

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

О. І. Пилипенко

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної та заочної
форм навчання зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія)*

**Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2025**

Пилипенко О. І. Фізична хімія : конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної та заочної форм навчання зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія / О. І. Пилипенко ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2025. – 232 с.

Автор:

канд. техн. наук, доц. О. І. Пилипенко

Рецензент

О. В. Саввова, доктор технічних наук, професорка, професорка кафедри хімії та інтегрованих технологій (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова)

Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 5 від 21.10.2021

ЗМІСТ

Вступ.....	6
Розділ 1 Хімічна термодинаміка.....	7
1.1 Основні поняття хімічної термодинаміки	7
1.2 Перший закон термодинаміки. Внутрішня енергія, теплота, робота	10
1.3 Теплові ефекти процесів за постійного об'єму і за постійного тиску. Зв'язок між ними. Ентальпія	11
1.4 Закон Гесса і наслідки з нього. Термохімія.....	13
1.5 Теплоємність речовин за постійного об'єму або тиску	16
1.6 Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури. Рівняння Кірхгофа.....	18
1.7 Другий закон термодинаміки. Ентропія	21
1.8 Третій закон термодинаміки. Постулат Планка. Абсолютна ентропія речовини, її експериментальне визначення.....	25
1.9 Розрахунок зміни ентропії у різних процесах та в ході хімічної реакції	26
1.10 Термодинамічні потенціали як критерії рівноваги та можливості хімічних протікання процесів. Енергія Гіббса та енергія Гельмгольца	32
1.11 Характеристичні функції. Рівняння Гіббса – Гельмгольца	37
1.12 Концепція хімічного потенціалу. Рівняння Гіббса – Дюгема. Хімічний потенціал ідеального та реального газу	39
Розділ 2 Хімічна рівновага	43
2.1 Поняття про хімічну рівновагу. Константа рівноваги хімічної реакції, способи її вираження	43
2.2 Рівняння ізотерми хімічної реакції. Критерії рівноваги та можливості протікання хімічної реакції	48
2.3 Залежність константи рівноваги хімічної реакції від температури. Рівняння ізобари Вант-Гоффа	53
2.4 Розрахунок складу рівноважної суміші, рівноважного ступеня перетворення вихідних реагентів та рівноважного виходу продуктів реакції	58
2.5 Вплив різних факторів на положення рівноваги хімічної реакції. Принцип Ле Шательє – Брауна	60

Розділ 3 Фазові рівноваги	67
3.1 Фазова рівновага. Основні поняття та визначення	67
3.2 Умови рівноваги у гетерогенних системах. Правило фаз Гіббса	70
3.3 Фазові рівноваги у однокомпонентних системах. Рівняння Клапейрона – Клаузіуса	72
3.4 Фазові рівноваги в однокомпонентних системах	73
3.5 Діаграми стану однокомпонентних систем	77
3.6 Розчини, їхні види. Способи вираження складу розчинів	81
3.7 Тиск насиченої пари над розчином. Закони Рауля, Дальтона та Генрі	85
3.8 Тиск насиченої пари над розчином	85
3.9 Діаграми стану двокомпонентних систем типу «рідина – пара». Правило важеля. Закони Коновалова	89
3.10 Фізико-хімічні основи перегонки розчинів. Проста перегонка. Фракційна перегонка	102
3.11 Діаграми стану двокомпонентних систем типу «рідина – рідина»	109
3.12 Екстракція. Закон розподілу Нернста – Шилова	112
3.13 Діаграми стану двокомпонентних систем типу «тверде тіло – рідина» (діаграми плавкості)	118
3.14 Діаграми стану трикомпонентних систем	130
Розділ 4 Основи хімічної кінетики та каталізу	137
4.1 Предмет хімічної кінетики, її основний постулат. Прості та складні хімічні реакції	137
4.2 Застосування основного постулату хімічної кінетики до незворотних реакцій	146
4.3 Методи визначення порядку реакції	154
4.4 Складні реакції	164
4.5 Залежність швидкості та константи швидкості хімічної реакції від температури. Правило Вант-Гоффа	166
4.6 Рівняння Арреніуса. Енергія активації хімічної реакції, її експериментальне визначення	167
4.7 Теорія активних зіткнень та теорія активованого комплексу	171
4.8 Каталіз, його види. Причини каталітичної дії	174

4.9 Дифузія. Закони Фіка	177
Розділ 5 Електрохімія.....	181
5.1 Предмет електрохімії. Сильні та слабкі електроліти.	
Закон розведення Оствальда	181
5.2 Активність, середня іонна активність та середній іонний коефіцієнт активності сильного електроліту. Іонна сила розчину	184
5.3 Питома, молярна та еквівалентна електричні провідності. Закон Кольрауша. Емпіричне рівняння Кольрауша	190
5.4 Електроди. Електродний потенціал. Рівняння Нернста	202
5.5 Класифікація електродів.....	206
5.6 Гальванічні елементи. Електрорушійна сила гальванічного елемента.....	212
5.7 Класифікація гальванічних елементів.....	213
5.8 Хімічні джерела струму. Паливні елементи.....	223
5.9 Термодинаміка гальванічного елемента	227
Список використаної літератури	231

ВСТУП

Лекційний курс з навчальної дисципліни «Фізична хімія» розроблений для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія. Мета дисципліни – надати майбутньому інженеру-технологу необхідного об'єму знань з фізико-хімічних явищ, які є основою сучасної хімічної технології.

Фізична хімія є теоретичним фундаментом сучасної хімії та використовує теоретичні методи таких розділів фізики, як квантова механіка, статистика, термодинаміка, теорія поля та ін. Вона включає вчення про будову речовини, термодинаміку, хімічну кінетику та каталіз. Як окремі розділи у фізичній хімії виділяють електрохімію, фотохімію, фізичну хімію поверхневих явищ (у тому числі адсорбцію), радіаційну хімію, вчення про корозію металів, фізико-хімію високомолекулярних сполук, які зараз самостійні науки.

Лекційний курс, згідно з робочою програмою навчальної дисципліни «Фізична хімія», включає 5 розділів: розділ 1 «Хімічна термодинаміка», розділ 2 «Хімічна рівновага», розділ 3 «Фазові рівноваги», розділ 4 «Основи хімічної кінетики та каталізу», розділ 5 «Електрохімія».

Конспект лекцій має на меті допомогти студенту у вивченні дисципліни, підготуватися до виконання лабораторних і самостійних робіт та складання диференційованого заліку та екзамену. Автор сподівається, що конспект лекцій допоможе студенту зрозуміти фізико-хімічні принципи, на яких засновані всі процеси, які використовують у промисловості для отримання хімічних речовин та матеріалів.

РОЗДІЛ 1 ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Фізична хімія – це наука, що пояснює хімічні явища та встановлює їх загальні закономірності на основі принципів фізики з використанням експериментальних фізичних методів.

До **основних завдань** фізичної хімії відносяться вивчення та пояснення закономірностей, що визначають напрямок протікання і швидкість хімічних процесів, впливу на ці процеси різних факторів з метою визначення умов досягнення максимального виходу необхідних продуктів. Однією з найважливіших проблем сучасної фізичної хімії є з'ясування зв'язку між будовою речовини та її реакційною здатністю.

Термодинаміка вивчає зв'язок між теплотою, роботою та макроскопічними властивостями речовин незалежно від простору і часу. У рівноважній термодинаміці (на відміну від нерівноважної) час як параметр відсутній. Розрізняють загальну, технічну та хімічну термодинаміку.

У загальній термодинаміці розробляються основні положення термодинаміки та її математичний апарат. У рамках технічної термодинаміки описуються явища, пов'язані з обміном енергії у тепловій та механічній формах; вона дає теоретичне обґрунтування принципів конструювання та експлуатації різних теплових машин та апаратів, у тому числі двигунів внутрішнього згоряння, реактивних двигунів, паросилових установок, холодильних машин та ін. У хімічній термодинаміці за допомогою термодинамічних методів вивчаються хімічні реакції та фізико-хімічні процеси, залежності властивостей речовин від їх складу, агрегатного стану та зовнішніх параметрів – температури, тиску та ін. Найчастіше під хімічною термодинамікою розуміють тільки вчення про хімічну рівновагу, основним завданням якого є передбачення напрямку протікання хімічної реакції, рівноважного виходу продуктів та рівноважного складу реакційної суміші залежно від складу вихідної суміші, температури та тиску. Водночас вчення про хімічну рівновагу нерозривно пов'язане з термохімією, термодинамікою розчинів, вченням про фазові рівноваги, термодинамікою поверхневих явищ, вченням про електродні потенціали, статистичною термодинамікою та ін.

1.1 Основні поняття хімічної термодинаміки

Основним об'єктом фізичної хімії є термодинамічна система, під якою розуміють частину навколишнього світу, що включає в себе сукупність деяких

об'єктів, вибрану для вивчення її властивостей і відокремлену від решти світу реальним або уявним кордоном (межею розділу).

Залежно від характеру взаємодії з навколишнім середовищем розрізняють ізольовані, закриті та відкриті системи. **Ізольована система** не здатна обмінюватися з навколишнім середовищем ні енергією, ні речовиною та має постійний об'єм; **закрита система** може обмінюватися з навколишнім середовищем енергією, але не речовиною; **відкрита система** здатна обмінюватися з довкіллям як енергією, так і речовиною.

За ступенем складності системи ділять на **гомогенні** (однофазні) і **гетерогенні** (багатофазні), а також на **одно-** та **багатокомпонентні**.

Під **термодинамічним параметром** розуміють певну властивість системи (температура, тиск тощо), що характеризує її стан. **Екстенсивні параметри** (об'єм, енергія тощо) залежать, а **інтенсивні** (температура, тиск) – не залежить від маси системи.

Екстенсивні параметри стану мають властивість **адитивності**, тобто значення екстенсивного параметра E для системи в цілому складається із значень екстенсивних параметрів окремих частин цієї системи E_i :

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n. \quad (1.1)$$

Так, маса m та об'єм V системи в цілому складаються з мас та об'ємів окремих частин системи:

$$\begin{aligned} m &= m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n; \\ V &= V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_n. \end{aligned}$$

Інтенсивні параметри стану не є адитивними, але мають наступну характерну властивість. Якщо система знаходиться в стані рівноваги, то значення будь-якого інтенсивного параметра I у кожній частині системи I_i однакові та дорівнюють значенню цього параметра для системи в цілому I :

$$I = I_1 + I_2 + I_3 + \dots + I_n. \quad (1.2)$$

Так, якщо система знаходиться в рівновазі, то температура кожної її частини однакова і дорівнює температурі системи в цілому (T):

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_n.$$

Це ж можна сказати щодо будь-якого іншого інтенсивного параметру стану системи, наприклад, щодо тиску p :

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n.$$

Стан системи – це сукупність її термодинамічних параметрів, які можуть бути зв'язані між собою **рівнянням стану**, прикладом якого для ідеального газу є рівняння Менделєєва – Клапейрона $pV = nRT$ або $f(n, p, V, T) = 0$.

Термодинамічний процес є зміною стану системи, що супроводжується зміною хоча б одного її параметра, який у кінці процесу приймає визначене значення. Розрізняють **ізоترمичні** ($T = \text{const}$), **ізобаричні** ($p = \text{const}$), **ізохорні** ($V = \text{const}$), **адіабатні** ($Q = 0$), **екзотермічні** ($Q < 0$) та **ендотермічні** ($Q > 0$) процеси. Процеси можуть бути **самочинними** (що відбуваються без втручання або підведення енергії ззовні) та **несамочинними** (які відбуваються за рахунок енерговитрат ззовні), **оборотними** і **необоротними**.

Оборотний термодинамічний процес – це процес, який може бути проведений у зворотному напрямку без того, щоб у системі чи навколишньому середовищі залишилися будь-які зміни. У результаті протікання самочинних процесів улюбій ізольованій системі з часом встановлюється рівновага, тобто такий стан, за якого параметри системи залишаються незмінними у часі, причому зі стану стійкої рівноваги система без втручання ззовні вийти не може.

Круговий (циклічний) процес – процес, за перебігу якого система повертається у вихідний стан. **Хімічна реакція** – різновид процесу, за якого спостерігається зміна хімічного складу системи.

Функція стану є такою властивістю системи, величина якої повністю визначається даним станом системи, а її зміна під час переходу системи з одного стану до іншого не залежить від шляху переходу, а визначається лише початковим і кінцевим станом системи. Нехай система переходить зі стану 1 у стан 2 трьома шляхами: I, II, III (рис. 1.1).

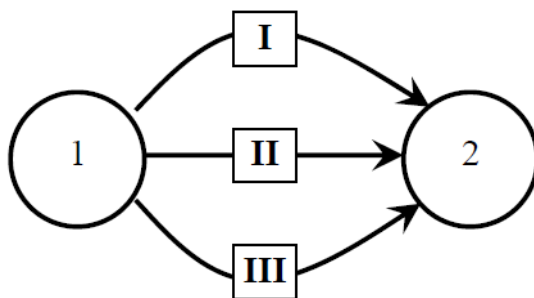


Рисунок 1.1 – Ілюстрація функції стану

Тоді зміна ($\Delta\Phi$) функції стану (Φ) дорівнює:

$$\Delta\Phi_I = \Delta\Phi_{II} = \Delta\Phi_{III} = \Phi_2 - \Phi_1 = \Delta\Phi. \quad (1.3)$$

Прикладами функцій стану є теплота Q , робота A , внутрішня енергія U .

1.2 Перший закон термодинаміки. Внутрішня енергія, теплота, робота

Нульовий закон термодинаміки (закон теплової рівноваги або принцип Фаулера) – дві системи, що знаходяться у тепловій рівновазі з третьою, перебувають у тепловій рівновазі одна з одною.

Перший закон термодинаміки – теплота, що підводиться до системи, витрачається на зміну внутрішньої енергії системи та на здійснення системою роботи над навколишнім середовищем:

$$\delta Q = dU + \delta A; \quad (1.4)$$

$$Q = \Delta U + A, \quad (1.5)$$

де δ – нескінченно мала величина функції процесу (Q або A);

Q – теплота процесу;

d – нескінченно мала зміна функції стану (U);

U – внутрішня енергія;

A – робота процесу;

Δ – кінцева зміна будь-якого параметра.

Рівняння (1.4) є диференціальною, а (1.5) – інтегральною формою запису першого закону термодинаміки.

Під **внутрішньою енергією** системи розуміють суму всіх видів енергії системи за винятком її кінетичної енергії системи як цілого та її потенційної енергії стану.

Робота та теплота є **не видами енергії**, а є способами її передачі, причому під роботою розуміють передачу енергії у вигляді впорядкованого (узгодженого), а під теплотою – у вигляді хаотичного (неузгодженого) руху частинок.

Знаки теплоти та роботи в термодинаміці визначаються напрямком передачі енергії: $\delta Q > 0$, якщо теплота поглинається (**ендотермічний процес**), і $\delta Q < 0$, якщо теплота виділяється системою (**екзотермічний процес**). Робота вважається **негативною** ($\delta A < 0$), якщо вона виконується над системою, і **позитивною** ($\delta A > 0$), якщо вона виконується системою.

Елементарну (нескінченно малу) роботу процесу δA часто представляють у вигляді суми двох доданків:

$$\delta A = \delta A' + p dV, \quad (1.6)$$

де $\delta A'$ – елементарна корисна робота;

$p dV$ – елементарна робота (робота розширення системи проти сил зовнішнього тиску).

З урахуванням (1.6) перший закон термодинаміки можна записати так:

$$\delta Q = dU + \delta A' + p dV. \quad (1.7)$$

Якщо процес проводиться в ізохорних умовах, тобто $V = \text{const}$, то робота розширення $p dV = 0$ і:

$$\delta Q = dU + \delta A'. \quad (1.8)$$

Якщо корисна робота не здійснюється, тобто $\delta A' = 0$:

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (1.9)$$

Якщо система здійснює круговий процес, $\Delta U = 0$ і (1.5) набуває вигляду:

$$Q = A, \quad (1.10)$$

Звідси випливає **неможливість створення вічного двигуна** першого роду, тобто такого періодично діючого пристрою, який здатний виконувати роботу без підведення тепла ззовні (тобто без будь-яких енерговитрат).

1.3 Теплові ефекти процесів за постійного об'єму і за постійного тиску.

Зв'язок між ними. Ентальпія

Для хімічної реакції $\delta A' = 0$ і перший закон термодинаміки має вигляд (1.9). Для реакції, що проходить у ізохорних умовах $V = \text{const}$, $dV = 0$ та з (1.9) отримаємо:

$$\delta Q_v = dU; \quad (1.11)$$

$$Q_v = U. \quad (1.12)$$

Отже, якщо реакція протікає за $V = \text{const}$, її тепловий ефект Q_V дорівнює зміні внутрішньої енергії під час реакції. Оскільки внутрішня енергія є функцією стану системи, то Q_V також набуває властивості функції стану системи та її значення не залежить від шляху переходу системи з вихідного стану до кінцевого.

Для реакції, що проходить у ізобарних умовах $p = \text{const}$, $pdV = d(pV)$ та:

$$\delta Q_p = dU + d(pV) = d(U + pV), \quad (1.13)$$

Під знаком диференціала стоїть нова функція стану яку називають **ентальпією** і позначають $H = U + pV$. Як і внутрішня енергія, ентальпія вимірюється у джоулях (Дж). Тоді:

$$\delta Q_p = dH; \quad (1.14)$$

$$Q_p = H \quad (1.15)$$

Таким чином, тепловий ефект реакції, що протікає за сталого тиску, дорівнює зміні ентальпії ΔH і також приймає властивості функції стану та не залежить від способу переходу від вихідних речовин до продуктів реакції.

Розглянемо реакцію, що протікає за постійного тиску. За визначенням $H \equiv U + pV$, тому:

$$\begin{aligned} \delta H &= d(U + pV) = dU + pdV + Vdp = dU + pdV (p = \text{const}); \\ \Delta H &= \Delta U + p\Delta V. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Якщо реакції протікають без участі газоподібних речовин (тобто у твердій або рідкій фазі), то $\Delta V \approx 0$ і:

$$\Delta H = \Delta U \text{ та } Q_p \approx Q_V. \quad (1.17)$$

Якщо у реакції приймають участь газоподібні речовини, то, записавши рівняння Менделєєва – Клапейрона для початкового $pV_1 = n_1RT$ та кінцевого стану системи $pV_2 = n_2RT$ для процесу, що протікає за p і $T = \text{const}$, отримаємо:

$$\begin{aligned} p(V_2 - V_1) &= (n_2 - n_1)RT; \\ p\Delta V &= \Delta nRT. \end{aligned} \quad (1.18)$$

де n_1 та V_1 – вихідна кількість молей газоподібних речовин (вихідних реагентів) та їх сумарний об'єм;

n_2 та V_2 – кінцева кількість молей газоподібних речовин (продуктів реакції) та їх сумарний об'єм;

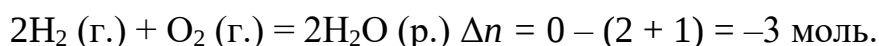
ΔV – зміна об'єму системи у ході реакції;

Δn – зміна числа молей газоподібних речовин у результаті однократного проходження реакції, яке відповідає перетворенню такої кількості молей кожної з реагуючих речовин, що відповідає їх стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Виходячи з цього:

$$\Delta n = \sum_{\text{прод.}} n_j - \sum_{\text{вих.}} n_i . \quad (1.19)$$

Наприклад, для реакцій:



Під час написання хімічних рівнянь у термодинаміці після кожної формули хімічної сполуки потрібно в дужках вказувати агрегатний стан речовини. Прийнято газоподібну фазу речовини позначати літерою «г.», рідку – літерою «р.», тверду – літерами «тв.». Якщо речовина існує у вигляді декількох модифікацій, то у дужках вказують за участі якої модифікації відбувається процес, наприклад, вуглецю у вигляді графіту або алмазу.

Підставляючи (1.18) у (1.16), отримуємо:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta nRT ; \\ Q_p &= Q_v + \Delta nRT . \end{aligned} \quad (1.20)$$

1.4 Закон Гесса і наслідки з нього. Термохімія

Відповідно до **закону Гесса**, тепловий ефект реакції, яка проходить за постійних температурі і тиску ($Q_p = \Delta H$) або за постійного об'єму ($Q_v = \Delta U$), залежить тільки від природи та стану вихідних реагентів і продуктів реакції та не залежить шляху числа та виду проміжних стадій (шляху реакції).

Розглянемо процес переходу від вихідних речовин до продукту реакції за p і $T = \text{const}$. Складемо так званий **термохімічний цикл** (рис. 1.2).

Приймемо, що реакцію можна провести в одну (І шлях), дві (ІІ шлях) або три (ІІІ шлях) стадії.

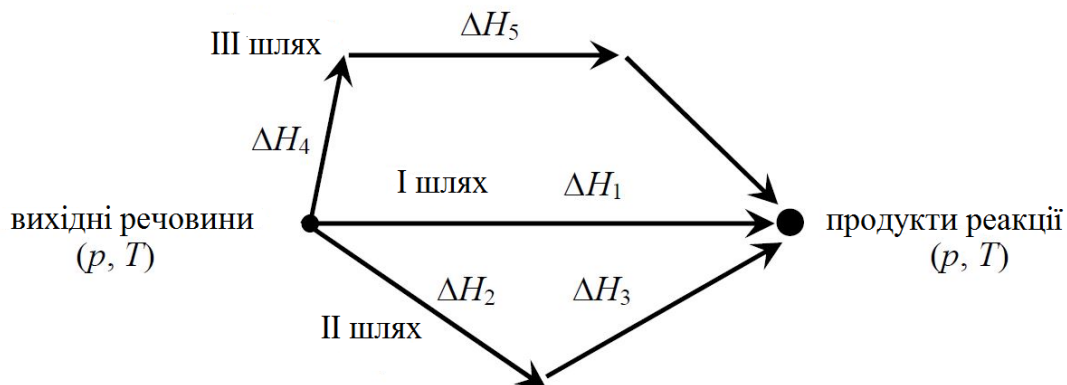


Рисунок 1.2 – Ілюстрація закону Гесса

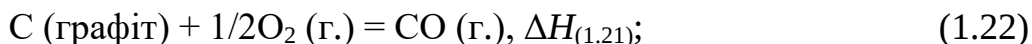
Згідно закону Гесса:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6.$$

Так, наприклад, тепловий ефект реакції:



відповідно до закону Гесса, дорівнює сумі теплових ефектів реакцій:



$$\Delta H_{(1.21)} = \Delta H_{(1.22)} + \Delta H_{(1.23)}.$$

Тепловий ефект реакції за стандартних умов ΔH^0 – кількість теплоти, що виділяється або поглинається в результаті однократного проходження пробігу хімічної реакції за стандартних умов. Тепловий ефект реакції, що проходить за стандартних умовах та температурі 298 К, позначають як ΔH_{298}^0 .

Розрахувати тепловий ефект хімічної реакції за стандартних умов можна, використовуючи наслідки із закону Гесса.

Перший наслідок із закону Гесса: стандартний тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою стандартних теплот утворення з простих речовин

продуктів реакції та сумою стандартних теплот утворення з простих речовин вихідних реагентів з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta H_{f,298}^0 - \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{f,298}^0, \quad (1.21)$$

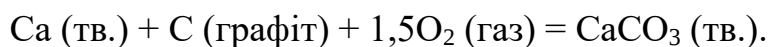
де $\Delta H_{f,298}^0$ – стандартна теплота утворення хімічної сполуки з простих речовин, Дж·моль⁻¹;

ν – стехіометричні коефіцієнти учасників реакції.

Реакція протікає за стандартних умов, якщо всі її учасники (і вихідні реагенти, і продукти реакції) знаходяться в **стандартному стані**. Основним стандартним станом **газоподібних речовин** є стан ідеального газу з парціальним тиском $p = 1$ атм (101 325 Па) за будь-якої фіксованої температури. Для **твердих та рідких речовин** основний стандартний стан – це стан чистої речовини, що знаходиться за зовнішнього тиску $p = 1$ атм за заданої температури. У визначення стандартного стану фіксована температура не входить, хоча часто говорять про так звану стандартну температуру, що дорівнює 298,15 К (округлено 298 К). На даний час стандартним тиском є 1 бар = 105 Па $\approx$ 1 атм.

