокам;
- выступление студента на конференции;
- защита курсовой работы;
- сдача зачета по дисциплине;
- сдача экзамена.

Методические рекомендации по организации и выполнению самостоятельной работы студентов

При изучении дисциплины рекомендуется использовать следующие формы самостоятельной работы:

- решение индивидуальных задач в аудитории во время проведения практических занятий под контролем преподавателя в соответствии с расписанием;
- выполнение индивидуальных расчетных заданий с консультациями преподавателя;
- подготовка курсовой работы по индивидуальным заданиям, в том числе разноуровневым заданиям.

Методы (технологии) обучения

С целью активизации познавательной деятельности студентов широко используются проблемные и креативные методы, способствующие более качественному и полному пониманию и усвоению учебного материала. Теоретические лекционные занятия должны предшествовать практическим и лабораторным работам, а также чередоваться с управляемой самостоятельной работой студентов.

При проведении занятий рекомендуется использовать информационные технологии, наглядные пособия, макеты и различные педагогические приемы. При изложении материала необходимо соблюдать единство терминологий и обозначений в соответствии с действующими стандартами, международную систему измерений СИ.

Учебно-методическое обеспечение должно быть ориентировано на разработку и внедрение в учебный процесс инновационных образовательных систем и технологий, адекватных компетентностному подходу в подготовке специалиста (вариативных моделей управляемой самостоятельной работы студентов, учебно-методических комплексов, модульных и рейтинговых систем обучения, тестовых и других систем оценивая уровня компетенций студентов и т.д.).