Стандартна теплота утворення хімічної сполуки з простих речовин $\Delta H_{f,298}^0$ – це тепловий ефект реакції утворення 1 моля хімічної сполуки з простих речовин за стандартних умов і температури 298 К. Для **простих речовин** $\Delta H_{f,298}^0 = 0$. Під простою речовиною у термодинаміці розуміють речовину, яка складається з атомів одного виду і знаходиться у найбільш стійкому за стандартних умов та даної температури (за 298 К) стані (наприклад, за стандартних умов і $T = 298$ простими речовинами є газоподібний хлор Cl₂ (г.), рідкий бром Br₂ (р.) і кристалічний йод I₂ (тв.).

Наприклад, $\Delta H_{f,298}^0(\text{CaCO}_3, \text{тв.}) = -1206,83$ кДж/моль. Це тепловий ефект реакції утворення 1 молю кристалічного карбонату кальцію з кристалічних кальцію (метал), вуглецю (графіт) і газоподібного кисню за стандартних умов і температури 298 К:



Другий наслідок із закону Гесса: стандартний тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою стандартних теплот згоряння вихідних реагентів та

сумою стандартних теплот згоряння продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

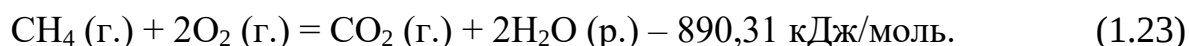
$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{298, \text{ згоряння}, i}^0 - \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta H_{298, \text{ згоряння}, j}^0, \quad (1.22)$$

де $\Delta H_{298, \text{ згоряння}}^0$ – стандартна теплота згоряння хімічної сполуки, кДж/моль;

ν – кількості речовин, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам учасників реакції (індекс j відповідає продуктам реакції, індекс i – вихідним реагентам), моль.

Стандартна теплота згоряння хімічної сполуки $\Delta H_{298, \text{ згоряння}}^0$ – кількість теплоти, що виділяється у результаті окиснення 1 моля хімічної сполуки газоподібним молекулярним киснем за стандартних умов і температури 298 К з утворенням певних продуктів реакції. Вважають, що під час окиснення органічних речовин карбон окислюється з утворенням CO_2 (г.), гідрогену – до H_2O (р.), нітрогену – до N_2 (г.) та ін., причому для цих речовин $\Delta H_{298, \text{ згоряння}}^0 = 0$.

Наприклад, $\Delta H_{298, \text{ згоряння}}^0(\text{CH}_4) = -890,31$ кДж/моль. Це тепловий ефект реакції окислення 1 моль газоподібного метану газоподібним молекулярним киснем з утворенням вуглекислого газу та рідкої води за стандартних умов і температури 298 К:



Форму запису рівняння (1.23) називають **термохімічним рівнянням реакції**. Знак «–» перед значенням теплового ефекту показує, що реакція супроводжується виділенням теплової енергії, тобто є екзотермічною.

1.5 Теплоємність речовин за постійного об'єму або тиску

Під **теплоємністю** розуміють кількість теплоти, необхідну для нагрівання певної кількості речовини на 1 К. Теплоємність є екстенсивною величиною. Розрізняють питому та молярну теплоємність.

Питома теплоємність $c_{\text{пит.}}$, Дж/(кг·К) дорівнює кількості теплоти у Дж, необхідної для нагрівання одиниці маси (1 кг) речовини на 1 К. **Молярна теплоємність** c , Дж/(моль·К) дорівнює кількості теплоти, необхідної для нагрівання на 1 К 1 моля речовини.

Розрізняють ізохорну c_v і ізобарну c_p теплоємність речовини. Оскільки $\delta Q_v = dU$ (за $V = \text{const}$), а $\delta Q_p = dH$ (за $p = \text{const}$), то для молярних ізохорної та ізобарної теплоємностей можна записати:

$$c_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{dU}{dT}; \quad (1.24)$$

$$c_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT}. \quad (1.25)$$

Для ідеального газу ізохорна та ізобарна теплоємності зв'язані співвідношенням, яке називається **рівнянням Майєра**:

$$c_p = c_v + R; \quad (1.26)$$

У довідниках наведені значення стандартної молярної ізобарної теплоємності речовини $c_{p, 298}^0$, тобто теплоємності 1 моля речовини за стандартних умов ($p = 1 \text{ атм}$, $T = 298 \text{ К}$).

Теплоємність речовини залежить від температури. Для температур вище за кімнатну залежність теплоємності зазвичай виражають у вигляді поліномів:

$$c_p^0 = a + bT + cT^2; \quad (1.27)$$

$$c_p^0 = a + bT + \frac{c'}{T^2}. \quad (1.28)$$

За практичних розрахунків температурною залежністю теплоємності часто нехтують, приймаючи, що у вузькому інтервалі температур вона практично постійна $c_p^0 \approx f(T) = c_{p, 298}^0$.

З формули (1.25) легко отримати вираз для розрахунку кількості теплоти, необхідної для ізобарного нагрівання 1 моля речовини від початкової температури T_1 до кінцевої T_2 :

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^T c_p dT = c_p (T_2 - T_1); \quad (1.29)$$

Якщо нагрівання проводиться за стандартному тиску ($p = 1$ атм), $T_1 = 298$ К, $T_2 = T$, то, приймаючи, що $c_p^0 = c_{p, 298}^0 \neq f(T)$:

$$Q_p^0 = \Delta H^0 = \int_{298}^T c_{p, 298} dT = c_{p, 298} (T - 298). \quad (1.30)$$

Якщо нагрівають n моль речовини, то:

$$Q_p^0 = \Delta H^0 = n \int_{298}^T c_{p, 298} dT = n c_{p, 298} (T - 298). \quad (1.31)$$

1.6 Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури. Рівняння Кірхгоффа

Тепловий ефект хімічної реакції залежить від температури. За $p = \text{const}$ ця залежність виражається **рівнянням Кірхгоффа**:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p, \quad (1.32)$$

де Δc_p – зміна ізобарної теплоємності в результаті однократного проходження хімічної реакції, Дж/ К:

$$\Delta c_p = \sum_{j=1}^m \nu_j c_{p, j} - \sum_{i=1}^m \nu_i c_{p, i}, \quad (1.33)$$

Якщо реакція протікає за стандартних умов, то рівняння Кірхгоффа набуває вигляду:

$$\frac{d\Delta H^0}{dT} = \Delta c_p^0, \quad (1.34)$$

де Δc_p^0 – зміна стандартної ізобарної теплоємності реагентів внаслідок однократного проходження хімічної реакції, Дж/ К.

Рівняння (1.32) і (1.34) називають **диференціальними формами** рівняння Кірхгофа, а параметри $(\frac{\partial \Delta H}{\partial T})_p$ і $\frac{d\Delta H^0}{dT}$ – **температурними коефіцієнтами** теплового ефекту хімічної реакції.

Аналіз рівняння (1.34) показує, що залежно від знаку Δc_p^0 можуть мати місце різні випадки (рис. 1.3):

1. $\Delta c_p^0 > 0$, значить $\frac{d\Delta H^0}{dT} > 0$. Функція ΔH^0 є зростаючою функцією температури, тобто в цьому випадку зі зростанням температури ΔH^0 збільшується;

2. $\Delta c_p^0 < 0$, значить $\frac{d\Delta H^0}{dT} < 0$. В даному випадку ΔH^0 є спадаючою функцією температури, тобто зі зростанням температури ΔH^0 зменшується;

3. $\Delta c_p^0 = 0$, значить $\frac{d\Delta H^0}{dT} = 0$. Це означає, що ΔH^0 не залежить від температури (наприклад, для твердофазних реакцій).

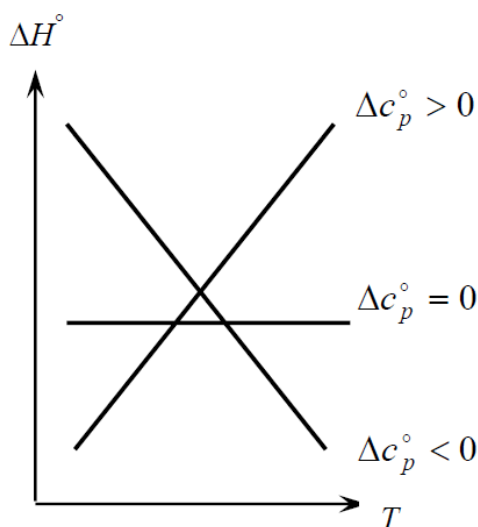


Рисунок 1.3 – Температурні залежності теплового ефекту хімічної реакції ΔH^0 за різних знаків Δc_p^0

Для практичних розрахунків рівняння Кірхгофа треба проінтегрувати, попередньо розділивши змінні:

$$\int_{\Delta H^0(T_1)}^{\Delta H^0(T_2)} d\Delta H^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p^0 dT. \quad (1.35)$$

У результаті отримаємо рівняння Кірхгофа в інтегральній формі:

$$\Delta H^0(T_2) = \Delta H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p^0 dT. \quad (1.36)$$

Якщо $T_1 = 298 \text{ K}$ і $T_2 = T$, то рівняння Кірхгофа набуде вигляду:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p^0 dT, \quad (1.37)$$

де ΔH_T^0 – тепловий ефект хімічної реакції за температури T ;

ΔH_{298}^0 – тепловий ефект хімічної реакції за 298 K (може бути розрахований за рівняннями (1.21) чи (1.22)).

На практиці, особливо у розрахунках, в яких не потрібна висока точність, використовують такі наближення:

1) приймають, що $\Delta c_p^0 \approx 0$, тобто в результаті реакції сумарна теплоємність речовин не змінюється (інакше кажучи, сумарна теплоємність продуктів реакції дорівнює сумарній теплоємності вихідних реагентів). Це наближення добре виконується для твердофазних реакцій (всі учасники яких – вихідні реагенти та продукти реакції – знаходяться у твердому агрегатному стані). Для цих реакцій справедливе **правило адитивності Коппа – Неймана**: теплоємність системи, в якій протікає твердофазна реакція, під час цієї реакції не змінюється:

$$\sum_{j=1}^m \nu_j c_{p,j} = \sum_{i=1}^n \nu_i c_{p,i}. \quad (1.38)$$

Тоді:

$$\Delta H_T^0 \approx \Delta H_{298}^0; \quad (1.39)$$

2) вважають, що $\Delta c_p^0 \neq f(T) = \Delta c_{p,298}^0$. Тоді:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_{p,298}^0 (T - 298). \quad (1.40)$$

де $\Delta c_{p, 298}^0$ – зміна стандартної ізобарної теплоємності внаслідок однократного проходження хімічної реакції, Дж/К:

$$\Delta c_{p, 298}^0 = \sum_{j=1}^m \nu_j c_{p, 298, j} - \sum_{i=1}^n \nu_i c_{p, 298, i} \quad (1.41)$$

Розрахунок теплот фазових перетворень (випаровування, плавлення та ін.) проводиться аналогічно розрахунку теплового ефекту хімічної реакції, але з невеликою відмінністю. Оскільки теплота фазового перетворення розраховується на один моль речовини (за визначенням), то вона виражається не в кілоджоулях (кДж) (як для теплового ефекту хімічної реакції), а в кілоджоулях на моль (кДж/моль). Так, для процесу:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O (р.)} &= \text{H}_2\text{O (г.)} \quad (p = 1 \text{ атм}, T = 373 \text{ К}); \\ \Delta H_{\text{вип. 373}}^0 &= \Delta H_{\text{вип. 298}}^0 + \Delta c_{p, 298}^0 (373 - 298); \end{aligned} \quad (1.42)$$

$$\Delta H_{\text{вип. 298}}^0 = \Delta H_{\text{f, 298, H}_2\text{O (г.)}}^0 - \Delta H_{\text{f, 298, H}_2\text{O (р.)}}^0; \quad (1.43)$$

$$\Delta c_{p, 298}^0 = \Delta c_{p, 298, \text{H}_2\text{O (г.)}}^0 - \Delta c_{p, 298, \text{H}_2\text{O (р.)}}^0, \quad (1.44)$$

причому у даному випадку $[\Delta H_{\text{вип. 373}}^0] = [\Delta H_{\text{вип. 298}}^0] = \text{кДж/моль}$, $[\Delta c_{p, 298}^0] = \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ (випаровування – фазовий перехід).

1.7 Другий закон термодинаміки. Ентропія

У ізольованій системі за відсутності зовнішнього впливу можуть протікати лише самочинні процеси. Перший закон термодинаміки не можна визначити можливість протікання процесу і вказати умови, за яких настає стан рівноваги. Спочатку (у ХІХ ст.) як критерій можливості протікання самочинних процесів використовували знак їхнього теплового ефекту.

Відповідно до **принципу Берто** самочинно можуть протікати тільки екзотермічні ($\Delta H < 0$) реакції або процеси. Найчастіше це справді так, однак у природі є велика кількість процесів, що протікають мимовільно і які супроводжуються не виділенням, а поглинанням тепла ($\Delta H > 0$): розчинення речовин у воді, випаровування рідин і т. д.

Суворий критерій спрямованості процесів може бути даний тільки за допомогою другого закону термодинаміки, що вводить концепцію ентропії.

Існує декілька формулювань цього закону.

Формулювання Клаузіуса: єдиним результатом будь-якої сукупності процесів не може бути перехід теплоти від менш нагрітого тіла до більш нагрітого.

Формулювання Томсона (Кельвіна): єдиним результатом будь-якої сукупності процесів не може бути повне перетворення теплоти на роботу. Іншими словами, ніяка сукупність процесів не може зводитися тільки до перетворення теплоти на роботу, тоді як перетворення роботи на теплоту може бути єдиним результатом процесу (сукупності процесів).

Формулювання Планка: кожен фізичний чи хімічний процес у природі протікає таким чином, щоб збільшити суму ентропій всіх тіл у цьому процесі.

Формулювання Фермі: найбільш стійким станом ізольованої системи є стан з максимальною ентропією.

Формулювання Больцмана: будь-який самочинний процес протікає у напрямі, у якому система переходить із менш ймовірного стану в більш ймовірний.

Математичним записом другого закону термодинаміки є так зване **рівність – нерівність Клаузіуса** у диференційній (1.45) або інтегральній (1.46) формі:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}; \quad (1.45)$$

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.46)$$

де S – нова функція стану, названа ентропією, Дж/К;

$\frac{\delta Q}{T}$ – елементарна наведена теплота процесу, Дж/К.

Знак « $\geq$ » відноситься до оборотних, а « $>$ » – до необоротних процесів.

Згідно з Клаузіусом, існує певна величина (термодинамічна функція), яка є функцією стану та зміна якої для оборотного ізотермічного процесу дорівнює наведеній теплоті процесу. Ця величина була названа ним **ентропією**.

Термодинаміка нічого не говорить щодо фізичного сенсу ентропії і ніяк не пов'язує її з молекулярною будовою речовини. Л. Больцман, вивчаючи молекулярно-кінетичні властивості газів, показав, що зміст другого закону термодинаміки та сенс ентропії цілком визначається атомно-молекулярною структурою речовини та носить статистичний (імовірнісний) характер.

Ентропія є функцією термодинамічної вірогідності стану системи:

$$S = k_B \ln W, \quad (1.47)$$

де k_B – постійна Больцмана, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

W – термодинамічна ймовірність стану системи, що показує яким числом рівноймовірних мікростанів може бути реалізований даний макростан системи.

Макростан системи являє собою сукупність макропараметрів (параметрів, що характеризують систему в цілому, наприклад тиск p , температура T), а мікростан – сукупність мікропараметрів (параметрів, що характеризують окремі частинки, що складають систему, наприклад координати x_i, y_i, z_i та швидкості $v_{x,i}, v_{y,i}, v_{z,i}$ цих частинок), що характеризують систему.

Постійна Больцмана пов'язана з універсальною газовою сталою R співвідношенням:

$$k_B = \frac{R}{N_A}, \quad (1.48)$$

де N_A – число Авогадро, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

Рівняння (1.48) називається **формулою Больцмана**.

Необхідно відрізнити термодинамічну ймовірність від математичної. Математична ймовірність дорівнює відношенню термодинамічної ймовірності до загального числа станів з однакової енергією, вона завжди менша або дорівнює 1; термодинамічна ймовірність дорівнює одиниці або більша за неї, причому W для реальних систем, що складаються з великої кількості частинок (атомів, молекул або іонів), виражається досить великими числами.

Для ізольованих систем ($\delta Q = 0, Q = 0$) другий закон термодинаміки може бути записаний у вигляді:

$$dS \geq 0, \Delta S \geq 0; \quad (1.49)$$

$$\Delta S_{\text{необор.}} \geq 0 \text{ (для необоротних процесів);} \quad (1.50)$$

$$\Delta S_{\text{обор.}} \geq 0 \text{ (для оборотних процесів),} \quad (1.51)$$

і сформульований наступним чином: в ізольованій системі будь-який мимовільний процес протікає тільки зі збільшенням ентропії і закінчується тоді, коли ентропія системи S досягає свого максимального значення (система приходить у стан стійкої рівноваги; формулювання Планка і Фермі).

Проілюструвати все сказане можна за допомогою залежності ентропії системи S від шляху процесу за $U, V = \text{const}$ (рис. 1.4). **Шлях процесу** – яка-небудь величина, яка змінюється під час перебігу процесу і піддається експериментальному визначенню. Як видно, система може спонтанно переходити зі стану А у стан В ($A \rightarrow B$), а також зі стану С у стан В ($C \rightarrow B$), тоді як зворотні процеси ($B \rightarrow A, B \rightarrow C$) термодинамічно неможливі. Стан В є рівноважним станом системи.

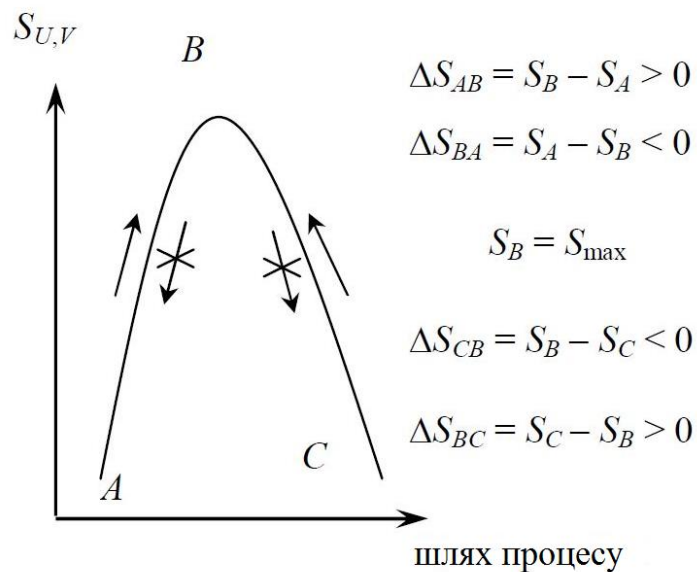


Рисунок 1.4 – Ентропія як критерій рівноваги та можливості протікання процесів у ізольованих системах

Таким чином, критерії можливості протікання процесів і рівноваги для ізольованих систем мають наступний вигляд:

$dS > 0, S > 0$ – процес термодинамічно можливий;

$dS = 0, d^2S < 0, \Delta S = 0$ – система знаходиться у рівновазі;

$dS < 0, \Delta S < 0$ – процес термодинамічно неможливий.

За цього $dS = 0$ є умовою рівноваги (умова екстремуму), а $d^2S < 0$ – умовою стійкості цієї рівноваги (показує, що екстремум є максимумом функції).

1.8 Третій закон термодинаміки. Постулат Планка.

Абсолютна ентропія речовини, її експериментальне визначення

Третій закон термодинаміки у вигляді постулату Планка має таке формулювання: ентропія ідеального індивідуальної кристалічної речовини за абсолютного нуля дорівнює нулю. Математично закон записується так:

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} S_T^0 = 0 \text{ або } S_0^0 = 0 \quad (1.52)$$

Ідеальна кристалічна речовина – це тверде тіло з ідеальною, бездефектною кристалічною решіткою; термін «індивідуальне» вказує на те, що йдеться не про твердий розчин, в якому навіть за нульової температури залишається деякий безлад. Постулат Планка не виконується для реальних кристалічних речовин, оскільки у них, на відміну від ідеальних кристалів, завжди є домішки та різного роду дефекти кристалічної решітки, і для них навіть за $T = 0 \text{ K}$ ентропія більша за нуль. Постулат Планка не виконується також для сплавів (що є твердими розчинами) та скла (аморфних твердих тіл, тобто твердих тіл, що не мають кристалічної структури).

Постулат Планка можна обґрунтувати за допомогою формули Больцмана (1.48). Справді, оскільки стан ідеального кристала можна реалізувати єдиним способом, то за $T = 0 \text{ K}$ термодинамічна можливість системи $W = 1$, і отже $S_0^0 = 0$.

Легко показати, що для оборотних процесів за $p = \text{const}$:

$$dS = \frac{c_p}{T} dT \text{ або } dS^0 = \frac{c_p^0}{T} dT \text{ (за } p = 1 \text{ атм)}. \quad (1.53)$$

Інтегруючи (1.53) від $T = 0 \text{ K}$ до $T \text{ (K)}$ і від S_0^0 до S_T^0 , отримаємо:

$$\int_{S_0^0}^{S_T^0} dS^0 = \int_0^T \frac{c_p^0}{T} dT \text{ або } S_T^0 - S_0^0 = \int_0^T \frac{c_p^0}{T} dT. \quad (1.54)$$

Згідно з постулатом Планка $S_0^0 = 0$, тому для речовин, які не зазнають фазових переходів в інтервалі температур від $T = 0$ до T , отримуємо:

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{c_p^0}{T} dT. \quad (1.55)$$

Залежність $c_p^0 = f(T)$ отримують експериментально, інтеграл $\int_0^T \frac{c_p^0}{T} dT$

визначають аналітичним або графічним методом, а наявність точки відліку $S_0^0 = 0$ дозволяє розрахувати не тільки зміну ентропії речовини за її ізобарного нагрівання, а й величину його абсолютної ентропії. Якщо $T = 298 \text{ K}$, то:

$$S_{298}^0 = \int_0^{298} \frac{c_p^0}{T} dT, \quad (1.56)$$

і говорять про **абсолютну молярну стандартну ентропію** речовини S_{298}^0 , Дж/(моль·К). Її величина залежить тільки від природи речовини (складу та агрегатного стану). Ентропія деякої кількості речовини (не одного моля) S вимірюється в Дж/К і залежить від температури, тиску, природи речовини та її кількості (оскільки вона є екстенсивним параметром).

1.9 Розрахунок зміни ентропії у різних процесах та в ході хімічної реакції

Перехід системи з вихідного стану в кінцевий може здійснюватися у різний спосіб – як оборотно, так і необоротно. Реальні процеси протікають, як правило, необоротно (з кінцевою швидкістю). Оскільки ентропія є функцією стану, її зміна залежить від шляху переходу системи з одного стану (S_1) до іншого (S_2):

$$\Delta S_{\text{необор.}} = \Delta S_{\text{обор.}} = S_2 - S_1. \quad (1.57)$$

Зважаючи на це для знаходження зміни ентропії у реально протікаючому необоротному процесі (ΔS_1) його необхідно замінити (реально або подумки) оборотним процесом (ΔS_2) або сумою декількох оборотних процесів (рис. 1.5), далі розрахувати зміну ентропії за відомими і досить простими рівнянням для цих оборотних процесів, а потім просумувати зміни ентропії для окремих стадій (якщо процес оборотно проводиться в кілька стадій):

$$\Delta S_1 = \Delta S_2 = \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5. \quad (1.58)$$

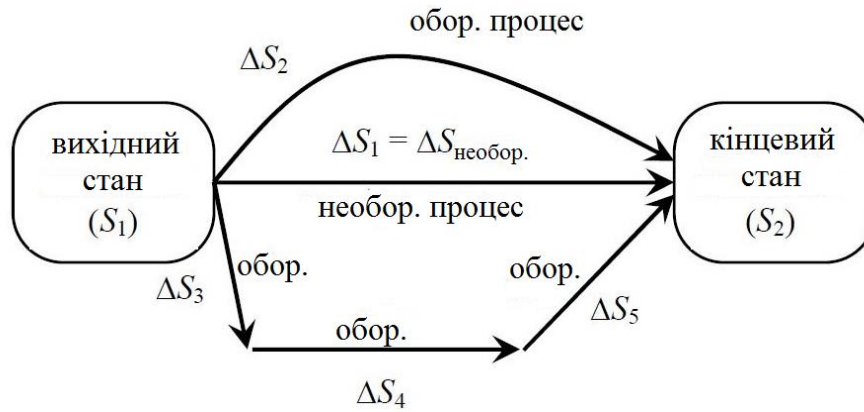


Рисунок 1.5 – Розрахунок зміни ентропії у ході необоротних процесів

Розрахунок зміни ентропії у фазовому переході. До фазових переходів (ф. п.) відносять процеси випаровування, сублімації, плавлення тощо, які за постійного тиску проходять оборотно. Для оборотного процесу за $p, T = \text{const}$:

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{Q_{\text{р, ф.п.}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (1.59)$$

Якщо фазовий перехід протікає за стандартного тиску ($p = 1 \text{ атм}$), то:

$$\Delta S_{\text{ф.п.}}^0 = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}^0}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (1.60)$$

де $\Delta H_{\text{ф.п.}}^0$ розраховують за формулами (1.42–1.44).

Розрахунок зміни ентропії за ізобарного нагрівання (охолодження) речовини. За $p = \text{const}$:

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT \quad (1.61)$$

Якщо $p = 1 \text{ атм}$, $T_1 = 298 \text{ К}$, $T_2 = T$ і $c_p^0 = c_{p,298}^0 \neq f(T)$, то формула для розрахунку зміни ентропії під час нагрівання 1 моля речовини має вигляд:

$$\Delta S^0 = S_T^0 - S_{298}^0 = \int_{298}^T \frac{c_{p,298}^0}{T} dT = c_{p,298}^0 \frac{T}{298}, \quad (1.62)$$

а для розрахунку зміни ентропії під час нагрівання n моль речовини:

$$\Delta S^0 = n \int_{298}^T \frac{c_{p,298}^0}{T} dT = n c_{p,298}^0 \frac{T}{298}. \quad (1.63)$$

Розрахунок зміни ентропії за ізохорного нагрівання (охолодження) речовини. За $V = \text{const}$:

$$\Delta S^0 = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_V}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V}{T} dT. \quad (1.64)$$

і якщо $c_V \neq f(T) = \text{const}$, $T_1 = 298$ К, $T_2 = T$, то для розрахунку зміни ентропії під час нагрівання n моль речовини:

$$\Delta S^0 = n \int_{298}^T \frac{c_V}{T} dT = n c_V \ln \frac{T}{298}. \quad (1.65)$$

Розрахунок зміни ентропії за ізотермічного розширення (стиснення) ідеального газу. Підстановка рівняння (1.45) у (1.7) дозволяє отримати так званий **об'єднаний вираз першого та другого законів термодинаміки**:

$$TdS \geq dU + pdV + \delta A', \quad (1.66)$$

якщо корисна робота $\delta A' = 0$, то:

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (1.67)$$

Виражаючи з (1.67) dS для оборотного процесу, отримуємо:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV. \quad (1.68)$$

Враховуючи, що $dU = c_V dT$ і рівняння Менделєєва – Клапейрона для 1 моля ідеального газу має вигляд $pV = RT$ за $T = \text{const}$ (ізотермічний процес):

$$dS = \frac{c_V dT}{T} + \frac{R}{V} dV = \frac{R}{V} dV. \quad (1.69)$$

Після інтегрування останнього виразу від V_1 до V_2 :

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.70)$$

Таким чином, за ізотермічного розширення ($V_2 > V_1$) ентропія ідеального газу збільшується ($\Delta S > 0$). Оскільки за $T = \text{const}$ для ідеального газу справедливий закон Бойля – Маріотта:

$$pV = \text{const}, p_1 V_1 = p_2 V_2, \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}, \quad (1.71)$$

то, після підстановки (1.71) у (1.70), отримаємо:

$$\Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2} = -R \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (1.72)$$

тобто за ізотермічного стискання ($p_2 > p_1$) ентропія ідеального газу зменшується ($\Delta S < 0$).

Якщо виражати тиск в атмосферах, то за $p_1 = 1$ атм та $p_2 = p$:

$$\Delta S = -R \ln p. \quad (1.73)$$

Враховуючи, що $\Delta S = S_2 - S_1 = S - S^0$, отримаємо (1.74):

$$S = S^0 - R \ln p, \quad (1.74)$$

де S – ентропія 1 моля ідеального газу при тиску p , атм;

S^0 – ентропія 1 моля ідеального газу при тиску 1 атм;

p – безрозмірна величина, яка чисельно дорівнює тиску газу, вираженому в атмосферах.

Якщо розширенню (стисненню) піддається n моль ідеального газу, то формули (1.70), (1.72), (1.73) матимуть вигляд:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = -nR \ln p. \quad (1.75)$$

Розрахунок зміни ентропії за ізобарно-ізотермічного змішування ідеальних газів. Розглянемо герметичну ємність, розділену непроникною перегородкою на дві частини, які мають об'єми V_1 і V_2 , в яких за постійних і однакових T і p знаходиться відповідно n_1 і n_2 моль різних ідеальних газів. Якщо прибрати перегородку, то гази змішуються і зміну ентропії за змішування можна знайти за допомогою рівняння (1.70), розглядаючи змішування двох ідеальних газів як суму процесів розширення кожного з цих газів:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (1.76)$$

Оскільки процес змішування протікає за $p, T = \text{const}$, а змішуються ідеальні гази, то, використовуючи рівняння Менделєєва – Клапейрона, (1.76) можна записати як:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2}. \quad (1.77)$$

Враховуючи, що $\frac{n_1}{n_1 + n_2} = x_1$ і $\frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2$, де x_1 і x_2 – молярні частки відповідно першого і другого ідеального газу у кінцевій суміші, (1.77) можна переписати:

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2), \quad (1.78)$$

або, в розрахунку на 1 моль кінцевої газової суміші:

$$\Delta S_{\text{зміш.}} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (1.79)$$

Оскільки $x_1, x_2 < 1$, то з рівняння (1.79) випливає, що $\Delta S_{\text{зміш.}} > 0$.

Знання величин ΔS_{298}^0 для хімічних сполук (значення ентропії хімічних сполук можуть бути розраховані за допомогою постулату Планка за рівнянням (1.53) дає можливість розрахувати зміну ентропії у результаті хімічної реакції безпосередньо, без використання термохімічних циклів:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta S_{298, j}^0 - \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta S_{298, i}^0, \quad (1.80)$$

де ΔS_{298}^0 – зміна ентропії у результаті однократного проходження хімічної реакції за стандартних умов та температури 298 К, Дж/К;

S_{298}^0 – значення абсолютних молярних стандартних ентропій учасників хімічної реакції, Дж/(моль·К);

ν – кількості речовин, які відповідають стехіометричним коефіцієнтам учасників реакції (індекс j відповідає продуктам реакції, індекс i – вихідним реагентам), моль.

Зміну ентропії у результаті хімічної реакції за будь-якої температури можна розрахувати за допомогою рівняння:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta c_{p,298}^0 \ln \frac{T}{298}, \quad (1.81)$$

у якому $\Delta c_{p,298}^0$ розраховують за формулою (1.41).

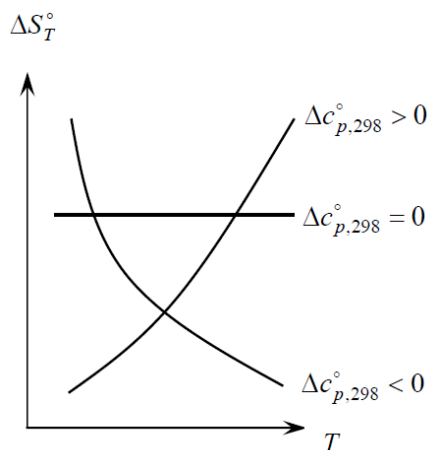


Рисунок 1.6 – Температурні залежності зміни ентропії у результаті однократного проходження хімічної реакції ΔS_T^0 за різних знаків $\Delta c_{p,298}^0$

Як видно з рівняння (1.81) та рисунка 1.6, характер залежності $\Delta S_T^0 = f(T)$ визначається знаком $\Delta c_{p,298}^0$, як і характер залежності $\Delta H_T^0 = f(T)$ (рис. 1.3, формула (1.31)).

1.10 Термодинамічні потенціали як критерії рівноваги та можливості хімічних протікання процесів. Енергія Гіббса та енергія Гельмгольца

Якщо записати об'єднаний вираз першого та другого законів термодинаміки (1.66), можна виразити з нього елементарну корисну роботу $\delta A'$:

$$\delta A' \leq -dU + TdS - pdV. \quad (1.82)$$

Розглянемо оборотний ізохорно-ізотермічний ($V, T = \text{const}$) перехід системи з початкового стану до кінцевого. За цього:

$$\delta A' = -dU + TdS - pdV = -dU + d(TS) = -d(U - TS). \quad (1.83)$$

Під знаком диференціалу знаходиться нова функція стану, яку позначають $F = U - TS$ і називають **енергією Гельмгольца** або **ізохорно-ізотермічним потенціалом**. Тоді:

$$\delta A' = -dF_{V, T}; \quad (1.84)$$

$$A = -\Delta F_{V, T}. \quad (1.85)$$

Розглянемо оборотний ізобарно-ізотермічний ($p, T = \text{const}$) перехід системи з початкового стану до кінцевого. За цього:

$$\delta A' = -dU + TdS - pdV = -dU + d(TS) + d(pV) = -d(U - TS + pV). \quad (1.86)$$

Під знаком диференціала знаходиться ще одна функція стану, яку позначають $G \equiv U - TS + pV \equiv H - TS$ і називають **енергією Гіббса** або **ізобарно-ізотермічним потенціалом**. Тоді:

$$\delta A' = -dG_{p, T}; \quad (1.87)$$

$$A = -\Delta G_{p, T}. \quad (1.88)$$

Обидві нові функції стану (F та G) є прикладами термодинамічних потенціалів (в якості яких можуть виступати й інші функції стану, зокрема внутрішня енергія U або ентальпія H). Термодинамічний потенціал Π є такою функцією стану, спад якої $-\Delta\Pi$ за оборотного переходу системи з вихідного стану у кінцевий за умови сталості двох відповідних параметрів (x, y), які

називаються **власними параметрами**, дорівнює її максимальній корисній роботі:

$$\delta A' = -d\Pi_{x,y}; \quad (1.89)$$

$$A = -\Delta\Pi_{x,y}. \quad (1.90)$$

Для енергії Гіббса такими параметрами є p і T , а для енергії Гельмгольца – V і T . У загальному випадку, для оборотних і необоротних процесів можна записати:

$$\delta A' \leq -d\Pi_{x,y} \quad (\delta A' \leq -dF_{V,T}, \delta A' \leq -dG_{p,T}); \quad (1.91)$$

$$A \leq -\Delta\Pi_{x,y} \quad (A \leq -\Delta F_{V,T}, \delta A' \leq -\Delta G_{p,T}). \quad (1.92)$$

Термодинамічні потенціали можна розглядати як критерії спрямованості процесу та рівноваги в термодинамічних системах: в ході самочинного процесу за відповідних умов ($x, y = \text{const}$) термодинамічні потенціали зменшуються ($\Delta\Pi_{x,y} < 0, \Pi_2 < \Pi_1$) і досягають мінімуму за рівноваги ($\Delta\Pi_{x,y} = 0, \Pi_2 = \Pi_1$).

У ізольованих системах критерієм спрямованості процесу і рівноваги є ентропія. У загальному випадку (для любых систем) як такий критерій виступає термодинамічний потенціал Π . Як видно з рисунку 1.7, система може самочинно переходити з А до В ($A \rightarrow B$), а також з С до В ($C \rightarrow B$) ($\Delta\Pi_{x,y} < 0$), тоді як оборотні самочинні процеси ($B \rightarrow A, B \rightarrow C$) термодинамічно неможливі ($\Delta\Pi_{x,y} > 0$) і цей стан є рівноважним станом системи ($\Delta\Pi_{x,y} = 0$).

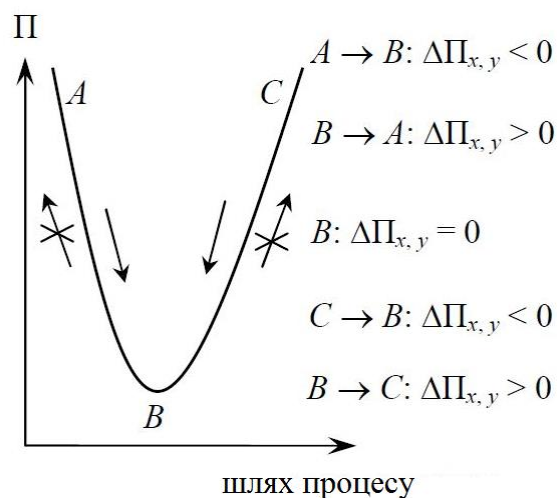


Рисунок 1.7 – Термодинамічний потенціал як критерій рівноваги та можливості самочинного протікання процесів (за $x, y = \text{const}$)

Оскільки на практиці більшість реакцій проводиться в ізобарно-ізотермічних умовах, як критерій направленості процесів та рівноваги в системі слід використовувати зміну енергії Гіббса хімічної реакції.

У тому випадку, якщо реакція проводиться у ізохорно-ізотермічних умовах, як такий критерій необхідно застосовувати зміну енергії Гельмгольца хімічної реакції.

Таким чином, критерії можливості протікання самочинних процесів та рівноваги для неізовольованих систем мають такий вигляд:

$dG_{p,T} < 0$ ($dF_{V,T} < 0$),	процес термодинамічно можливий за
$\Delta G_{p,T} < 0$ ($\Delta F_{V,T} < 0$)	$p, T = \text{const}$ ($V, T = \text{const}$);
$dG_{p,T} = 0$ ($dF_{V,T} = 0$),	система перебуває у рівновазі за $p, T = \text{const}$ ($V, T = \text{const}$);
$d^2G_{p,T} > 0$ ($d^2F_{V,T} > 0$),	
$\Delta G_{p,T} = 0$ ($\Delta F_{V,T} = 0$)	
$dG_{p,T} > 0$ ($dF_{V,T} > 0$),	самочинний процес термодинамічно
$\Delta G_{p,T} > 0$ ($\Delta F_{V,T} > 0$)	неможливий за $p, T = \text{const}$ ($V, T = \text{const}$)

За $dG_{p,T} = 0$ ($dF_{V,T} = 0$) є умовою рівноваги (умова екстремуму), а $d^2G_{p,T} > 0$ ($d^2F_{V,T} > 0$) – умовою стійкості цієї рівноваги (умова мінімуму функції).

Розглянемо способи розрахунку ΔG . Оскільки $G = U - TS + pV$, а $H = U + pV$, тобто $G = H - TS$, за $T = \text{const}$ отримаємо:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.93)$$

З $F = U - TS$ за $T = \text{const}$ отримуємо:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (1.94)$$

Якщо реакція протікає за стандартних умов, то:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \text{ або } \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0. \quad (1.95)$$

Значення ΔH_T^0 та ΔS_T^0 можна розрахувати за формулами (1.40) і (1.81) відповідно. Для швидких оціночних розрахунків, які не потребують високої точності величину ΔG_T^0 обчислюють за формулою:

$$\Delta G_T^0 \approx \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0. \quad (1.96)$$

Рівняння (1.93), (1.95) та (1.96) можна використовувати для вибору інтервалу температур, у якому та чи інша хімічна реакція здатна відбуватись спонтанно. Справді, оскільки хімічна реакція можлива за $\Delta G_T < 0$ (за стандартних умов $\Delta G_T^0 < 0$), а зміна ентальпії ΔH_T^0 та ентропії ΔS_T^0 в ході реакції може бути як більше, так і менше нуля, можливі наступні залежності ΔG_T (і ΔG_T^0) від температури (розглянемо на прикладі ΔG_T^0 , формула 1.95):

1) якщо $\Delta H_T^0 > 0$ та $\Delta S_T^0 < 0$, то $\Delta G_T^0 > 0$ за будь-яких T (рис. 1.8, лінія 1).

Така реакція термодинамічно неможлива при будь-яких T ;

2) якщо $\Delta H_T^0 < 0$ та $\Delta S_T^0 < 0$, то така реакція термодинамічно можлива ($\Delta G_T^0 < 0$) за низьких ($T < T^*$) і неможлива ($\Delta G_T^0 > 0$) за високих ($T > T^*$) температур (рис. 1.8, лінія 2);

3) якщо $\Delta H_T^0 > 0$ та $\Delta S_T^0 > 0$, то реакція термодинамічно неможлива ($\Delta G_T^0 > 0$) за низьких ($T < T^*$) і можлива ($\Delta G_T^0 < 0$) за високих ($T > T^*$) температур (рис. 1.8, лінія 3);

4) $\Delta H_T^0 < 0$ та $\Delta S_T^0 > 0$, то $\Delta G_T^0 < 0$ за будь-яких T (рис. 1.8, лінія 4), така реакція термодинамічно можлива за будь-яких T .

Таким чином, попередню оцінку можливості протікання хімічної реакції, а також вибору температурного інтервалу її проведення можна робити вже на підставі знаків ΔH_T^0 , ΔS_T^0 .

Як видно з рисунка 1.8 за низьких температур можливі ($\Delta G_T^0 < 0$) екзотермічні реакції ($\Delta H_T^0 < 0$, лінії 2, 4), а за високих – реакції, що протікають зі збільшенням ентропії ($\Delta S_T^0 > 0$, лінії 3, 4). Таким чином, можливість протікання хімічної реакції за низьких температур визначається, в основному, першим (ΔH_T^0), а за високих – другим ($-\Delta S_T^0$) доданком рівняння (1.95). Інакше кажучи, за низьких температур переважає ентальпійний, а за високих – ентропійний фактор можливості протікання хімічної реакції, тобто внесок ентропії у ймовірність самочинного протікання хімічної реакція зростає зі зростанням температури.

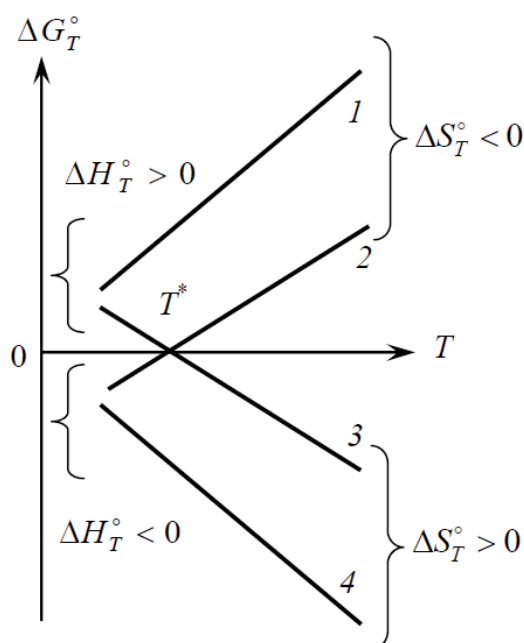


Рисунок 1.8 – Температурні залежності стандартної зміни енергії Гіббса у результаті однократного перебігу хімічної реакції (ΔG_T^0) за різних знаків ΔH_T^0 , ΔS_T^0 (за $T = T^*$ $\Delta G_T^0 = 0$)

Розглянемо зв'язок між G і F (ΔG і ΔF):

$$G = U - TS + pV = H - TS = F + pV. \quad (1.97)$$

Диференціюючи останнє рівняння, отримуємо:

$$dG = d(F + pV) = dF + d(pV) = dF + pdV + Vdp.$$

За умови $p = \text{const}$ ($Vdp = 0$) вираз спрощується:

$$dG = dF + pdV. \quad (1.98)$$

Інтегрування цього рівняння дає:

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V. \quad (1.99)$$

Якщо в реакції приймають участь газоподібні речовини, які можна вважати ідеальними газами (що допустимо за невисокого тиску), то з урахуванням рівняння Менделєєва – Клапейрона $p\Delta V = \Delta nRT$ отримаємо:

$$\Delta G = \Delta F + \Delta nRT, \quad (1.100)$$

де Δn – зміна числа молей газоподібних речовин в результаті однократного проходження реакції.

Якщо реакції протікають без участі газоподібних речовин (тобто всі учасники реакції – вихідні реагенти і продукти реакції є твердими або рідкими речовинами) або якщо $\Delta n = 0$, то $\Delta V \approx 0$ і:

$$\Delta G \approx \Delta F. \quad (1.101)$$

1.11 Характеристичні функції. Рівняння Гіббса – Гельмгольца

Характеристичною функцією називають таку термодинамічну функцію (функцію стану), за допомогою якої і її часткових похідних можна виразити у явному вигляді будь-яку термодинамічну властивість системи. Характеристичними функціями є внутрішня енергія $U = U(S, V)$, ентальпія $H = H(S, p)$, а також енергія Гельмгольца $F = F(V, T)$ та енергія Гіббса $G = G(p, T)$. Функція стану в якості характеристичної функції може виступати тільки в тому випадку, якщо вона виражена як функція так званих власних змінних. Наприклад, така функція стану, як внутрішня енергія, є характеристичною, якщо вона виражена як функція ентропії та об'єму $U = U(S, V)$ і не є характеристичною, якщо вона виражена через інші параметри, наприклад через температуру та об'єм $U = U(T, V)$.

Виразимо з об'єднаного рівняння першого і другого законів термодинаміки (1.66) для оборотних процесів величину dU :

$$dU = TdS - pdV - \delta A'. \quad (1.102)$$

Якщо корисна робота не здійснюється ($\delta A' = 0$), то:

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.103)$$

Розглядаючи внутрішню енергію як функцію ентропії та об'єму $U = U(S, V)$, можна записати вираз для її повного диференціала:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (1.104)$$

Порівнюючи коефіцієнти при dS і dV у (1.103) та (1.104), отримуємо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (1.105)$$

Повний диференціал функцій $G = U - TS + pV = H - TS$ та $F = U - TS$ має вигляд:

$$dG = dU + Vdp + pdV - SdT - TdS; \quad (1.106)$$

$$dF = dU - pdV - Vdp - SdT - TdS. \quad (1.107)$$

Підстановка у (1.106) і (1.107) рівняння для dU з (1.103) дає:

$$dG = Vdp - SdT; \quad (1.108)$$

$$dF = -pdV - SdT. \quad (1.109)$$

Виражаючи повні диференціали функцій $G = G(p, T)$ та $F = F(V, T)$ через їх часткові похідні, маємо:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT; \quad (1.110)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT. \quad (1.111)$$

Зіставляючи рівняння (1.108)–(1.110), отримуємо:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad (1.112)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S. \quad (1.113)$$

Оскільки оператори ∂ і Δ комутативні ($\partial\Delta = \Delta\partial$), для хімічної реакції (фізико-хімічного процесу) можна записати:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V, \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S; \quad (1.114)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V}\right)_T = -\Delta p, \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S. \quad (1.115)$$

Підставляючи S з (1.112), (1.113) до формул $G = H - TS$, $F = U - TS$, а ΔS з (1.114), (1.115) до (1.93), (1.94), отримуємо серію рівнянь:

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p ; \quad (1.116)$$

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v ; \quad (1.117)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p ; \quad (1.118)$$

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v , \quad (1.119)$$

які називаються **рівняннями Гіббса – Гельмгольца**.

1.12 Концепція хімічного потенціалу. Рівняння Гіббса – Дюгема.

Хімічний потенціал ідеального та реального газу

Рівняння (1.103)–(1.119), отримані у попередньому підрозділі, справедливі для закритих систем (систем з постійною масою). Для відкритих систем, маса і склад яких можуть змінюватися, енергія Гіббса, енергія Гельмгольца, ентальпія і внутрішня енергія також є функціями кількості утворюючих систему індивідуальних компонентів (речовин). Розглянемо це на прикладі енергії Гіббса: $G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$, де $n_1, n_2, \dots, n_k$ – це число молей 1, 2, ..., k -го компонента. Тоді рівняння для повного диференціалу енергії Гіббса має вигляд:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, \dots, n_k} dT + \sum_{i=1}^k \left(\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i \right), \quad (1.120)$$

у якому величина:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = d\mu_i, \quad (1.121)$$

називається **хімічним потенціалом** i -го компонента у системі цього складу.

Хімічний потенціал μ_i є нескінченно малою зміною енергії Гіббса системи, що відбувається у результаті зміни кількості молей даного i -го компонента у системі на нескінченно малу величину dn_i за постійних тиску, температури та кількостях молей всіх інших, крім i -го, компонентів. Оскільки dn_i нескінченно мале, а числа молей інших компонентів не змінюються, можна говорити про те, що i -й компонент додається до системи (або видаляється з неї) за постійного складу системи. Найбільш часто хімічний потенціал μ_i відносять до 1 моля доданого компонента. Тоді фізичний зміст хімічного потенціалу можна сформулювати так. **Хімічний потенціал** чисельно дорівнює зміні енергії Гіббса однорідної багатокомпонентної системи під час додавання до неї 1 моля даного компонента за постійних температури, тиску і складу системи (тобто додавання повинно проводитися за нескінченно великої кількості всіх інших компонентів).

На відміну від енергії Гіббса, хімічний потенціал є інтенсивним параметром з розмірністю Дж/моль. Його величина не залежить від маси системи, а залежить від природи системи (природи компонентів, що входять до неї), її складу, температури та тиску. Величина μ_i залежить від сили хімічної взаємодії даного компонента з іншими: чим ця взаємодія сильніша, тим менше μ_i . Комбінуючи рівняння (1.108), (1.120) та (1.121), отримаємо рівняння (1.122), яке в хімічній термодинаміці називається **фундаментальним рівнянням Гіббса** для гомогенної багатокомпонентної системи:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (1.122)$$

За постійних p і T рівняння (1.122) після інтегрування перетворюється на співвідношення (1.123), яке називається **рівнянням Гіббса – Дюгема**:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i, \quad (1.123)$$

яке часто записують у вигляді:

$$\sum_{i=1}^k x_i d\mu_i = 0, \quad (1.124)$$

де x_i – молярна частка i -го компонента багатокомпонентної системи.

Хімічний потенціал i -го компонента μ_i можна виразити аналогічно (1.121), як похідну функцій F , H , U :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}}, \quad (1.125)$$

а фундаментальне рівняння Гіббса (1.123) записати відносно будь-якої з цих функцій (F , H , U) у вигляді рівнянь:

$$dF = pdV - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i; \quad (1.126)$$

$$dH = Vdp + TdS + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i; \quad (1.127)$$

$$dG = -pdV + TdS + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (1.128)$$

Залежність хімічного потенціалу ідеального газу у суміші від його парціального тиску має вигляд:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (1.129)$$

де μ_i – хімічний потенціал ідеального газу (його потенціал за його парціального тиску p_i);

μ_i^0 – стандартний хімічний потенціал ідеального газу (його потенціал за стандартного тиску $p_i^0 = 1$ атм);

p_i – безрозмірна величина, яка чисельно дорівнює парціальному тиску ідеального газу, вираженому в атмосферах: $p_i = \{p_i (\text{атм}) / (p_i^0 = 1 \text{ атм})\}$.

Хімічний потенціал μ_i залежить від природи речовини, температури та парціального тиску цієї речовини у суміші, тобто $\mu_i = \mu_i(T, p_i)$; стандартний хімічний потенціал залежить тільки від природи речовини та температури і не залежить від p_i (оскільки відноситься до стандартного тиску $p_i^0 = 1$ атм), тобто, $\mu_i^0 = \mu_i^0(T) \neq \mu_i^0(p_i)$.

Хімічний потенціал реального газу в суміші виражають не через його парціальний тиск p_i , а через його парціальну активність a_i або парціальну леткість f_i :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i; \quad (1.130)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i, \quad (1.131)$$

де f_i – безрозмірна величина, яка чисельно дорівнює парціальному тиску ідеального газу, вираженому в атмосферах: $f_i = \{f_i \text{ (атм)} / (f_i^0 = 1 \text{ атм})\}$.

Активність a_i реального газу пов'язана з його летючістю f_i рівнянням:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}; \quad (1.132)$$

де f_i^0 – парціальна леткість реального газу у стандартному стані, $f_i^0 = 1 \text{ атм}$.

РОЗДІЛ 2 ХІМІЧНА РІВНОВАГА

2.1 Поняття про хімічну рівновагу. Константа рівноваги хімічної реакції, способи її вираження

Реакції, які можуть протікати у двох протилежних напрямках, називаються **оборотними**. Стан системи, коли швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної реакції називають **станом хімічної рівноваги**, а концентрації учасників реакції у цьому стані – **рівноважними концентраціями** (парціальні тиски – рівноважними парціальними тисками), які не змінюються з плином часу.

Стійка рівновага (у тому числі хімічна) характеризується наступними загальними ознаками:

- 1) незмінністю рівноважного стану системи за зберігання зовнішніх умов;
- 2) рухливістю рівноваги, тобто самочинним відновленням рівноваги після припинення зовнішнього впливу, що викликав незначне відхилення системи від положення рівноваги;
- 3) динамічним характером рівноваги, тобто встановленням і збереженням його внаслідок однаковості швидкостей прямого та зворотного процесів;
- 4) можливістю підходу до стану рівноваги з двох протилежних сторін, тобто спочатку вводячи в систему або тільки вихідні речовини, або лише продукти реакції;
- 5) мінімальним значенням енергії Гіббса G у ізобарно-ізотермічному (енергії Гельмгольца F у ізохорно-ізотермічному) процесі або екстремальним значенням іншої функції стану при інших шляхах проведення процесу.

Для хімічних реакцій із наведених загальних умов можна вивести конкретні умови рівноваги, однією з яких є закон діючих мас (закон дії мас).

Розглянемо оборотну реакцію:



Для прямої реакції за постійної температури ($T = \text{const}$) швидкість реакції $v_{\text{пр.}}$ дорівнює:

$$v_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}} \cdot c(\text{C}_2\text{H}_2) \cdot c(\text{H}_2), \quad (2.2)$$

де $k_{\text{пр.}}$ – константа швидкості прямої реакції.

Для зворотної реакції швидкість реакції $v_{зв.}$ Дорівнює:

$$v_{зв.} = k_{зв.} c(C_2H_4), \quad (2.3)$$

де $k_{зв.}$ – константа швидкості зворотної реакції.

У стані рівноваги $v_{пр.} = v_{зв.}$, звідки:

$$\frac{k_{пр.}}{k_{зв.}} = \frac{c(C_2H_4)^*}{c(C_2H_2)^* \cdot c(H_2)^*} = K_c; \quad (2.4)$$

де K_c – константа рівноваги хімічної реакції, виражена через рівноважні концентрації реагентів, або концентраційна константа рівноваги;

$c[C_2H_2]^*$, $c[H_2]^*$, $c[C_2H_4]^*$ – рівноважні концентрації речовин – учасників хімічної реакції.

Рівняння (2.4) є математичним виразом **закону діючих мас** для розглянутої реакції, який у загальному випадку формулюється наступним чином: відношення добутку рівноважних концентрацій (рівноважних парціальних тисків) продуктів реакції, взятих у ступенях, які дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, до добутку рівноважних концентрацій вихідних реагентів за даної температури є величина постійна для цієї реакції.

Для газоподібних реакцій за невеликих тисків (коли гази можна вважати ідеальними) константу рівноваги можна виразити через парціальний тиск учасників реакції. Наприклад, для наведеної вище реакції:

$$K_p = \frac{p(C_2H_4)^*}{p(C_2H_2)^* \cdot p(H_2)^*}; \quad (2.5)$$

де K_p – константа рівноваги хімічної реакції, виражена через рівноважний парціальний тиск реагентів;

$p[C_2H_2]^*$, $p[H_2]^*$, $p[C_2H_4]^*$ – рівноважні парціальні тиски учасників реакції.

Якщо в оборотній реакції, що відбувається за невеликого тиску, крім газоподібних речовин беруть участь також чисті індивідуальні речовини у твердому або рідкому стані, то у вираз для константи рівноваги такої гетерогенної реакції входять парціальний тиск (у разі K_p) або концентрації (у разі K_c) лише газоподібних речовин.

Так, для гетерогенної реакції:



$$K_p = \frac{p(\text{CH}_4)^*}{p(\text{H}_2)^{2*}}; K_c = \frac{c(\text{CH}_4)^*}{c(\text{H}_2)^{2*}}. \quad (2.7)$$

Константи рівноваги K_p та K_c залежать тільки від природи учасників реакції і від температури і не залежать від концентрацій, парціальних тисків учасників реакції та загального тиску у реакційній системі. Константи рівноваги K_p та K_c є безрозмірними величинами, проте їх чисельне значення може залежати від форми запису рівняння реакції, від того, через який параметр виражена константа рівноваги (p^* або c^*), а також одиниць вимірювання цього параметра (парціальний тиск можна виражати у Па, атм і т. д., концентрацію – у моль/л, моль/м³ і т. д.). Щоб уникнути непорозуміння потрібно вказувати, який формі запису рівняння реакції відповідає значення K_p та K_c , а також наводити так звану формальну розмірність константи рівноваги хімічної реакції:

$$[K_c] = [c]^{\Delta v}, \text{ наприклад, } [K_c] = (\text{моль/л})^{\Delta v}; \\ [K_p] = [p]^{\Delta v}, \text{ наприклад } [K_p] = (\text{атм})^{\Delta v},$$

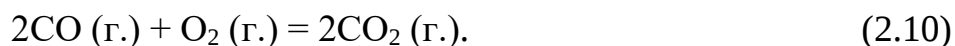
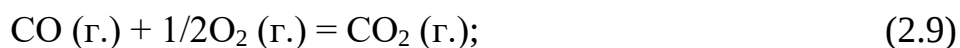
де Δv – зміна числа моль газоподібних учасників реакції внаслідок однократного проходження хімічної реакції:

$$\Delta v = \sum_{\text{прод.}} \nu_j - \sum_{\text{вих.}} \nu_i. \quad (2.8)$$

Нагадаємо, що у результаті однократного проходження реакції перетворюється кількість моль реагуючих речовин, які відповідають їх стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Наприклад, для реакції (2.1) $[K_c] = (\text{моль/л})^{-1}$, а для реакції $[K_p] = \text{атм}^{-1}$.

Розглянемо вплив форми запису рівняння реакції на величину константи рівноваги цієї реакції. Рівняння реакції окислення карбон(II) оксиду до карбон(IV) оксиду можна записати у вигляді:



Запишемо вирази для констант рівноваги цих реакцій:

$$K_p = \frac{p(\text{CO}_2)^*}{p(\text{CO})^* \cdot p(\text{O}_2)^{1/2*}}; \quad (2.11)$$

$$K_p = \frac{p(\text{CO}_2)^{2*}}{p(\text{CO})^{2*} \cdot p(\text{O}_2)^*}. \quad (2.12)$$

Як видно з (2.11) і (2.12), величина K_p (2.9) $\neq K_p$ (2.10):

$$K_p(2.9) = \sqrt{K_p(2.10)} \text{ або } (K_p(2.9))^2 = K_p(2.10). \quad (2.13)$$

Крім рівноважних концентрацій (c^*) та рівноважних парціальних тисків (p^*), константа рівноваги газофазових реакцій може бути виражена також через рівноважні молярні (мольні) частки (x^*) учасників реакції. Наприклад, для реакції (2.1):

$$K_x = \frac{x(\text{C}_2\text{H}_4)^*}{x(\text{C}_2\text{H}_2)^* \cdot x(\text{H}_2)^*}, \quad (2.14)$$

де K_x – константа рівноваги хімічної реакції, виражена через рівноважні молярні частки реагентів;

$x[\text{C}_2\text{H}_2]^*$, $x[\text{H}_2]^*$, $x[\text{C}_2\text{H}_4]^*$ – рівноважні молярні частки учасників реакції:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (2.15)$$

Константа рівноваги K_x – безрозмірна величина (оскільки вона виражена через безрозмірні величини – молярні частки), залежить від природи учасників реакції, температури, а також, як буде показано нижче, від загального тиску у реакційній системі.

У загальному вигляді рівняння (2.4), (2.5), (2.14) мають вигляд:

$$K_p = \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}; \quad (2.16)$$

$$K_c = \prod_{i=1}^n (c_i^*)^{v_i} ; \quad (2.17)$$

$$K_x = \prod_{i=1}^n (x_i^*)^{v_i} ; \quad (2.18)$$

де p_i^* , c_i^* , x_i^* – рівноважний парціальний тиск, рівноважні концентрації та рівноважні молярні частки учасників реакції;

v_i – їх стехіометричні коефіцієнти у рівнянні реакції ($v_i > 0$ для продуктів реакції та $v_i < 0$ для вихідних реагентів).

Константу рівноваги хімічної реакції можна виражати різними способами – як K_p , K_c чи K_x , причому кожна з констант може бути виражена через іншу.

Так, для газофазової реакції (2.1) при невеликих тисках, коли можна вважати, що учасники реакції поведуться як ідеальні гази та для них виконуються закони Менделєєва – Клапейрона:

$$pV = nRT, p_i V = n_i RT, \quad (2.19)$$

звідки

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT ,$$

та Дальтона:

$$p_{\text{заг.}} = \sum p_i \text{ або } p_i = x_i p_{\text{заг.}} , \quad (2.20)$$

де $p_{\text{заг.}}$ – загальний тиск у реакційній суміші, легко показати, що:

$$K_p = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_4)^*}{p(\text{C}_2\text{H}_2)^* \cdot p(\text{H}_2)^*} = \frac{c(\text{C}_2\text{H}_4)^* RT}{c(\text{C}_2\text{H}_2)^* RT \cdot c(\text{H}_2)^* RT} ;$$

$$K_p = K_c (RT)^{-1} \text{ або } K_c = K_p RT . \quad (2.21)$$

$$K_p = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_4)^*}{p(\text{C}_2\text{H}_2)^* \cdot p(\text{H}_2)^*} = \frac{x(\text{C}_2\text{H}_4)^* p}{x(\text{C}_2\text{H}_2)^* p \cdot x(\text{H}_2)^* p} ;$$

$$K_p = K_x p^{-1} \text{ або } K_x = K_p p. \quad (2.22)$$

З (2.22) видно, що оскільки $K_p \neq f(p)$ величина K_x залежить від загального тиску реакційної суміші.

У загальному випадку рівняння (2.21), (2.22) мають вигляд:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v} \text{ або } K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}; \quad (2.23)$$

$$K_p = K_x p^{\Delta v} \text{ або } K_x = K_p p^{-\Delta v}. \quad (2.24)$$

де Δv – зміна числа моль газоподібних учасників реакції внаслідок однократного проходження реакції.

Якщо, використовуючи (2.21) і (2.23), зв'язують між собою K_p , виражену у атмосферах $[K_p] = \text{атм}^{\Delta v}$ і K_c , виражену в молях на літр $[K_c] = (\text{моль/л})^{\Delta v}$, то для спрощення розрахунків у ці співвідношення підставляють $R = 0,082$ (л·атм)/(моль·К). Розрахована константа K_p або K_c автоматично набуває відповідної формальної розмірності.

2.2 Рівняння ізотерми хімічної реакції.

Критерії рівноваги та можливості протікання хімічної реакції

Раніше було показано, що за постійних температури та тиску критерієм рівноваги і можливості самочинного протікання процесу є величина G_p , т (розділ 1.11). Для хімічної реакції при $p, T = \text{const}$ зміну енергії Гіббса ΔG_T можна розрахувати за допомогою рівняння ізотерми хімічної реакції, яке для газозової реакції типу:



має вигляд:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{p_0^{v_C}(C) \cdot p_0^{v_D}(D)}{p_0^{v_A}(A) \cdot p_0^{v_B}(B)}, \quad (2.26)$$

де ΔG_T – зміна енергії Гіббса в результаті однократного проходження хімічної реакції за заданих парціальних початкових тисків учасників реакції, Дж;

ΔG_T^0 – стандартна зміна енергії Гіббса внаслідок однократного проходження хімічної реакції або зміна енергії Гіббса в результаті одноактного проходження хімічної реакції за стандартних умов (коли початкові парціальні тиски кожного газоподібного учасника реакції дорівнюють 1 атм), Дж;

R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/К. У рівнянні ізотерми хімічної реакції (2.26), а також в рівняннях (2.27)–(2.33) величина R має «усічену» розмірність, без моль;

T – температура;

$p_0^{v_A}, p_0^{v_B}, p_0^{v_C}, p_0^{v_D}$ – безрозмірні величини, які чисельно дорівнюють початковим парціальним тискам вихідних реагентів (А та В) та продуктів (С та D) реакції, атм.

Загалом для газозовної реакції рівняння ізотерми можна записати:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}, \quad (2.27)$$

де $p_{0,i}^{v_i}$ – безрозмірні величини, які чисельно дорівнюють початковим парціальним тиском учасників реакції, атм;

v_i – їх стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції ($v_i > 0$ для продуктів реакції та $v_i < 0$ для вихідних реагентів).

Величина ΔG_T хімічної реакції залежить від температури, природи учасників цієї реакції (вихідних реагентів і продуктів реакції) та від їх початкових парціальних тисків $p_{0,i}$. Таким чином, на величину зміни енергії Гіббса конкретної хімічної реакції ΔG_T можна впливати як зміною температури системи, так і зміною початкових парціальних тисків учасників реакції $p_{0,i}$.

Критерієм рівноваги та можливості самочинного протікання процесів за $p, T = \text{const}$ і заданих початкових парціальних тисках реагентів є величина ΔG_T ; для хімічної реакції ці критерії можна записати наступним чином:

- 1) $\Delta G_T < 0$ реакція може самочинно проходити в прямому напрямку (у бік утворення продуктів реакції, тобто вправо) і не може протікати у зворотному напрямку (у бік утворення вихідних реагентів, тобто вліво);
- 2) $\Delta G_T = 0$ у системі встановилася хімічна рівновага;
- 3) $\Delta G_T > 0$ реакція не може спонтанно протікати в прямому напрямку (у бік утворення продуктів реакції, тобто вправо), але може протікати у зворотному (у бік утворення вихідних реагентів, тобто вліво).

Таким чином, щоб судити про можливість та напрям протікання хімічної реакції або про настання в системі хімічної рівноваги, необхідно за допомогою рівняння (2.27) розрахувати величину ΔG_T хімічної реакції, попередньо за допомогою формули (1.95) визначивши величину зміни стандартної енергії Гіббса хімічної реакції ΔG_T . Величина ΔG_T є критерієм рівноваги та можливості протікання хімічної реакції за стандартних, а ΔG_T – за довільно обраних початкових умов (величини $p_{0,i}$ мають довільні, які не дорівнюють 1 атм, значення).

Розглянемо вид, який матиме рівняння ізотерми хімічної реакції (2.27), якщо система досягає стану хімічної рівноваги. Очевидно, за цього $\Delta G_T = 0$, а $p_i \neq p_{0,i}$, але $p_i = p_i^*$ (символ «*» вказує на те, що йдеться про рівноважний парціальний тиск реагенту). Тоді:

$$\Delta G_T = -RT \ln \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}, \quad (2.28)$$

але оскільки, згідно (2.16), під логарифмом стоїть величина, що дорівнює константі рівноваги хімічної реакції K_p , то отримаємо:

$$\Delta G_T = -RT \ln K. \quad (2.29)$$

Рівняння (2.29) пов'язує дві принципово різні величини: ΔG_T , що є критерієм можливості проходження хімічної реакції за стандартних умов, і K_p , яка характеризує систему у стані рівноваги. Формула (2.29) справедлива тільки у випадку, якщо K_p виражена в атмосферах.

Практична значимість рівняння (2.29) полягає у тому, що з його допомогою можна, з одного боку, за експериментальною величиною K_p розрахувати стандартну зміну енергії Гіббса хімічної реакції ΔG_T . З іншого боку, розрахувавши за допомогою термодинамічних довідкових даних $\Delta H_{f,298}^0$, $\Delta H_{гор,298}^0$, $c_{p,298}^0$, S_{298}^0 за рівняннями (1.26), (1.27), (1.44), (1.45), (1.80), (1.81), (1.95) величину ΔG_T , можна з її допомогою обчислити значення константи рівноваги хімічної реакції (не проводячи експерименту) з рівняння:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}}. \quad (2.30)$$

Константа хімічної рівноваги, що входить до складу рівнянь (2.29) і (2.30), є безрозмірною величиною, яка чисельно дорівнює K_p , що виражається із закону діючих мас (2.16) з формальною розмірністю $[K_p] = \text{атм}^{\Delta v}$.

Підставляючи (2.30) до (2.27), отримаємо ще одну форму запису рівняння ізотерми хімічної реакції:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}. \quad (2.31)$$

або, з урахуванням (2.16):

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= -RT \ln \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i} + RT \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}; \\ \Delta G_T &= RT (\ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} - \ln \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}). \end{aligned} \quad (2.32)$$

Рівняння (2.32) можна подати у вигляді:

$$\Delta G_T = RT \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}}{\prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}} \right) = RT \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}}{K_p} \right), \quad (2.33)$$

аналіз якого дозволяє іншим чином сформулювати критерії рівноваги та можливості протікання хімічної реакції. Справді, вираз під логарифмом може бути меншим одиниці, дорівнює одиниці чи більше одиниці.

Тоді, якщо:

$$\begin{aligned} \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} &< \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}, \\ \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} &< K_p, \end{aligned} \quad \Delta G_T < 0$$

за вказаних умов у системі можливе самочинне протікання прямої реакції (утворення продуктів реакції з вихідних реагентів);

$$\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} = \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}, \quad \Delta G_T = 0$$

за цих умов система буде знаходитись у стані рівноваги;

$$\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} = K_p,$$

$$\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} > \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i},$$

$$\Delta G_T > 0$$

$$\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} > K_p.$$

за цих умов у системі можливе самочинне протікання зворотної реакції (утворення вихідних реагентів з продуктів реакції).

З наведеного аналізу рівняння ізотерми хімічної реакції видно, що, змінюючи початкові парціальні тиски учасників реакції, можна змінювати і напрямок самочинного протікання реакції.

У загальному випадку хімічна реакція може проходити у прямому напрямку, якщо $\Delta G_T < 0$, проте якщо величина $|\Delta G_T^0|$ достатньо велика, можна прийняти, що $\Delta G_T \approx |\Delta G_T^0|$ і судити про можливість проходження хімічної реакції за знаком ΔG_T^0 . Так, якщо $\Delta G_T^0 \ll 0$, то реакція може протікати самочинно у прямому напрямку за будь-яких комбінацій початкових тисків реагентів, і навпаки, якщо $\Delta G_T^0 \gg 0$, то за будь-яких початкових умов проходження реакції у прямому напрямку неможливе.

Оскільки для більшості практично важливих реакцій температура та початкові тиски реагентів такі, що $\left| RT \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} \right| \leq 40$ кДж і величину $|\Delta G_T^0|$ можна вважати дуже великою, якщо $|\Delta G_T^0| > 40$ кДж (іноді як критеріальну величину $|\Delta G_T^0|$ беруть 50 кДж або іншу величину), як критерій наближеної оцінки можливості перебігу реакції вибирають не ΔG_T , а ΔG_T^0 :

$$\Delta G_T^0 < -40 \text{ кДж},$$

реакція може самочинно проходити у прямому напрямку за будь-яких початкових умов (за будь-якого співвідношення початкових парціальних тисків учасників реакції);

$$-40 < \Delta G_T^0 < 40 \text{ кДж},$$

залежно від співвідношення початкових парціальних тисків учасників реакції реакція може самочинно проходити як у прямому, так і у зворотному напрямку;

$$\Delta G_T^0 > 40 \text{ кДж}.$$

реакція не може самочинно проходити у прямому напрямку за будь-яких початкових умов (за будь-якого співвідношення початкових парціальних тисків учасників реакції).

У першому випадку реакції є практично незворотними, у третьому – реакції практично неможливі, у другому випадку про можливість протікання реакції за знаком ΔG_T^0 судити не можна і необхідно врахувати величини початкових парціальних тисків учасників реакції та розрахувати величину ΔG_T , знак якої і вказує напрямок (прямий або зворотний) протікання реакції. Взагалі, якщо у вихідній реакційній суміші повністю відсутні продукти реакції, то, незалежно від природи реакції та температури, деяка кількість продуктів реакції неминуче утворюється (наприклад, якщо для реакції (2.25) $p_{0,C}, p_{0,D} = 0$,

$$\text{то } RT \ln \frac{p_0^{v_C}(C) \cdot p_0^{v_D}(D)}{p_0^{v_A}(A) \cdot p_0^{v_B}(B)} = -\infty \text{ і при будь-якому значенні } \Delta G_T^0 \text{ величина } \Delta G_T < 0,$$

тобто реакція йде у бік утворення продуктів (праворуч). Разом з тим, якщо кількості продуктів, що утворилися, зникаюче малі (наприклад, аналітично невизначені), то таку реакцію цілком можна вважати практично неможливою (аналогічні міркування можна навести для практично незворотних реакцій).

2.3 Залежність константи рівноваги хімічної реакції від температури.

Рівняння ізобари Вант-Гоффа

Як згадувалося раніше (підрозділ 2.1), константа рівноваги хімічної реакції залежить від температури. Кількісно вплив температури на величину константи хімічної рівноваги виражається за допомогою рівняння ізобари Вант-Гоффа, яке можна отримати з рівняння ізотерми хімічної реакції (2.31). Після диференціювавши останнього рівняння за температурою при постійному тиску, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_T}{\partial T} \right)_p = -R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p + R \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}, \quad (2.34)$$

оскільки для початкових заданих парціальних тисків учасників реакції ($p_i, 0$)

$$R \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} \neq f(T) \text{ та } \left(\frac{\partial \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}}{\partial T} \right)_p = 0.$$

Враховуючи, що з рівняння ізотерми хімічної реакції (2.31) можна отримати:

$$\frac{\Delta G_T}{T} = -R \ln K_p + R \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i},$$

можна привести рівняння (2.34) до виду:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_T}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta G_T}{T} - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p, \quad (2.35)$$

Якщо привести рівняння (1.124) до вигляду:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_T}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T},$$

і зробити заміну $\left(\frac{\partial \Delta G_T}{\partial T} \right)_p$ у рівнянні (2.35), отримаємо:

$$\frac{\Delta G_T - \Delta H_T}{T} = \frac{\Delta G_T}{T} - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p,$$

звідки легко виразити рівняння ізобари Вант-Гоффа у **диференціальній формі**:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_T}{RT^2}, \quad (2.36)$$

де ΔH_T – тепловий ефект хімічної реакції при $p = \text{const}$;

R – універсальна постійна газова, 8,314 Дж/К.

Якщо хімічна реакція проходить за стандартних умов, то рівняння ізобари можна записати у вигляді:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}. \quad (2.37)$$

Залежність $K_p = f(T)$ можна розглянути шляхом аналізу співвідношення (2.37). Можливі три випадки (рис. 2.1):

1) $\Delta H_T^0 > 0$ (ендотермічна реакція, що протікає з поглинанням теплоти), тоді, оскільки $R > 0$ і $T > 0$, отримаємо $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$ і K_p є зростаючою функцією температури (зростає зі зростанням температури та зменшується за її зменшення);

2) $\Delta H_T^0 < 0$ (екзотермічна реакція, що протікає з виділенням теплоти). Тоді отримаємо $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$ і K_p є спадаючою функцією температури (зменшується із зростанням температури та зростає за її зменшення);

3) $\Delta H_T^0 = 0$ (реакція, що протікає без теплового ефекту). У цьому випадку $\frac{d \ln K_p}{dT} = 0$ і K_p не залежить від температури.

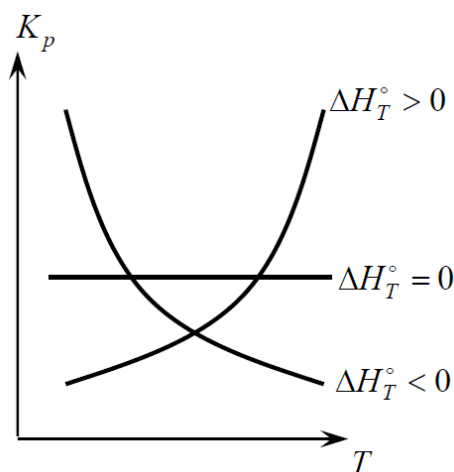


Рисунок 2.1 – Температурні залежності константи рівноваги K_p хімічних реакцій за різних знаків теплового ефекту ΔH_T^0

Інтегральну форму рівняння ізобари Вант-Гоффа можна отримати, взявши невизначений або визначений (в інтервалі температур від T_1 до T_2)

інтеграл рівняння (2.37). Приймаючи тепловий ефект реакції таким, що не залежить від температури ($\Delta H_T \neq f(T) = \Delta H^0$), що допустимо для не дуже широкого інтервалу температур, отримаємо:

$$\ln K_p = \text{const} - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T}; \quad (2.38)$$

$$\ln \left(\frac{K_{p, T_2}}{K_{p, T_1}} \right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}. \quad (2.39)$$

Зі співвідношення (2.38) видно, що знаючи залежність $K_p = f(T)$, можна графічним методом визначити величину теплового ефекту хімічної реакції (ΔH^0). Для визначення ΔH^0 хімічної реакції за відомою залежності $K_p = f(T)$ будують графік залежності $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 2.2). Існують такі варіанти:

- 1) $\Delta H^0 > 0$ – ендотермічна реакція (теплота поглинається), $\Delta H_1^0 = -Rt\alpha_1 = Rt\beta_1$;
- 2) $\Delta H^0 = 0$ – тепловий ефект дорівнює нулю, $\Delta H_2^0 = -Rt\alpha_2 = 0$;
- 3) $\Delta H^0 < 0$ – екзотермічна реакція (теплота виділяється), $\Delta H_3^0 = -Rt\alpha_3$.

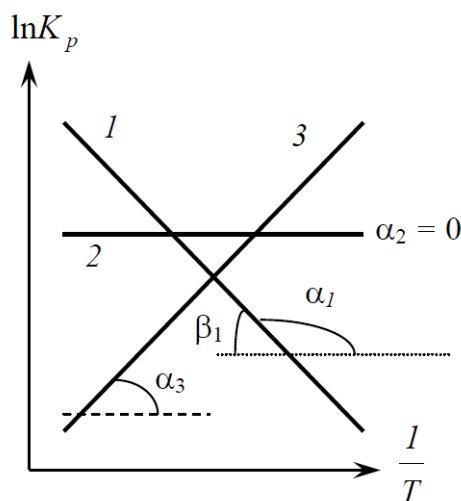


Рисунок 2.2 – Графічне визначення теплового ефекту хімічної реакції ΔH^0 за допомогою рівняння ізобари Вант-Гоффа у інтегральній формі

Якщо експериментально отримана залежність $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ нелінійна, це означає, що у даному інтервалі температур залежністю теплового ефекту хімічної реакції від температури нехтувати не можна.

Рівняння (2.39) можна використовувати для аналітичного визначення теплового ефекту хімічної реакції ΔH^0 по відомим значенням константи рівноваги (K_{p,T_2} і K_{p,T_1}) за двох різних температур (T_2 та T_1):

$$\Delta H^0 = \frac{RT_1T_2 \ln\left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}}\right)}{T_2 - T_1}, \quad (2.40)$$

або константи рівноваги хімічної реакції за однієї температури (наприклад, K_{p,T_2} за T_2), якщо відома величина ΔH^0 і значення константи рівноваги при іншій температурі (наприклад, K_{p,T_1} за T_1):

$$K_{p,T_2} = K_{p,T_1} \exp\left(\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right). \quad (2.41)$$

Співвідношення (2.38) можна отримати як шляхом інтегрування формули (2.37), так і наступним способом. Комбінуючи рівняння ізотерми хімічної реакції (2.29) у вигляді:

$$K_p = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}}, \quad (2.42)$$

з рівнянням:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0,$$

отримуємо:

$$K_p = e^{\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{RT}} = e^{\frac{\Delta S^0}{R}} \cdot e^{\frac{\Delta H^0}{RT}}, \quad (2.43)$$

Логарифмуючи (2.43), отримаємо формулу:

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (2.44)$$

Порівняння (2.38) і (2.44) показує, що $\frac{\Delta S^0}{R} = \text{const}$ у рівнянні (2.38). Таким чином, по залежності $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ можна знайти не тільки ΔH^0 , але й ΔS^0 для хімічної реакції (якщо знехтувати залежністю $\Delta H^0 = f(T)$).

2.4 Розрахунок складу рівноважної суміші, рівноважного ступеня перетворення вихідних реагентів та рівноважного виходу продуктів реакції

Знання величини константи рівноваги хімічної реакції (наприклад, K_p) за певної температури дозволяє визначити параметри системи у стані рівноваги, а саме: склад рівноважної суміші (рівноважні парціальні тиски, концентрації або молярні частки учасників реакції), рівноважний ступінь перетворення вихідних реагентів та рівноважний вихід продуктів реакції.

Рівноважний ступінь перетворення вихідної i -ї речовини (частіше позначається як α_i) – це відношення кількості речовини, яка прореагувала на момент встановлення в системі рівноваги, до вихідної кількості цієї речовини:

$$\alpha_i = \frac{\Delta n_i}{n_{0,i}}; \quad \alpha_i = \frac{\Delta n_i}{n_{0,i}} \cdot 100\%, \quad (2.45)$$

де α_i , $n_{0,i}$ і Δn_i – ступінь перетворення i -го вихідного компонента реакційної суміші, його початкова кількість та його витрати (у молях) на момент встановлення рівноваги відповідно.

Величина α_i (для прямої реакції) може змінюватись у межах від нуля до одиниці ($0 < \alpha_i < 1$) або, виражена у відсотках, від 0 до 100 %. Оскільки в результаті протікання самочинних процесів будь-яка термодинамічна система з часом входить у стан рівноваги, у якому в системі перебувають як вихідні реагенти, так і продукти реакції, завжди $\alpha > 0$ ($\alpha \neq 0$, хоча може мати дуже мале значення, наприклад, $\alpha = 0,0001$), наприклад, при цьому кажуть, що рівновага практично повністю зміщена у бік вихідних реагентів і завжди $\alpha < 1$ ($\alpha \neq 1$, хоча величина α може бути дуже близька до 1, наприклад, $\alpha = 0,9999$) – при цьому рівновага практично повністю зміщується, але у бік продуктів реакції.

Ступінь перетворення можна виражати через зміну парціального тиску реагенту:

$$\alpha_i = \frac{\Delta p_i}{p_{0,i}} = \frac{p_{0,i} - p_i^*}{p_{0,i}}; \alpha_i = \frac{\Delta p_i}{p_{0,i}} \cdot 100\%, \quad (2.46)$$

або, наприклад, через зміну його концентрації:

$$\alpha_i = \frac{\Delta c_i}{c_{0,i}} = \frac{c_{0,i} - c_i^*}{c_{0,i}}; \alpha_i = \frac{\Delta c_i}{c_{0,i}} \cdot 100\%, \quad (2.47)$$

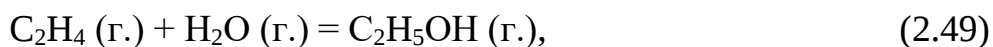
де $p_{0,i}$, $c_{0,i}$ і p_i^* , c_i^* – відповідно початковий і рівноважний парціальний тиск (концентрація) i -го вихідного реагенту.

Рівноважний вихід i -го продукту реакції (позначається як x_i – молярна частка i -го продукту в реакційній суміші) – це відношення рівноважної кількості даної речовини до загальної кількості речовини у рівноважній реакційній суміші. Якщо виразити вихід продукту через одиниці тиску, то:

$$x_i = \frac{p_i^*}{\sum p_i^*} = \frac{p_i^*}{p^*}; x_i = \frac{p_i^*}{p^*} \cdot 100\%, \quad (2.48)$$

де p^* – загальний тиск реакційної суміші у стані рівноваги.

Рівноважний вихід продукту реакції, як і ступінь перетворення вихідного реагенту, можна виражати через кількість речовини або його концентрацію у системі. Як і α , у стані рівноваги $0 < x < 1$. Розглянемо знаходження параметрів системи у стані рівноваги на конкретному прикладі. Для реакції:



за $T = 400 \text{ К}$ величина $K_p = 0,2 \text{ атм}^{-1}$, а початкові парціальні тиски учасників реакції становлять 0,6, 0,5 і 0,0 атм відповідно.

Позначимо через x рівноважну кількість (парціальний тиск) продукту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, що утворився на момент встановлення рівноваги, і складемо таблицю:

Параметр	C_2H_4	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$p_{0,i}$, атм	0,6	0,5	0,0
Δp_i , атм	x	x	x
p_i^* , атм	$0,6 - x$	$0,5 - x$	$0,0 + x$

Якщо підставити значення p_i^* у рівняння для константи рівноваги для хімічної реакції K_p :

$$K_p = \frac{p_{C_2H_5OH}^*}{p_{C_2H_4}^* p_{H_2O}^*} = \frac{x}{(0,6-x)(0,5-x)} = 0,2.$$

Перетворимо останнє співвідношення на квадратне рівняння:

$$0,2x^2 - 1,22x + 0,06 = 0.$$

Вирішуючи це рівняння, отримаємо $x = 0,05$ атм, звідки $p_{C_2H_5OH}^* = 0,05$ атм, $p_{C_2H_4}^* = 0,55$ атм, а $p_{H_2O}^* = 0,45$ атм. Рівноважні ступені перетворення вихідних реагентів становлять:

$$\alpha_{C_2H_4} = \frac{\Delta p_{C_2H_4}}{\Delta p_{0, C_2H_4}} = \frac{0,05}{0,6} = 0,0833 \text{ (8,33 \%)};$$

$$\alpha_{C_2H_4} = \frac{\Delta p_{H_2O}}{\Delta p_{0, H_2O}} = \frac{0,05}{0,5} = 0,10 \text{ (10 \%)}.$$

Враховуючи, що:

$$p^* = p_{C_2H_4}^* + p_{H_2O}^* + p_{C_2H_5OH}^* = 0,55 + 0,45 + 0,05 = 1,1 \text{ атм,}$$

рівноважний вихід продукту буде становити:

$$x_{C_2H_5OH} = \frac{p_{C_2H_5OH}^*}{p_{C_2H_4}^* + p_{H_2O}^* + p_{C_2H_5OH}^*} = \frac{0,05}{1,1} = 0,0476 = 4,76\%.$$

2.5 Вплив різних факторів на положення рівноваги хімічної реакції.

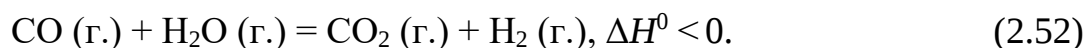
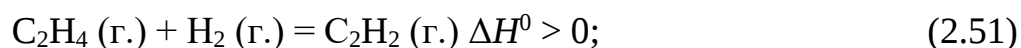
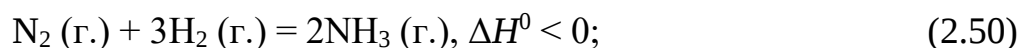
Принцип Ле Шательє – Брауна

У якості основних факторів, які впливають на положення хімічної рівноваги, розглядають температуру, загальний тиск, а також концентрації (парціальні тиски) учасників реакції, зміни яких можна досягти шляхом додавання до системи певної кількості того чи іншого компонента або шляхом розведення системи (для рідкофазових реакцій досягається додаванням

розчинника, а для газопазових – додаванням у систему за умови сталості тиску інертних газоподібних компонентів, які не беруть участі в реакції). Вплив вказаних факторів на стан хімічної рівноваги у якісній формі можна описати за допомогою принципу Ле Шательє – Брауна, а більш строго і кількісно – за допомогою різних приведених вище термодинамічних співвідношень.

Принцип Ле Шательє – Брауна можна сформулювати так: якщо на систему, яка знаходиться у стані стійкої рівноваги, здійснити зовнішній вплив, то рівновага в системі зміститься в напрямку процесу, протікання якого зменшує ефект зовнішнього впливу.

Розглянемо вплив різних факторів на положення рівноваги на прикладі кількох хімічних реакцій:



1. Вплив температури. Оскільки реакція (2.50) є екзотермічною (відбувається виділенням тепла), для неї $\Delta H^0 < 0$ і, згідно (2.37), $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$, константа K_p є спадаючою функцією температури. Зростання температури приводить до зменшення $K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^{*2}}{p_{\text{N}_2}^* p_{\text{H}_2}^{*3}}$, при цьому парціальний тиск продукту реакції – аміаку ($p_{\text{NH}_3}^*$) – зменшується, а парціальний тиск вихідних реагентів – азоту і водню ($p_{\text{N}_2}^*$ і $p_{\text{H}_2}^*$) – збільшуються, тобто рівновага зміщується у бік утворення вихідних реагентів (ліворуч). Відповідно, рівноважний ступінь перетворення вихідних речовин і рівноважний вихід продуктів реакції зменшиться. Зменшення температури приводить до збільшення величини константи рівноваги K_p екзотермічної реакції (2.50) та рівновага цієї реакції зміщується у бік утворення продукту реакції – аміаку (праворуч).

До аналогічного висновку наводить використання принципу Ле Шательє – Брауна: при підвищенні температури в системі повинен посилюватися процес, що супроводжується поглинанням тепла (ендотермічний процес). Оскільки пряма реакція (утворення аміаку) – є екзотермічною, ендотермічною буде зворотна реакція – розкладання аміаку на водень і азот. Таким чином, підвищення температури приводить до зміщення рівноваги реакції (2.50) вліво – у бік протікання ендотермічного процесу.

Аналогічно зміна температури позначається і на положенні рівноваги реакції (2.52), яка також є екзотермічною $\Delta H^0 < 0$: рівновага цієї реакції зміщується у бік утворення вихідних реагентів за підвищення та у бік утворення продуктів реакції за зниження температури.

Реакція (2.51) є ендотермічною ($\Delta H^0 > 0$). У цьому випадку $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$ і, отже, підвищення температури приводить до збільшення K_p реакції (2.51), тобто до зміщення її рівноваги праворуч. Зниження температури приведе до посилення (інтенсифікації) екзотермічного процесу – зворотної реакції. Таким чином, за зменшення температури рівновага ендотермічної реакції (2.51) зміститься ліворуч, у бік утворення вихідних речовин.

2. Вплив тиску. Оскільки константа рівноваги хімічної реакції K_p (як і K_c) не залежить від тиску (підрозділ 2.1), то підвищення (або зниження) загального тиску в системі не позначиться її величині. Не впливаючи на значення K_p , зміна загального тиску відображається на положенні рівноваги в системі, що легко показати, використовуючи співвідношення (2.24) у вигляді:

$$K_x = K_p p^{-\Delta v}.$$

Після логарифмування і диференціювання результату по $\ln p$, отримаємо формулу:

$$\frac{d \ln K_x}{d \ln p} = -\Delta v. \quad (2.53)$$

Аналіз рівняння (2.53) дозволяє зробити такі висновки. Якщо $\Delta v < 0$, тобто реакція протікає у прямому напрямку зі зменшенням кількості молей газоподібних речовин (наприклад, реакція (2.50), $\Delta v = -2$), то з (2.53) для цієї реакції $\frac{d \ln K_x}{d \ln p} > 0$ (рис. 2.3). Це означає, що зі збільшенням загального тиску в

системі (при $T = \text{const}$) константа рівноваги $K_p = \frac{x_{\text{NH}_3}^{*2}}{x_{\text{N}_2}^* x_{\text{H}_2}^{*3}}$ зростає. Значить, при підвищення загального тиску у системі збільшується молярна частка продукту реакції – аміаку ($x_{\text{NH}_3}^*$), зменшуються молярні частки вихідних реагентів – азоту і водню ($x_{\text{N}_2}^*$ і $x_{\text{H}_2}^*$), і рівновага зміщується у бік прямої реакції. Отже,

рівноважний ступінь перетворення вихідних речовин та рівноважний вихід продуктів реакції збільшиться.

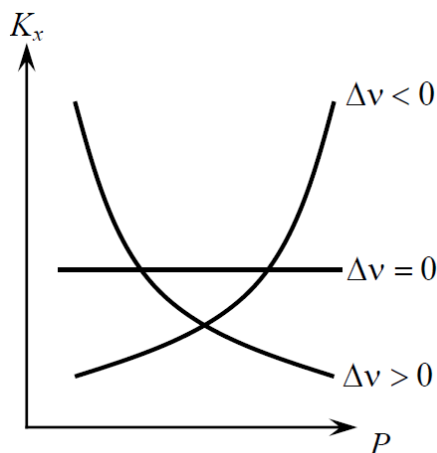


Рисунок 2.3 – Залежність константи рівноваги K_x хімічних реакцій від тиску за різних знаків Δv ($T = \text{const}$)

Якщо $\Delta v > 0$, тобто реакція протікає у прямому напрямку зі збільшенням числа молей газоподібних речовин (наприклад, реакція (2.51), $\Delta v = 1$), то з (2.53) для цієї реакції $\frac{d \ln K_x}{d \ln p} < 0$. Підвищення загального тиску в системі

(при $T = \text{const}$) приведе до зменшення константи рівноваги $K_p = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_2}^* x_{\text{H}_2}^*}{x_{\text{C}_2\text{H}_4}^*}$,

зменшенню молярних часток продуктів реакції – ацетилену і водню ($x_{\text{C}_2\text{H}_2}^*$ і $x_{\text{H}_2}^*$) і збільшенню молярної частки вихідного реагенту – етилена ($x_{\text{C}_2\text{H}_4}^*$), тобто рівновага зміщується у бік зворотної реакції.

Якщо $\Delta v = 0$, тобто реакція протікає без зміни числа молей газоподібних речовин (наприклад, реакція (2.52)), то з (2.53) для цієї реакції $\frac{d \ln K_x}{d \ln p} = 0$.

Зміна загального тиску в системі ніяк не позначиться на величині константи рівноваги K_x даної реакції, отже, збільшення (або зменшення) загального тиску в системі ніяк не позначатиметься на положенні хімічної рівноваги.

Використовуючи принцип Ле Шательє – Брауна, можна стверджувати наступне: на збільшення (зменшення) тиску в ізотермічних (при $T = \text{const}$) умовах система буде прагнути відреагувати зменшенням (збільшенням) об'єму. Оскільки зменшення об'єму системи відбуватиметься за рахунок зменшення числа молей газоподібних учасників реакції, то при зростанні тиску в системі

рівновага в ній зміщуватиметься убік реакції, що протікає зі зменшенням об'єму, тобто реакції, для якою $\Delta v < 0$.

3. Вплив інертних (газоподібних) домішок. Додавання інертних газоподібних домішок у систему може проводитися як за $V, T = \text{const}$, так і за $p, T = \text{const}$. У першому випадку (при $V = \text{const}$) додавання інертної домішки приведе до збільшення загального тиску, а парціальні тиски учасників реакції не зміняться, незмінними залишаться як величина константи рівноваги хімічної реакції K_p , так і положення хімічної рівноваги.

У другому випадку (при $p = \text{const}$) додавання інертних газоподібних домішок до системи приведе до зменшення парціальних тисків (концентрацій) всіх учасників хімічної реакції, що, по суті, рівнозначно зменшенню загального тиску в системі (або її розведенню; константа рівноваги K_p хімічної реакції при цьому залишиться незмінною).

Таким чином, додавання інертних домішок при $p, T = \text{const}$ до системи, в якій протікає реакція (2.50) ($\Delta v < 0$), приведе до зміщення рівноваги у бік утворення вихідних реагентів (у бік зворотної реакції).

Для реакції (2.51) ($\Delta v > 0$) додавання інертних газових домішок, рівносильне зменшенню загального тиску і приведе до зміщення рівноваги реакції вправо, у бік утворення продуктів реакції. Інакше кажучи, в даному випадку розбавлення системи інертною газоподібною домішкою приводить до збільшення рівноважного ступеня перетворення вихідних речовин і рівноважного виходу продукту реакції.

У реакції, що протікає без зміни числа молей газоподібних учасників реакції ($\Delta v = 0$, реакція (2.52)), додавання до системи інертної газоподібною домішки, а також зміна загального тиску в системі, ніяк не впливає на положення рівноваги, і очевидно, на величину рівноважного виходу продукту реакції.

За допомогою принципу Ле Шательє – Брауна вплив розбавлення системи інертною домішкою (газ, який не бере участі у газофазовій реакції, рідкий розчинник – для реакцій, що проходять у рідкому розчині) можна пояснити таким чином. Розведення системи, що проводиться будь-яким способом, приводить до зменшення загальної концентрації частинок-учасників реакції (молекул, іонів тощо); при такому впливі на систему рівновага в ній зміщуватиметься у бік реакції, яка проходить зі збільшенням загальної концентрації частинок (як вихідних реагентів, так і продуктів реакції).

Для газофазових реакцій при розведенні системи рівновага в ній зміщуватиметься у бік реакції, що протікає з збільшенням числа молей газоподібних учасників реакції ($\Delta\nu > 0$). Якщо хімічна реакція протікає у рідкій фазі (у рідкому розчині), то при додаванні до системи розчинника рівновага зміститься у бік реакції, що проходить зі збільшенням числа частинок; так, наприклад, рівновага реакції дисоціації слабкої кислоти у водному розчині:



при зменшенні концентрації розчину (розведення системи розчинником) зміщується вправо – ступінь дисоціації кислоти збільшується (що приводить до збільшення сумарної концентрації частинок – молекул (CH_3COOH) та іонів CH_3COO^- та H^+ у розчині).

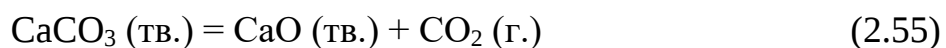
4. Вплив зміни концентрацій (парціальних тисків) учасників реакції.

При додаванні до системи будь-якого учасника реакції рівновага в системі, згідно з принципом Ле Шательє – Брауна, зміститься у бік реакції, що послаблює цей вплив, т. е. збільшення концентрацій (парціальних тисків) вихідних реагентів приведе до зміщення положення рівноваги у бік утворення продуктів реакції (вправо), а збільшення концентрацій (парціальних тисків) продуктів реакції – навпаки, у бік утворення вихідних реагентів (ліворуч).

Так, наприклад, якщо систему, в якій протікає реакція (2.50), додавати вихідні реагенти – газоподібні азот N_2 або водень H_2 (при $V, T = \text{const}$), то рівновага реакції (2.50) зміщуватиметься праворуч, у бік утворення аміаку NH_3 . Якщо ж систему, в якій протікає реакція (2.50), при $V, T = \text{const}$ додавати продукт реакції (NH_3), то рівновага реакції (2.50) буде зміщуватися вліво, у бік утворення азоту та водню.

Таким чином, збільшення виходу продукту в ході реакції можна домогтися за допомогою зміни (збільшення або зменшення) температури або загального тиску в системі, іноді – при розведенні системи (інертною газоподібною домішкою або рідким розчинником), а також при збільшенні концентрацій (парціальних тисків) вихідних реагентів. У ряді випадків рівновагу реакції можна змістити у бік утворення продуктів, якщо ці продукти тим чи іншим способом виводити з реакційної суміші.

Так, наприклад, якщо реакцію розкладання карбонату кальцію:



проводити в закритій ємності (реакторі), то з часом реакція прийде у стан рівноваги, в якому в системі будуть присутні три речовини – тверді CaCO_3 і CaO і газоподібного CO_2 (з рівноважним парціальним тиском, який відповідає температурі, при якій проводиться розкладання кальцій карбонату). Якщо ж реакцію (2.55) проводити у відкритій ємності, то в ході її протікання газоподібний продукт – CO_2 – буде постійно видалятися із зони реакції, внаслідок чого реакція (2.55) протікатиме практично до кінця (до майже повного розкладання карбонату кальцію).

РОЗДІЛ 3 ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

3.1 Фазова рівновага. Основні поняття та визначення

Розрізняють гомогенні (однорідні) та гетерогенні (неоднорідні) системи. **Гомогенна система** складається з однієї фази, а **гетерогенна** – з двох та більше фаз. **Фаза** є сукупністю всіх гомогенних (однорідних) частин системи, що мають однаковий склад, хімічні і фізичні властивості та відокремлені від інших частин системи поверхнею розділу. У гетерогенній системі, як правило, може бути присутньою тільки одна газова фаза (оскільки, за рідкісним винятком, гази добре змішуються один з одним), кілька рідких і твердих фаз. Прикладом такого виключення є газова система N_2-NH_3 , яка розшаровується на дві газові фази при тисках понад кілька тисяч атмосфер (за $p > 6 \cdot 10^3$ атм для $T = 400$ К або за $p > 9 \cdot 10^3$ атм для $T = 420$ К).

Рівновагу в гетерогенній системі, що складається з кількох фаз, називають **гетерогенною** або **фазовою**. Складаючі систему речовини – **компоненти** – це всі ті хімічні речовини, які входять до складу системи, можуть бути виділені з неї та існувати поза системою тривалий час. Наприклад, у водному розчині натрій хлориду компонентами є $NaCl$ та H_2O , з яких можна скласти цю систему (але не іони Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^-).

Залежно від числа складових систему речовин розрізняють одно-, дво-, три- та багатокомпонентні системи. Під **незалежними компонентами** розуміють речовини, число яких необхідне і достатнє для утворення всіх можливих фаз, що знаходиться в рівновазі у системі. **Число незалежних компонентів** – це найменша кількість складових речовин, за допомогою яких можна виразити склад кожної фази системи. Склад системи найчастіше виражають у масових чи молярних частках або у відповідних відсотках.

Число незалежних компонентів k може дорівнювати числу речовин s , що складають систему або бути менше s , якщо в системі протікають будь-які хімічні реакції:

$$k = s - r, \quad (3.1)$$

де r – число рівнянь зв'язку, тобто рівнянь, які можуть зв'язувати між собою концентрації будь-яких речовин у рівноважній системі.

Розглянемо застосування рівняння (3.1) до різних систем. Нехай у системі в рівновазі знаходиться три гази – водень (H_2), йод (I_2) та йодистий водень (HI).

Така система є гомогенною (однофазною) і складається з трьох компонентів – складаючи речовин ($s = 3$). У системі можлива наступна реакція:

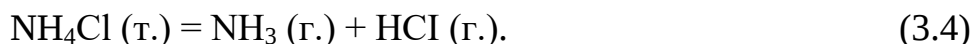


За рівноваги у системі між концентраціями (парціальними тисками) учасників реакції виконується співвідношення (рівняння зв'язку):

$$K_c = \frac{c_{\text{HI}}^{2*}}{c_{\text{H}_2}^* c_{\text{I}_2}^*} \text{ або } (K_p = \frac{p_{\text{HI}}^{2*}}{p_{\text{H}_2}^* p_{\text{I}_2}^*}). \quad (3.3)$$

Таким чином, знаючи концентрації двох речовин (величина K_p або K_c задається природою учасників реакції та температурою), можна знайти концентрацію третьої речовини. Тому в цій системі (що складається з трьох речовин) буде тільки два незалежних компонента ($k = s - r = 3 - 1 = 2$).

Розглянемо інший приклад – гетерогенну систему, отриману під час часткового термічного розкладання кристалічного амоній хлориду NH_4Cl . Ця система складається з трьох речовин: твердого амоній хлориду (NH_4Cl) і газоподібних аміаку (NH_3) і гідроген хлориду (HCl) ($s = 3$), що знаходяться у двох фазах – твердій та газовій. У системі можливе протікання реакції:



За рівноваги у системі в даному випадку виконуються співвідношення:

$$K_c = c_{\text{NH}_3}^* c_{\text{HCl}}^* \text{ або } (K_p = p_{\text{NH}_3}^* p_{\text{HCl}}^*), \quad (3.5)$$

а також відповідно до рівняння реакції (3.4):

$$c_{\text{NH}_3}^* = c_{\text{HCl}}^* \text{ або } (p_{\text{NH}_3}^* = p_{\text{HCl}}^*), \quad (3.6)$$

Обидва рівняння ((3.5) та (3.6)) є рівняннями зв'язку ($r = 2$). Враховуючи (3.1), отримаємо, що кількість незалежних компонентів у цій системі дорівнює одиниці ($k = s - r = 3 - 2 = 1$), причому в даному випадку як незалежний компонент виступає твердий амоній хлорид.

У загальному випадку стан кожної фази визначається тиском, температурою та її складом (наприклад, молярною часткою кожного компонента x_i), при цьому тиск та температура є зовнішніми параметрами.

Рівняння стану – це термодинамічні співвідношення, які виражають взаємозв’язок параметрів p , T , x_i , що визначають стан окремих фаз рівноважної системи. З урахуванням цього можна дати інше визначення фази. **Фаза** являє собою сукупність гомогенних частин гетерогенної системи, до яких справедливе одне й те саме рівняння стану, що відрізняється від рівнянь стану інших фаз. Знання рівнянь стану фаз, що входять до системи, дозволяє дати повний термодинамічний опис системи. Частіше всього рівняння стану одержують не теоретично, а експериментально (вивчаючи взаємозв’язок p , T та рівноважних концентрацій речовин у різних фазах рівноважної системи).

Прикладами рівнянь стану є рівняння стану ідеального газу (рівняння Клапейрона – Менделєєва):

$$pV = nRT, \quad (3.7)$$

а також різні рівняння стану реальних газів, у тому числі Ван-дер-Ваальса (3.8), Бертло (3.9), віріальне (3.10):

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT; \quad (3.8)$$

$$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right) \cdot (V - b) = RT; \quad (3.9)$$

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V} + \dots \quad (3.10)$$

Діаграма стану гетерогенної системи – це графічне зображення взаємозв’язку між p , T та складами окремих фаз рівноважної системи.

На діаграмах стану розрізняють фігуративні та фазові точки. **Фазовою точкою** називають точку, що характеризує на діаграмі стану тиск, температуру та склад окремої фази.

Фігуративна точка системи – це точка на діаграмі стану, яка виражає тиск, температуру і склад всієї системи загалом (а не склад окремої фази). Будь-яка фігуративна точка на діаграмі стану дає повне уявлення про фазовий стан системи конкретного складу при визначених p і T .

3.2 Умови рівноваги у гетерогенних системах. Правило фаз Гіббса

Основним законом фазової рівноваги є правило фаз Гіббса, яке легко вивести з термодинамічних умов рівноваги у гетерогенних системах. Розглянемо систему, систему, що складається з трьох фаз (фаза I, фаза II і фаза III). Умови рівноваги для цієї системи можна записати наступним чином:

$$p^I = p^{II} = p^{III}; \quad (3.11)$$

$$T^I = T^{II} = T^{III}; \quad (3.12)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III}. \quad (3.13)$$

де (3.11) є умовою механічної рівноваги (УМР), (3.12) – умовою термічної рівноваги (УТР), а (3.13) – умовою хімічної рівноваги (УХР).

Інакше кажучи, гетерогенна система знаходиться в стані рівноваги за умов рівності температур усіх фаз, їх тисків, а також рівності хімічних потенціалів кожного компонента в кожній фазі.

З аналізу умов (3.11)–(3.13) було отримано **правило фаз Гіббса**, яке можна сформулювати так: число ступенів свободи f рівноважної гетерогенної системи, на яку впливають тільки температура T і тиск p , дорівнює числу незалежних компонентів системи k мінус число фаз Φ плюс два. Математично правило фаз Гіббса зазвичай записують у вигляді:

$$f = k - \Phi + 2. \quad (3.14)$$

З урахуванням співвідношення (3.1) правило фаз Гіббса також можна записати у вигляді виразу:

$$f = s - r - \Phi + 2, \quad (3.15)$$

або, якщо вплив на систему надають не два, а більше (n) змінних параметрів, у загальній формі:

$$f = s - r - \Phi + n. \quad (3.16)$$

Число ступенів свободи – це кількість незалежних змінних (p , T , концентрації компонентів), які необхідно вказати для повного і однозначного опису даної термодинамічної системи.

З іншого боку, **число ступенів свободи** – це число незалежних змінних, які можна змінювати довільно в деяких межах таким чином, щоб число і природа фаз, які складають систему, залишалися незмінною (колишньою).

Число ступенів свободи характеризує варіантність системи, яка в залежності від величини f може бути:

- 1) нонваріантною (безваріантною), $f = 0$;
- 2) моноваріантною (одноваріантною), $f = 1$;
- 3) біваріантною (двоваріантною), $f = 2$.

Система може бути триваріантною і т. д.

З правила фаз Гіббса випливає, що кількість ступенів свободи f зростає зі зростанням числа незалежних компонентів k і зменшується зі зростанням числа фаз Φ . Максимальне число фаз, яке може знаходитись у рівновазі в гетерогенній системі, можна визначити з формули (3.14):

$$\Phi = k - f + 2. \quad (3.17)$$

За цього, як видно з (3.17), максимального значення Φ буде досягатися за мінімального значення $f = 0$, тобто:

$$\Phi = k + 2. \quad (3.18)$$

Таким чином, у однокомпонентній системі в рівновазі може знаходитися не більше трьох фаз, у двокомпонентній – не більше чотирьох і т. д.

Правило фаз Гіббса, виражене у вигляді співвідношень (3.17) та (3.18), можна використовувати як необхідну, але не достатню умову рівноваги у гетерогенній системі. Так, наприклад, у двокомпонентній системі, на яку мають вплив два зовнішні параметри і в якій експериментально встановлено наявність п'яти фаз, згідно (3.18) не досягається стан рівноваги (оскільки в цьому випадку має бути $\Phi \leq 4$).

Рівняння (3.18) справедливе для систем, на стан яких впливають два змінних параметри (p та T). Загалом у випадку для n параметрів, що впливають на систему, отримаємо:

$$\Phi \leq k + n. \quad (3.19)$$

На практиці часто розглядають вплив лише одного зовнішнього параметра на систему (тобто розглядають поведінку системи за $p = \text{const}$ (за

змінної температури) або $T = \text{const}$ (за змінного тиску)). У цьому випадку $n = 1$ і правило фаз Гіббса має вигляд:

$$f = k - \Phi + 1. \quad (3.20)$$

Якщо розглядати поведінку системи при фіксованих температурі та тиску (тобто $p, T = \text{const}, n = 0$), то:

$$f = k - \Phi. \quad (3.21)$$

3.3 Фазові рівноваги у однокомпонентних системах. Рівняння Клапейрона – Клаузіуса

Розглянемо рівновагу чистої речовини у двох фазах однокомпонентної ($k = 1$) системи. До таких двофазних рівноваг відносяться процеси:

1. $A_{\text{тв.}} = A_{\text{р.}}$ (прямий процес – плавлення, зворотній процес – кристалізація);
2. $A_{\text{р.}} = A_{\text{г.}}$ (прямий процес – випаровування, зворотній процес – конденсація);
3. $A_{\text{тв.}} = A_{\text{г.}}$ (прямий процес – сублімація (возгонка), зворотній процес – десублімація або кристалізація (конденсація)).

Для таких рівноваг справедливе рівняння Клапейрона – Клаузіуса, яке можна вивести з термодинамічних умов рівноваги в гетерогенних системах. Для рівноваги двох фаз (I та II) чистої речовини повинні виконуватися умови (3.22):

$$p^I = p^{II}, T^I = T^{II}, \mu^I = \mu^{II}. \quad (3.22)$$

Зі співвідношення (3.22) випливає, що $d\mu^I = d\mu^{II}$. Для чистої речовини хімічний потенціал μ є не що інше, як молярна енергія Гіббса $\bar{G}$: $\mu = \bar{G}$, звідки $d\mu = d\bar{G}$ (для молярних величин). Враховуючи що $dG = Vdp - SdT$ (1.111), для фаз I та II можна записати вирази:

$$d\mu^I = d\bar{G}^I = \bar{V}^I dp - \bar{S}^I dT; \quad (3.23)$$

$$d\mu^{II} = d\bar{G}^{II} = \bar{V}^{II} dp - \bar{S}^{II} dT, \quad (3.24)$$

де $\bar{V}^I$ ($\bar{S}^I$) та $\bar{V}^{II}$ ($\bar{S}^{II}$) – молярні об'єми (молярні ентропії) речовини у фазах I та II відповідно ($\text{м}^3/\text{моль}$ ($\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$)).

З урахуванням того, що $d\mu^I = d\mu^{II}$ з рівняння (3.23) та (3.24) отримаємо:

$$\bar{V}^I dp - \bar{S}^I dT = \bar{V}^{II} dp - \bar{S}^{II} dT, \quad (3.25)$$

звідки, провівши необхідні перетворення, отримуємо:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\bar{S}^{II} - \bar{S}^I}{\bar{V}^{II} - \bar{V}^I} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}}; \quad \frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V_{\text{ф.п.}}}{\Delta S_{\text{ф.п.}}}, \quad (3.26)$$

де $\Delta S_{\text{ф.п.}}$ – ентропія фазового переходу (тобто різниця молярних ентропій речовини у двох фазах), $\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$;

$\Delta V_{\text{ф.п.}}$ – зміна об'єму речовини при фазовому переході (тобто різниця молярних об'ємів речовини у двох фазах), $\text{м}^3/\text{моль}$.

Підставляючи у (3.26) вираз $\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}$ (підрозділ 1.9, формула

(1.60)), отримаємо для оборотних ізотермічних фазових переходів:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\bar{S}^{II} - \bar{S}^I}{\bar{V}^{II} - \bar{V}^I} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}}; \quad \frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V_{\text{ф.п.}}}{\Delta S_{\text{ф.п.}}}, \quad (3.27)$$

де $\frac{dp}{dT}$ – температурний коефіцієнт тиску для відповідного фазового переходу

(для сублімації та випаровування – температурний коефіцієнт тиску насиченої пари), $\text{Па}/\text{К}$;

$\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – молярна ентальпія (теплота) фазового переходу, $\text{кДж}/\text{моль}$ або $\text{Дж}/\text{моль}$.

Вирази (3.24) і (3.25) є диференціальними формами запису рівняння Клапейрона – Клаузіуса.

3.4 Фазові рівноваги в однокомпонентних системах

Для рівноваг за участю газової фази (випарювання, сублімація) рівняння Клапейрона – Клаузіуса часто наводять в іншому, спрощеному вигляді. У таких випадках: $\Delta V_{\text{ф.п.}} = V_{\text{г.}} - V_{\text{ж.}}$ (випаровування), $\Delta V_{\text{ф.п.}} = V_{\text{г.}} - V_{\text{тв.}}$ (сублімація).

Оскільки молярний об'єм газу значно більший за молярний об'єм конденсованої (твердої або рідкої) фази:

$$V_{\text{г.}} \gg V_{\text{ж.}}, V_{\text{г.}} \gg V_{\text{тв.}},$$

То

$$\Delta V_{\text{ф.п.}} \approx \bar{V}_{\text{г.}},$$

звідки

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}} \bar{V}_{\text{г.}}}, \quad (3.28)$$

Вважаючи, що пара над рідиною (твердим тілом) поводить ся як ідеальний і підпорядковується рівнянню Клапейрона – Менделєєва (рівняння стану ідеального газу), отримаємо:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \left(\frac{RT}{p} \right)}, \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2}, \quad (3.29)$$

Формула (3.29) є диференційною формою запису рівняння Клапейрона – Клаузіуса для процесів сублімації (возгонки) та випаровування.

Аналізуючи рівняння (3.29), можна зробити низку висновків. По-перше, оскільки для процесів сублімації та випаровування $\Delta H_{\text{ф.п.}} > 0$, то цих переходів $\frac{d \ln p}{dT} > 0$, $\frac{dp}{dT} > 0$ і p є зростаючою функцією температури, тобто тиск насиченого пара за цих фазових переходів зростає зі збільшенням температури. По-друге, оскільки $\Delta H_{\text{субл.}} > \Delta H_{\text{вип.}}$, то $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{субл.}} > \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{вип.}}$ і крива сублімації має більший нахил до осі температур на діаграмі стану.

З (3.29) легко отримати інтегральну форму рівняння Клапейрона – Клаузіуса (аналогічно тому, як це робилося під час розгляду рівняння ізобари Вант-Гоффа). Розділимо змінні та візьмемо невизначений чи певний (у інтервалі температур від T_1 до T_2) інтеграл від (3.29). Приймаючи, що теплота

фазового переходу не залежить від температури ($\Delta H_{\text{ф.п.}} \neq f(T)$), що допустиме для не дуже широкого інтервалу температур, отримаємо:

$$\ln p = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \cdot \frac{1}{T}; \quad (3.30)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (3.31)$$

Рівняння (3.30) показує, як залежить тиск насиченої пари від температури. Воно є рівнянням прямої лінії у координатах $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

На рис. 3.1 пряма 1 відповідає процесу сублімації, а пряма 2 – процесу випаровування. Визначивши графічно $\text{tg}\alpha_1$ ($\text{tg}\beta_1$), $\text{tg}\alpha_2$ ($\text{tg}\beta_2$), легко розрахувати $\Delta H_{\text{субл.}}$ і $\Delta H_{\text{вип.}}$:

$$\Delta H_{\text{субл.}} = -R \text{tg}\alpha_1 = R \text{tg}\beta_1;$$

$$\Delta H_{\text{вип.}} = -R \text{tg}\alpha_2 = R \text{tg}\beta_2.$$

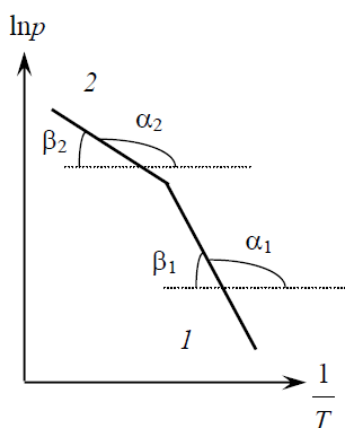


Рисунок 3.1 – Графічне визначення теплових ефектів сублімації (1) та випаровування (2) за допомогою рівняння Клапейрона – Клаузіуса

Рівняння (3.31) можна використовувати для аналітичного визначення або теплового ефекту фазового переходу (зокрема, теплоти випаровування $\Delta H_{\text{вип.}}$ за відомими значеннями тиску насиченої пари (p_2 і p_1) за двох різних температур (T_2 і T_1) (3.32)), або тиску насиченої пари за будь-якій температурі (наприклад, p_2 при T_2), якщо відома величина $\Delta H_{\text{вип.}}$ і значення тиску насиченої пари за будь-якої іншої температури (наприклад, p_1 за T_1) (3.33):

$$\ln p = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \cdot \frac{1}{T}; \quad (3.32)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}. \quad (3.33)$$

Розглянемо рівновагу між двома конденсованими фазами, зокрема процес плавлення. Запишемо для цього процесу рівняння Клапейрона – Клаузіуса у вигляді:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}} \Delta V_{\text{пл.}}}. \quad (3.34)$$

Знак похідної $\frac{dp}{dT}$ визначається знаком $\Delta V_{\text{пл.}}$, оскільки $\Delta H_{\text{пл.}} > 0$. Зазвичай

$V_{\text{р.}} > V_{\text{т.}}$, тому $\Delta V_{\text{пл.}} > 0$ і $\frac{dp}{dT} > 0$. Для деяких речовин (вода, вісмут та ін.) $V_{\text{р.}} <$

$V_{\text{т.}}$, $\Delta V_{\text{пл.}} < 0$ і $\frac{dp}{dT} < 0$. Слід зазначити таке, що оскільки молярні об'єми

конденсованих фаз близькі ($V_{\text{р.}} \approx V_{\text{т.}}$), то зміна об'єму речовини під час плавлення дуже мала. Оскільки $\Delta V_{\text{пл.}} \ll \Delta V_{\text{вип.}}$, $\Delta V_{\text{пл.}} \ll \Delta V_{\text{субл.}}$, то

$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{пл.}} \gg \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{вип.}}$, $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{пл.}} \gg \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{субл.}}$ на діаграмі стану однокомпонентної

системи залежність $p = f(T)$ для процесу плавлення має найбільший нахил і зображується у вигляді практично прямої лінії, що проходить майже

вертикально (коефіцієнт $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{пл.}}$ дуже великий). З вищесказаного слідує, що

температура фазового переходу між конденсованими фазами слабо залежить від тиску p (на відміну від температур випаровування чи сублімації, залежність яких від тиску виражена значно сильніше), тому (3.34) можна записати як:

$$\frac{dT}{dp} \approx \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} = \frac{T_{\text{пл.}} \Delta V_{\text{пл.}}}{\Delta H_{\text{пл.}}}. \quad (3.35)$$

Таким чином, величина $\frac{\Delta T}{\Delta p}$ чисельно дорівнює зміні температури

плавлення речовини за зміни тиску на одиницю. Для процесу плавлення води

$\frac{\Delta T}{\Delta p} \approx -7,5 \cdot 10^{-3} \text{ K/атм}$, тобто підвищення тиску на 1 атм знижує точку плавлення льоду всього на 0,0075 К.

Якщо у рівновазі перебувають три фази однієї і тієї ж речовини (наприклад, тверда, рідина і пар), то це буде так звана **потрійна точка**. У потрійній точці виконується співвідношення:

$$\Delta H_{\text{субл.}} = \Delta H_{\text{вип.}} + \Delta H_{\text{пл.}}, \quad (3.36)$$

яке легко вивести з закону Гесса, склавши термохімічний цикл (рис. 3.2).

Враховуючи (3.36), знаючи величини теплот двох фазових переходів у потрійній точці, легко розрахувати теплоту третього процесу. (3.36) часто використовують для визначення теплоти плавлення речовини $\Delta H_{\text{пл.}}$ у потрійній точці; при цьому значення теплот сублімації $\Delta H_{\text{субл.}}$ і випаровування $\Delta H_{\text{вип.}}$ речовини в потрійній точці попередньо визначають за допомогою формул (3.30) (рис. 3.1) чи (3.31).

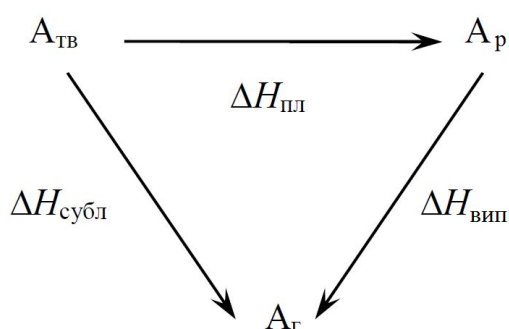


Рисунок 3.2 – Термохімічний цикл для розрахунку теплоти плавлення речовини $\Delta H_{\text{пл.}}$ у потрійній точці

3.5 Діаграми стану однокомпонентних систем

У однокомпонентній системі число незалежних компонентів $k = 1$, тому правило фаз Гіббса має вигляд:

$$f = 3 - \Phi. \quad (3.37)$$

У цьому випадку як зовнішні змінні параметри вибрано температуру та тиск. Оскільки $f \geq 0$, то $(3 - \Phi) \geq 0$, звідки $\Phi \leq 3$, тобто число фаз, що

знаходяться в рівновазі в однокомпонентною системою не може бути більше трьох.

Оскільки склад усіх фаз в однокомпонентній системі однаковий, рівняння стану має вигляд $f(p, V, T) = 0$, і діаграма стану однокомпонентної системи є тривимірною (в координатах p – V – T). Для зручності зазвичай окремо розглядають проєкції діаграми стану на різні площини; одержувані при цьому двовимірні діаграми називають $(p$ – V)-, $(V$ – T)- та $(p$ – T)-діаграмами однокомпонентної системи. Насправді часто використовують останній вид діаграм (діаграми у координатах p – T), які відображають залежність стану однокомпонентної системи від природних зовнішніх параметрів: p і T .

В основі аналізу діаграм стану, як показав Н. С. Курнаков, лежать два загальні положення (принципи): принцип безперервності та принцип відповідності. Згідно **принципу безперервності** за безперервної зміни параметрів, що визначають стан системи, властивості окремих складових систему фаз змінюються також безперервно. Властивості системи в цілому безперервно змінюються до тих пір, поки не змінюється число і природа складаючих її фаз; при зникненні старих або появі нових фаз властивості системи в цілому змінюються **стрибкоподібно**. Згідно **принципу відповідності**, на діаграмі стану у рівновазі кожному комплексу фаз і кожній фазі в окремо відповідає свій **геометричний образ** – **площина (поле), лінія, точка**. Наприклад, фаза на плоскій (двовимірній) діаграмі стану однокомпонентної системи зображується **полем**, що є сукупністю **фігуративних точок**, які відповідають певному стану рівноважної системи. Рівноваги двох фаз зображуються **лініями**, які розмежовують ці поля. Рівновага трьох фаз зображується **точкою** перетину цих ліній, яка називається **потрійною точкою**.

За діаграмою стану можна встановити число, хімічну природу і межі (області) існування фаз. На рисунку 3.3 представлена типова діаграма стану однокомпонентної системи у p – T координатах. На діаграмі можна виділити три фазові області (фазові поля): «кристал», «рідина» та «пара». Кристалічний стан речовини («кристал») найбільш стійкий за високих тисків і низьких температур (вище та лівіше АОВ). За низьких тисків і високих температур (нижче і правіше АОК) речовина існує як газоподібна фаза («пара»). Рідкий стан речовини («рідина») найбільш стійкий при середніх температурах та тисках (між лініями ОВ та ОК).

У цих областях (полях) число фаз $\Phi = 1$ і відповідно до правила фаз Гіббса (3.14), $f = k - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$, тобто в цих областях система

біваріантна. Це означає, з одного боку, що для однозначного опису однофазної системи (наприклад, кристала – фігуративна точка «а») необхідно вказати обидві її характеристики – температуру і тиск (T_a і p_a). З іншої сторони, наявність у системи в точці «а» двох ступенів свободи ($f = 2$) дозволяє в широких межах (всередині фазового поля «кристал») незалежно один від одного довільно змінювати обидва параметра (p і T) без зміни числа ($\Phi = 1$) та природи («кристал») фаз, що складають систему.

Розділяюча області «кристал» і «пара» крива АТ показує тиск насиченої пари над твердим тілом залежно від температури і називається **кривою сублімації (возгонки)**. Крива ОК, що розділяє області «рідина» і «пара» – це крива залежності тиску насиченої пари над рідиною від температури, тобто це **крива випаровування**. Як було показано вище (підрозділ 3.3), через те, що $\Delta H_{\text{субл.}} > \Delta H_{\text{вип.}}$, крива сублімації йде крутіше, чим крива випаровування. Крива ОВ, що розділяє фазові області «кристал» і «рідина», виражає залежність температури кристалізації (плавлення) речовини від зовнішнього тиску і називається **кривою плавлення**.

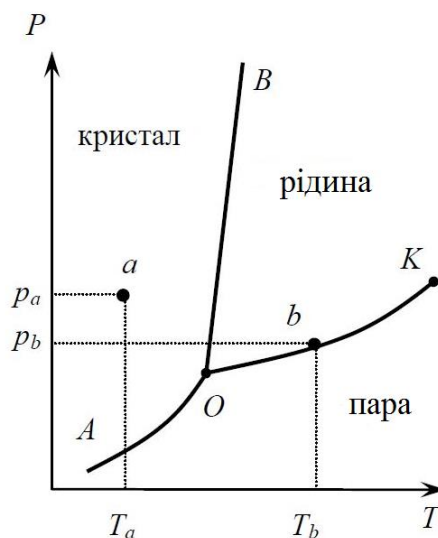


Рисунок 3.3 – Діаграма стану однокомпонентної системи (за відсутності поліморфних перетворень)

На рисунку 3.3 наведена типова діаграма стану (діаграма стану речовини, для якої $\Delta V_{\text{пл.}} > 0$ і $\frac{dp}{dT} > 0$, тому крива ОВ має позитивний (вправо) нахил до осі абсцис (температур). Криві АТ, ОК і ВВ відповідають двофазним рівновагам: «кристал – пара», «рідина – пара» і «кристал – рідина» відповідно. У цих умовах $\Phi = 2$ і $f = 3 - 2 = 1$, тобто система є моноваріантною.

Для опису такого стану системи необхідно вказати тільки один параметр (незалежний): температуру або тиск. Величину другого (залежного параметра) можна визначити з рівняння Клапейрона – Клаузіуса.

З іншого боку, якщо ми хочемо, щоб фігуративна точка системи залишалася на фазовій лінії (наприклад, точка «b» на кривій випаровування), то змінюючи температуру системи, ми повинні відповідним чином змінювати і тиск – збільшувати при зростанні T і навпаки.

На діаграмі стану, що наведена на рисунку 3.3, є дві особливі точки – О і К. Точка О називається **потрійною точкою** і виражає умови, за яких у системі в рівновазі перебуває одночасно три фази – тверда, рідка та газоподібна. Так як $\Phi = 3$, то $f = 3 - 3 = 0$, тобто система в цій точці нонваріантна (безваріантна). Це означає, що в однокомпонентній системі три фази («кристал», «рідина» та «пара») у рівновазі будуть перебувати лише за певних значень температури ($T_{\text{потр. точки}}$) та тиску ($p_{\text{потр. точки}}$). Якщо змінимо хоча б один параметр ($T_{\text{потр. точки}}$ або $p_{\text{потр. точки}}$), то в системі відбудеться процес, що приведе до зникнення однієї або двох фаз. Таким чином, у потрійній точці ми не в змозі змінити жоден параметр системи без зміни (зменшення) числа фаз у системі.

З іншого боку, параметри потрійної точки (температура та тиск) залежать тільки від природи речовини, що дозволяє використовувати температури потрійних точок різних речовин (вода, аргон та ін.) в якості **реперних (точок відліку)** для побудови практичних температурних шкал (іншими словами, для вимірювання температури). Для води ці параметри становлять: $T_{\text{потр. точки}} = 0,0099^\circ\text{C} = 273,1599\text{ K}$ і $p_{\text{потр. точки}} = 610\text{ Па} \approx 0,006\text{ атм.}$

Точка К називається **критичною** і відповідає стану системи, в якому зникають відмінності між рідиною та парою, тобто їх властивості стають тотожними. Критичний стан характеризується критичними параметрами (температура $T_{\text{крит.}}$ та тиск $p_{\text{крит.}}$). Критичні параметри, як і параметри потрійної точки, є важливими властивостями речовини. Для води ці параметри становлять: $T_{\text{крит.}} = 374^\circ\text{C} = 647\text{ K}$ і $p_{\text{крит.}} = 22,1\text{ МПа} \approx 218\text{ атм.}$ Також рідини здатні існувати у закритичному стані ($p > p_{\text{крит.}}$, $T > T_{\text{крит.}}$). Тоді речовина набуває особливих якостей. Так, закритична вода здатна у великих кількостях розчиняти у собі скло, фарфор і навіть деякі метали.

Плавлення ряду речовин протікає не зі збільшенням (що типово), а зі зменшенням об'єму ($\Delta V_{\text{пл.}} < 0$). У цьому випадку $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{пл.}} < 0$ та лінія плавлення ОВ має негативний нахил до осі абсцис (температур) (рис. 3.4). Температура

плавлення у цьому випадку не збільшується, а зменшується за збільшення тиску. Як згадувалося вище, до таких речовин відносяться вода, вісмут та ряд інших хімічних сполук.

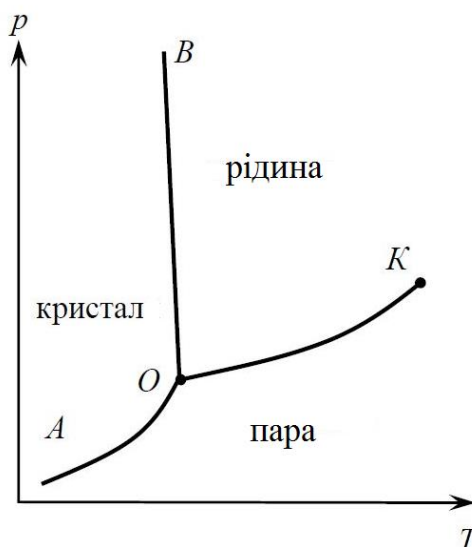


Рисунок 3.4 – Діаграма стану однокомпонентної системи у випадку $\Delta V_{\text{пл.}} < 0$

Якщо речовина у твердому стані може існувати у вигляді декількох поліморфних модифікацій, то вид діаграми стану ускладнюється. Область існування твердої фази («кристал» на рис. 3.3, 3.4) виявиться розбитою на декілька фазових полів, кількість яких буде відповідати кількості стійких поліморфних модифікацій речовини.

3.6 Розчини, їхні види. Способи вираження складу розчинів

Розчином називають гомогенну систему, що складається з двох і більше компонентів, склад якої можна безперервно змінювати у деяких межах. За агрегатним станом їх підрозділяють на **газоподібні** (суміші газів, наприклад повітря), **рідкі** (розчин етанолу або сахарози у воді) та **тверді** (сплави, наприклад, бронзи або латуні). Розрізняють розчини з необмеженою та обмеженою взаємною розчинністю компонентів один в одному; серед твердих розчинів виділяють розчини заміщення, віднімання та впровадження.

З термодинамічної точки зору всі складові розчину рівнозначні, хоча під час опису рідких розчинів зазвичай розрізняють розчинник та розчинену речовину. **Розчинником** завжди вважають ту речовину, яка у чистому вигляді знаходиться в тому ж агрегатному стані, що розчин, тобто у системі «тверде тіло – рідке тіло» розчинником завжди буде рідина, не зважаючи на її кількість.

Якщо агрегатний стан всіх компонентів розчину у чистому вигляді однаковий і відповідає агрегатному стану розчину, то розчинником зазвичай вважають ту речовину, якої у розчині більше.

Однією з найважливіших характеристик розчину, від якої істотно залежать його властивості, є його **склад (концентрації всіх його компонентів)**. Існують різні способи вираження концентрацій компонентів розчину:

1) **молярна частка** x_i – відношення кількості молей i -го компонента розчину n_i до загальної кількості молей всіх речовин у розчині:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \text{ або } x_i(\%) = \frac{n_i}{\sum n_i} 100\%; \quad (3.38)$$

2) **масова частка** ω_i або g_i – відношення маси i -го компонента розчину m_i до загальної маси розчину:

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \text{ або } g_i(\%) = \frac{m_i}{\sum m_i} 100\%; \quad (3.39)$$

3) **об'ємна частка** φ_i – відношення об'єму i -го компонента розчину V_i до загального об'єму розчину:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum V_i} \text{ або } \varphi_i(\%) = \frac{V_i}{\sum V_i} 100\%; \quad (3.40)$$

4) **молярна концентрація (молярність)** c_i – кількість моль i -го компонента, що міститься в 1 л (1 дм³) розчину:

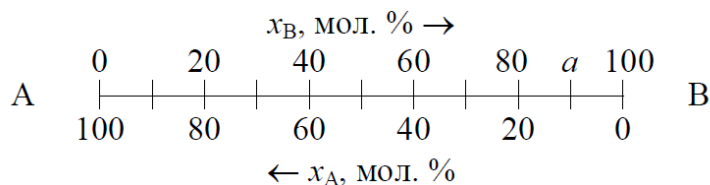
$$c_i = \frac{n_i}{V}, \text{ моль/л або моль/дм}^3; \quad (3.41)$$

5) **моляльна концентрація (моляльність)** m_i – кількість моль i -го компонента, що припадає на 1 кг розчинника:

$$m_i = \frac{n_i}{m_{\text{розчинника}}}, \text{ моль/кг.} \quad (3.42)$$

За побудови та описі діаграм стану двокомпонентних систем для вираження складу фаз (і системи загалом) найбільш часто використовують молярні або масові частки чи відповідні відсотки. Перевага цих способів вираження складу полягає у тому, що молярна (масова) частка речовини у розчині змінюється в жорстких межах: $0 \leq x_i (\omega_i) \leq 1$ (для відповідних відсотків: $0 \% \leq x_i (\omega_i) \leq 100 \%$), тоді як, наприклад, молярність розчину може, в принципі, приймати любое значення: $0 \leq m_i \leq \infty$ моль/кг (для систем, компоненти яких необмежено розчиняються один у одному).

Склад двокомпонентної системи, що складається з компонентів А і В, виражають так. Вісь складу (відрізок АВ) розбивають на певне число (10, 100 і т. д.) рівних відрізків (масштабування). Крайні точки на осі складу (краї відрізка АВ) відповідають чистим компонентам. Так, зліва, у точці А, система однокомпонентна і містить тільки речовину А (100 мол. % А та 0 мол. % В); праворуч, у точці, система складається тільки з речовини В (100 мол. % В та 0 мол. % А). Вміст компонента В системі збільшується зліва направо, а компонента А – зправа наліво. Система, склад якої позначений точкою а, складається з 90 мол. % В та 10 мол. % А:



Для двокомпонентної системи $x_A + x_B = 100$ мол. %, тому достатньо вказати вміст у системі лише одного (будь-якого) компонента, вміст іншого задається автоматично.

За характером взаємодії компонентів розчину розрізняють ідеальні та реальні розчини. У **ідеальних розчинах** (які складаються з компонентів А і В) енергія взаємодії двох різних частинок E_{A-B} така сама, як і двох однакових E_{A-A} та E_{B-B} :

$$E_{A-B} = \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}). \quad (3.43)$$

Утворення таких розчинів відбувається **атермічно** (без теплового ефекту – теплота не виділяється і не поглинається, теплота змішування $\Delta H_{зм.} = 0$) та без зміни об'єму ($\Delta V_{зм.} = 0$), зміна ентропії системи під час утворення таких розчинів така сама, як і за змішування ідеальних газів:

$$\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \text{ (на 1 моль суміші)}, \quad (3.44)$$

де x_1 та x_2 – молярні частки компонентів 1 та 2.

Ідеальні рідкі розчини підпорядковуються закону Рауля. Такі розчини утворюються з речовин, які дуже близькі за своїми властивостями (ізотопи, гомологи; наприклад, суміш звичайної і важкої води, суміш пропилового та ізопропілового спиртів.

На практиці у більшості випадків у ході змішування рідких компонентів утворюються **реальні розчини**. У таких розчинах енергія взаємодії різнорідних частинок відрізняється від енергії взаємодії однакових частинок:

$$E_{A-B} \neq \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}). \quad (3.45)$$

Утворення цих розчинів супроводжується тепловим ефектом ($\Delta H_{\text{зм.}} \neq 0$) та (або) зміною об'єму ($\Delta V_{\text{зм.}} \neq 0$), зміна ентропії за змішування компонентів реальних розчинів відрізняється від ентропії змішування ідеальних газів (3.44); реальні рідкі розчини не підпорядковуються закону Рауля.

Розрізняють реальні розчини з позитивними і негативним відхиленнями від ідеальності (від закону Рауля). За **позитивних відхилень** від ідеальності енергія взаємодії різнорідних частинок у розчині **менша** енергії взаємодії однакових частинок:

$$E_{A-B} < \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}). \quad (3.46)$$

Такі розчини утворюються, як правило, ендотермічно ($\Delta H_{\text{зм.}} > 0$) та зі збільшенням об'єму ($\Delta V_{\text{зм.}} > 0$).

Якщо в розчині енергія взаємодії різнорідних частинок у розчині **більша** енергії взаємодії однакових частинок:

$$E_{A-B} > \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}), \quad (3.47)$$

говорять про розчини з **негативними відхиленнями** від ідеальності (закону Рауля); утворення таких розчинів супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H_{\text{зм.}} < 0$) та зменшенням об'єму ($\Delta V_{\text{зм.}} < 0$).

Чим більша величина теплового ефекту процесу змішування $\Delta H_{\text{зм.}}$ та зміна об'єму під час утворення розчину $\Delta V_{\text{зм.}}$, тим більшим є відхилення

системи від ідеальності. Якщо $\Delta H_{\text{зм.}}$ та $\Delta V_{\text{зм.}}$ невеликі (за модулем), говорять про системи (розчини) з **незначними (слабкими)** відхиленнями від ідеальності. Якщо ж утворення розчину супроводжується значним тепловим ефектом та/або зміною об'єму, то говорять про **значне (сильне)** відхилення розчину (системи) від ідеальності.

3.7 Тиск насиченої пари над розчином. Закони Рауля, Дальтона та Генрі

Розглянемо двокомпонентну систему «А – В», компоненти якої необмежено розчинні один у одному в рідкому стані і за будь-яких співвідношень утворюють ідеальний розчин. За нагрівання таких розчинів у пару переходять обидва компоненти, тому пара, як і рідина, складається з двох речовин – А та В. Загальний тиск насиченої пари над розчином p дорівнює $p = p_A + p_B$, де p_A і p_B – парціальні тиски насиченої пари компонентів А та В відповідно. Молярні частки компонентів у парі (y_A , y_B), відповідно до закону Дальтона, дорівнюватимуть:

$$y_A = \frac{p_A}{p}, \quad y_B = \frac{p_B}{p}. \quad (3.48)$$

Відповідно до закону Рауля, за будь-якої заданої температури парціальний тиск насиченої пари будь-якого компонента над рідким ідеальним розчином прямо пропорційний молярній частці цього компонента в розчині:

$$p_A = p_{0,A} x_A, \quad p_B = p_{0,B} x_B, \quad (3.49)$$

де x_A , x_B – молярні частки компонентів А та В у рідкій фазі (розчині);

$p_{0,A}$, $p_{0,B}$ – тиск насиченої пари над чистими рідкими компонентами А та В за даної температури.

Слід відзначити, що за опису рівноваг «рідина – пара» молярні частки компонентів у розчині прийнято позначати x_i , а парі – y_i .

3.8 Тиск насиченої пари над розчином

У математичній формі закон Рауля можна записати як:

$$p_i = p_{0,i} x_i. \quad (3.50)$$

Для ідеальних розчинів закон Рауля виконується для всіх компонентів за всіх температур та концентрацій.

Зобразимо графічно, як змінюються парціальні тиски насиченої пари компонентів ідеального розчину і загальний тиск насиченої пари над ідеальним розчином за зміни його складу. Нехай $p_{0,A} < p_{0,B}$ (рис. 3.5), тобто більш летким (легкокиплячим) компонентом є В – речовина, що має більш високий тиск насиченої пари за однакової температури. Із закону Рауля отримуємо:

$$p_A = p_{0,A}x_A, p_B = p_{0,B}x_B,$$

але оскільки для двокомпонентної системи $x_A + x_B = 1$, то $x_A = 1 - x_B$ і $p_A = p_{0,A}(1 - x_B) = p_{0,A} - p_{0,A}x_B$. Згідно закону Дальтона, $p = p_A + p_B = p_{0,A} - p_{0,A}x_B + p_{0,B}x_B$, або:

$$p = p_{0,A} + (p_{0,B} - p_{0,A})x_B, \quad (3.51)$$

тобто загальний тиск пари над ідеальним розчином лінійно зростає за збільшення вмісту в розчині більш летючого (легкокиплячого) компонента. Порівнюючи (3.48) і (3.49), можна показати, що склади рідини (x_A і x_B) і пари (y_A і y_B) зв'язані співвідношеннями:

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{p_{0,A}}{p}, \quad \frac{y_B}{x_B} = \frac{p_{0,B}}{p}. \quad (3.52)$$

Оскільки у даній системі більш летким є компонент В, то $p_{0,A} < p < p_{0,B}$ і з (3.52) слідує, що:

$$y_A < x_A, y_B > x_B, \quad (3.53)$$

тобто більш летючого компонента В у парі більше, ніж у рідині. Таким чином, залежність загального тиску пари над розчином від складу пари $y_B p = f(y_B)$ проходить нижче залежності $p = f(x_B)$ та є нелінійною (рис. 3.5).

У реальних розчинах парціальний тиск компонентів p_A і p_B та загальний тиск насиченої пари над розчином p нелінійно змінюються при зміні складу розчину. Загальний тиск насиченої пари над розчином з позитивними відхиленнями від закону Рауля вищий, ніж над ідеальним розчином ($p > p_{ид.}$), а

над розчином з негативними відхиленнями нижчий, ніж над ідеальним розчином ($p < p_{\text{ід.}}$).

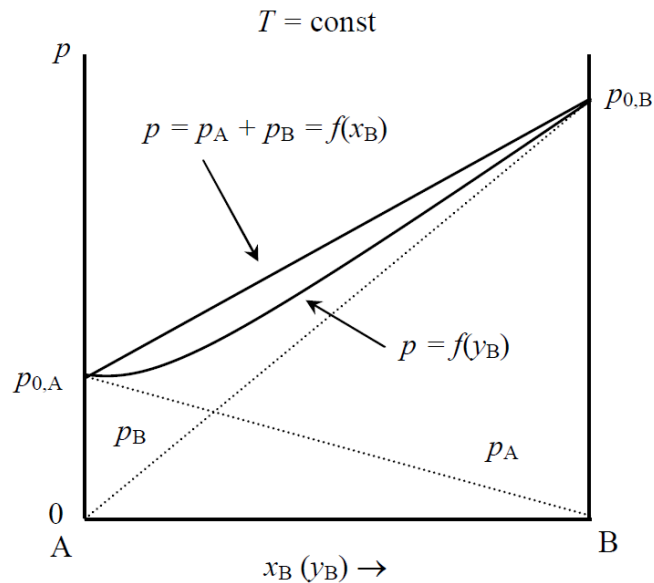


Рисунок 3.5 – Залежності $p_A = f(x_B)$, $p_B = f(x_B)$, $p = f(x_B)$, $p = f(y_B)$ для ідеальних розчинів за $T = \text{const}$

Для реальних розчинів на залежностях $p_A = f(x_B)$ та $p_B = f(x_B)$ можна виділити три ділянки (області). Розглянемо їх на прикладі розчину з позитивними відхиленнями від ідеальності (рис. 3.6).

Область I – розведений розчин компонента B у компоненті A. У цій області залежності $p_A = f(x_B)$ та $p_B = f(x_B)$ лінійні і для розчинника (компонент A) виконується закон Рауля: $p_A = x_A p_{0,A}$ (суцільна лінія збігається зі штриховою), а для розчиненої речовини (компонент B) – закон Генрі:

$$p_B = K_B x_B, \quad (3.54)$$

де K_B – константа Генрі для речовини, $K_B \neq p_{0,B}$.

Для розчинів із позитивними відхиленнями від закону Рауля $K_B > p_{0,B}$, з негативними – $K_B < p_{0,B}$.

Область II – область середніх (звичайних) концентрацій. У цій області залежності $p_A = f(x_B)$ та $p_B = f(x_B)$, як і $p = f(x_B)$ носять складний характер, і теоретично їх передбачити важко чи взагалі неможливо.

Область III – розбавлений розчин компонента A у компоненті B. У цій області, як і в області I, залежності $p_A = f(x_B)$ та $p_B = f(x_B)$ лінійні, причому в

даному випадку закон Рауля ($p_B = x_B p_{0,B}$) виконується для компонента (розчинник), а закон Генрі – для компонента А (розчинена речовина):

$$p_A = K_A x_A, \quad (3.55)$$

де K_A – константа Генрі для речовини А, $K_A \neq p_{0,A}$, $K_A > p_{0,A}$ (позитивні відхилення від закону Рауля).

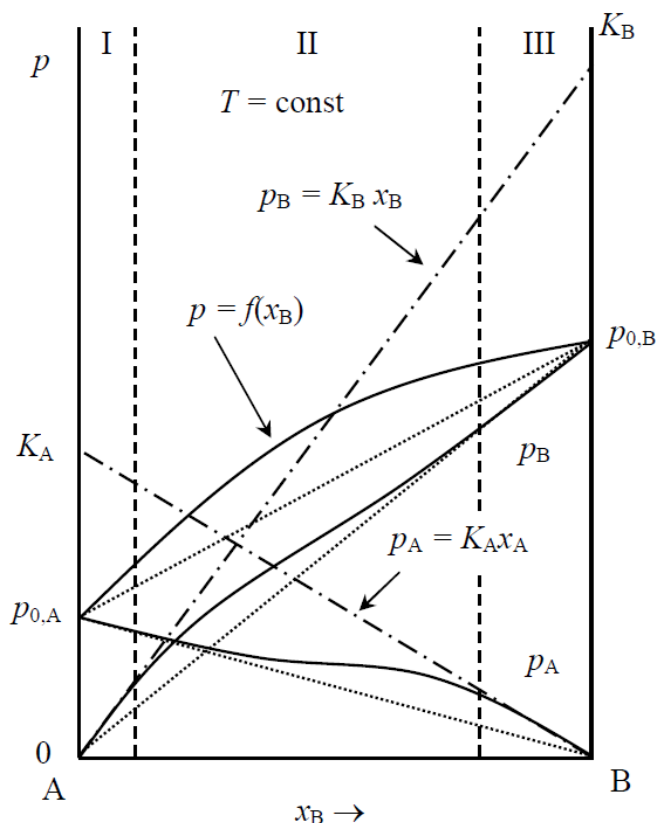


Рисунок 3.6 – Залежності $p_A = f(x_B)$, $p_B = f(x_B)$, $p = f(x_B)$ для реальних розчинів (жирні лінії) з позитивними відхиленнями від закону Рауля за $T = \text{const}$. Для порівняння показані аналогічні залежності для ідеальних розчинів (штрихові лінії)

Слід зазначити, що ширина областей I та III для реальних систем, як правило, не перевищує 1–2 мол. %, тому на діаграмах стану, побудованих у реальному масштабі, ці області не завжди помітні.

Таким чином, у гранично розведених розчинах для розчинника виконується закон Рауля, а для розчиненої речовини – закон Генрі.

Закон Генрі був встановлений досвідним шляхом на підставі аналізу даних про розчинність газів у рідинах і може бути сформульований наступним чином:

1) парціальний тиск насиченої пари розчиненої речовини над розчином пропорційний його молярній частці у розчині (при постійній температурі):

$$p_i = K_i x_i; \quad (3.56)$$

2) розчинність газу в рідині (за постійної температури) пропорційна парціальному тиску газу над розчином:

$$x_i = \frac{1}{K_i} p_i = \text{const} \cdot p_i. \quad (3.57)$$

3.9 Діаграми стану двокомпонентних систем типу «рідина – пара».

Правило важеля. Закони Коновалова

На рисунку 3.7 наведені типові діаграми стану двохкомпонентних систем типу «рідина – пара» для систем з необмеженою взаємною розчинністю компонентів один в одному у рідкому стані за $T = \text{const}$. Наведена на рисунку 3.7, *а* діаграма спостерігається у випадку, якщо компоненти А та В утворюють ідеальний розчин. Як було показано вище, за цього залежність тиску насиченої пари над розчином від складу розчину $p = f(x_B)$ лінійна. Практичними прикладами таких систем є розчини стереоізомерів, структурних ізомерів (орто-ксилол і пара-ксилол), деяких сусідів у гомологічних рядах (н-гексан та н-гептан, н-декан та н-ундекан). Класичним прикладом ідеальних розчинів є системи, що містять ізотопи (H_2O та D_2O , H_2^{16}O та H_2^{18}O). Необхідно, однак, відзначити, що для ізотопів легких елементів за низьких температур спостерігаються значні відхилення від ідеальності (закону Рауля). Так, закону Рауля не підпорядковуються рідкі розчини $\text{H}_2 - \text{D}_2$, $\text{H}_2 - \text{HD}$, $^3\text{He} - ^4\text{He}$ тощо.

Для розчинів з невеликими відхиленнями від ідеальності діаграми стану мають вигляд, наведений на рисунку 3.7, *б, в*. Якщо відхилення від ідеальності позитивні (рис. 3.7, *б*), то загальний тиск насиченої пари над реальним розчином більший, ніж над ідеальним $p > p_{\text{ід}}$. (залежність $p_{\text{ід}} = f(x_B)$ на рисунку 3.7, *б–д* показана штриховою лінією) та компоненти такого розчину переходять у пар легше, ніж компоненти ідеального розчину. Такі системи

утворені з речовин, молекули яких у розчині слабо взаємодіють між собою: бензол – толуол, вода – метанол, метанол – етанол, толуол – ацетон та ін.

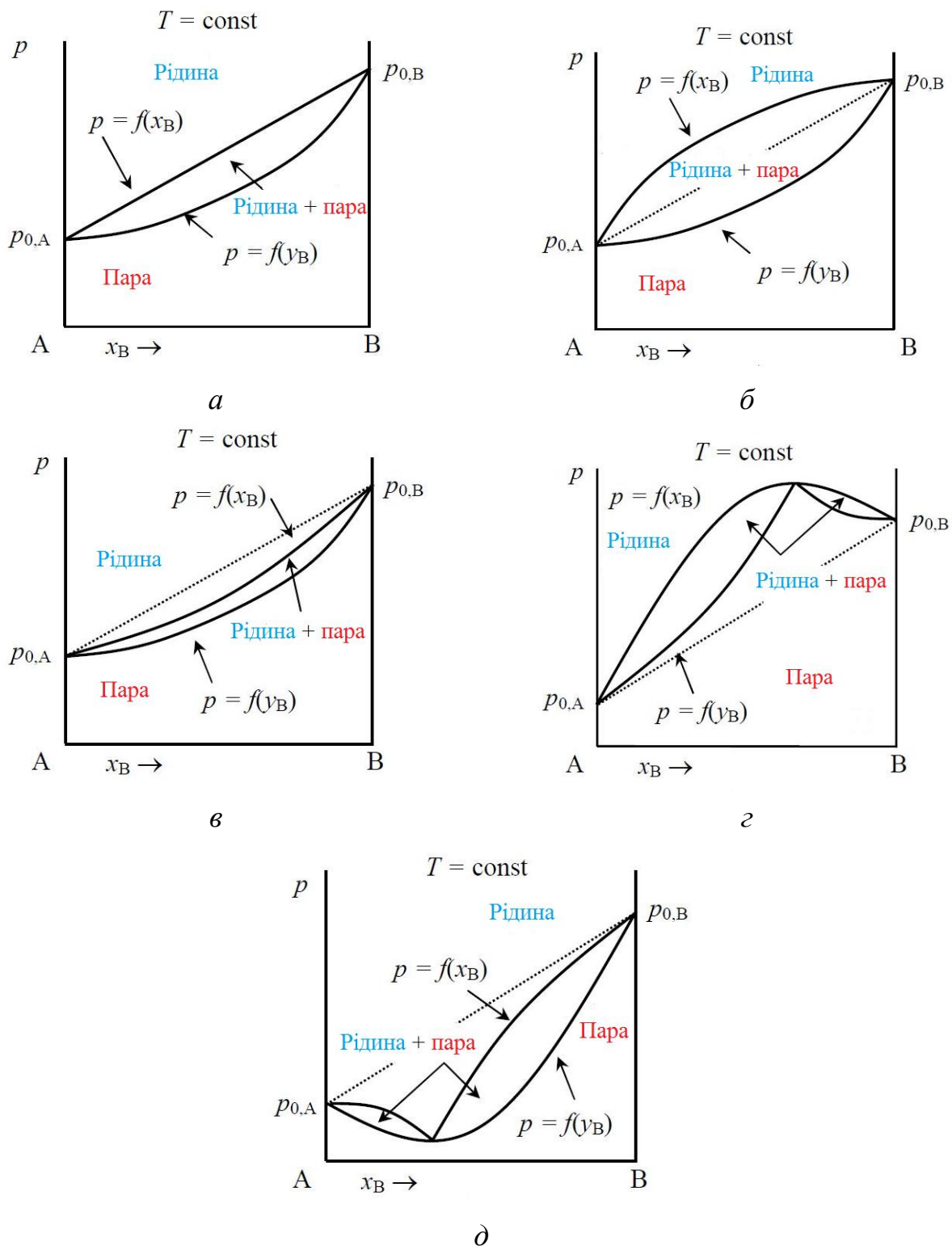


Рисунок 3.7 – Діаграми стану «рідина – пара» (за $T = \text{const}$) двокомпонентних систем з необмеженою взаємною розчинністю компонентів один у одному в рідкому стані з утворенням ідеальних (*a*) і реальних розчинів (*б–д*) з незначними (*б, в*) і значними (*г, д*) позитивними (*б, г*) і негативними (*в, д*) відхиленнями від ідеальності

Для систем з незначними негативними відхиленнями від ідеальності (закону Рауля) загальний тиск насиченої пари над реальним розчином менший, ніж над ідеальним розчином $p < p_{\text{ід}}$ (рис. 3.7, в), переведення компонентів такого розчину в пар вимагає більших витрат енергії, ніж переведення в пар компонентів ідеального розчину.

Чим більшим є відхилення реального розчину від ідеальності, тим більше відрізняється тиск насиченої пари над реальним розчином від тиску насиченої пари над ідеальним розчином і тим більшу кривизну має залежність $p = f(x_B)$ для реального розчину. У разі значних відхилень розчинів від ідеальності (закону Рауля) на залежності $p = f(x_B)$ з'являється екстремум: максимум (рис. 3.7, з) для розчинів з сильними позитивними та мінімум (рис. 3.7, д) для розчинів з сильними негативними відхиленнями від ідеальності (закону Рауля).

Як видно із рисунка 3.7, з, д, в точках екстремуму залежність $p = f(x_B)$ (лінія рідини) і $p = f(y_B)$ (лінія пари) співпадають. Прикладами систем з сильними позитивними відхиленнями від ідеальності (закону Рауля) є системи етанол – чотирихлористий вуглець, вода – етилацетат, вода – етанол, етанол – гептан та ін. Сильні негативні відхилення від ідеальності (закону Рауля) виявляють системи ацетон – хлороформ, нітратна кислота – вода, сульфатна кислота – вода та ін.

На практиці розділення рідких сумішей проводять за допомогою перегонки (переведення частини рідини у пару з наступною конденсацією цієї пари), яку здійснюють нагріванням рідкої суміші при постійному тиску. Враховуючи це, значний практичний інтерес становлять не тільки ізотермічні ($T = \text{const}$), а й ізобаричні ($p = \text{const}$) діаграми стану двокомпонентних систем типу «рідина – пара». На рисунку 3.8 показаний взаємозв'язок між такими діаграмами на прикладі систем з незначними і значними позитивними відхиленнями від ідеальності (закону Рауля). У наведеному прикладі більш летким є компонент, тиск насиченої пари якого вище ($p_0 > p_{0, A}$ за $T = \text{const}$), а температура кипіння нижча ($T_B < T_A$ за $p = \text{const}$), ніж у компонента А.

Верхній лінії на ізотермічній ($T = \text{const}$) діаграмі стану (рис. 3.8, а, в) відповідає нижня лінія на ізобаричній ($p = \text{const}$) діаграмі стану (рис. 3.8, б, г). Така лінія виражає залежність загального тиску насиченої пари над розчином від складу розчину за постійної температури $p = f(x_B)$ або залежність температури кипіння розчину від складу розчину при постійному тиску $T = f(x_B)$ і називається **лінією рідини**.

Нижній лінії на ізотермічній ($T = \text{const}$) діаграмі стану (рис. 3.8, а, в) відповідає верхня лінія на ізобаричній ($p = \text{const}$) діаграмі стану (рис. 3.8, б, г).

Така лінія виражає залежність загального тиску насиченої пари над розчином від складу пари за постійної температури $p = f(x_B)$ або залежність температури кипіння розчину від складу пари за постійного тиску $T = f(x_B)$ і називається **лінією пари**.

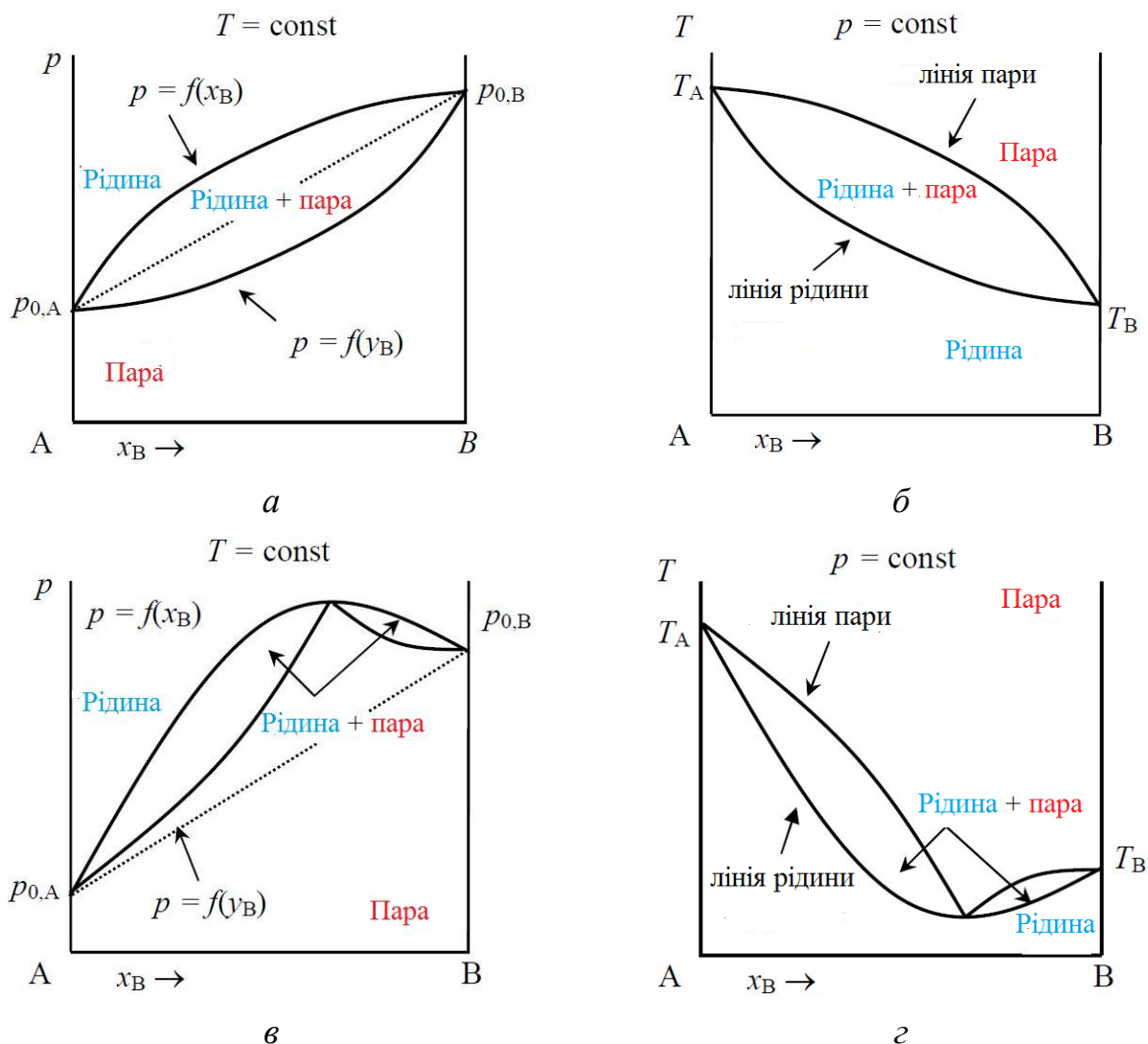


Рисунок 3.8 – Ізотермічні (а, в) та ізобаричні (б, г) діаграми стану «рідина – пара» двокомпонентних систем з необмеженою взаємною розчинністю компонентів один в одному в рідкому стані з незначними (а, б) та значними (в, г) позитивними відхиленнями від ідеальності (закону Рауля)

Мінімуму залежності $p = f(x_B)$ за $T = \text{const}$ (системи з сильними негативними відхиленнями від ідеальності) відповідає максимум залежності $T = f(x_B)$ за $p = \text{const}$, і навпаки, максимуму залежно від тиску насиченої пари над розчином $p = f(x_B)$ за $T = \text{const}$ (системи з сильними позитивними відхиленнями від ідеальності) відповідає мінімум на залежності $T = f(x_B)$ за $p = \text{const}$ (рис. 3.8, г). Точка екстремуму на залежностях $p = f(x_B)$ або $T = f(x_B)$

називається **азеотропною точкою (точкою азеотропа)**, а відповідні їй температуру та склад (при $p = \text{const}$) – **температурою та складом азеотропу** (азеотропним складом) відповідно. Враховуючи це, системи з сильними (значними) відхиленнями від ідеальності називають також **азеотропними системами** або **системами з азеотропною точкою** (загалом – точками).

Як видно із рисунку 3.8, область рідини, що лежить вище лінії рідини ($p = f(x_B)$) на ізотермічній ($T = \text{const}$) і нижче лінії рідини ($T = f(x_B)$) на ізобаричній ($p = \text{const}$) діаграмі стану відповідає випадку, коли стійкою фазою є рідка, тобто це область існування **рідкої гомогенної системи** (рідина). За зниженого тиску (або підвищеній температурі) стійкою фазою є пара, тому область пари, що лежить нижче лінії пари ($p = f(y_B)$) на ізотермічній ($T = \text{const}$) та вище лінії пари ($T = f(y_B)$) на ізобаричній ($p = \text{const}$) діаграмі стану – це область існування **пароподібної гомогенної системи** (пара).

Область на діаграмі, що лежить між лініями рідини та пара (обмежена цими лініями), є областю існування гетерогенних систем, що складаються з двох фаз – рідкого розчину і насиченої пари (рідина + пара).

Розглянемо детальніше ізобаричну ($p = \text{const}$) діаграму стану двокомпонентної системи типу «рідина – пара» з незначними позитивними відхиленнями від ідеальності (рис. 3.9). Візьмемо будь-яку точку, що лежить у гетерогенній (двофазній) області (рідина + пара), наприклад, точку c . Ця точка є фігуративною точкою системи, оскільки її положення на діаграмі визначає величину властивості системи (температури T_c) та склад системи загалом, який чисельно дорівнює x_B^c . Важливо відзначити, що фігуративна точка гетерогенної системи не виражає складу фаз, які знаходяться у рівновазі за даних умов.

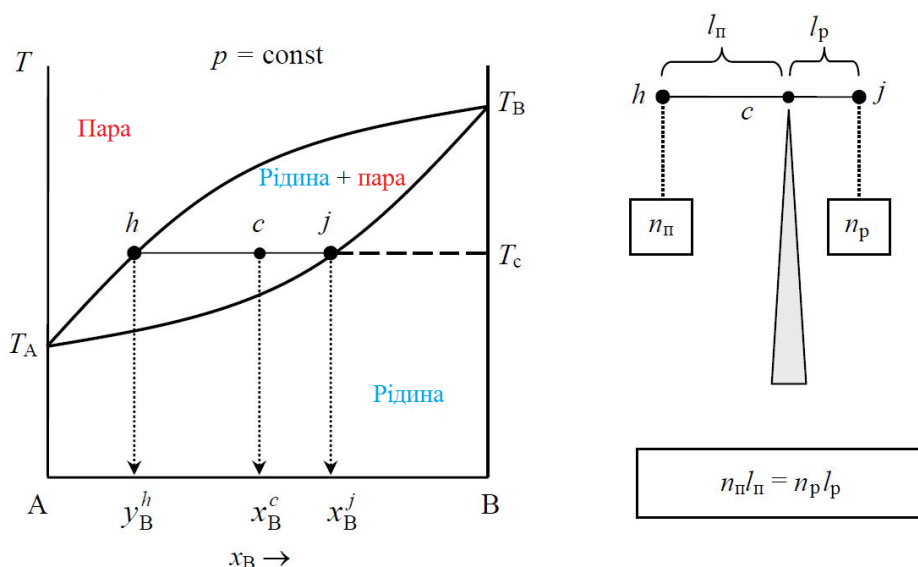


Рисунок 3.9 – Використання правила важеля

Для визначення складу рівноважних фаз гетерогенної системи через фігуративну точку c двокомпонентної системи $A - B$ необхідно провести відрізок hcj , паралельний осі складів, до його перетину з граничними фазовими лініями (лінією рідини і лінією пари). Цей відрізок називається **нодою** або **конодою**. Точки перетину ноди (коноди) з фазовими (граничними) лініями виражають склад фаз, що знаходяться в рівновазі у системі за цих умов, і називаються **фазовими точками**. Точка h лежить на лінії пари та виражає склад парової (газової) фази (y_B^h), а точка j – на лінії рідини і виражає склад рідкої фази (x_B^j). Точки h і j характеризують властивості (параметри стану) пари та рідини (температуру та склад) і називаються також **точками пари** та **рідини** відповідно.

Будь-яка точка, що лежить в областях існування гомогенних систем (рідина або пара), є одночасно і фігуративною, і фазовою точкою системи, оскільки для гомогенних систем поняття система та фаза збігаються (гомогенна система складається із однієї фази).

Враховуючи вищесказане, фізичний зміст ліній рідини і пари можна виразити іншим чином: не через параметри системи в цілому (T за $p = \text{const}$ або p при $T = \text{const}$), а через характеристики фаз, що знаходяться у рівновазі в гетерогенній системі. Справді, лінії рідини ($T = f(x_B)$ за $p = \text{const}$ та $p = f(x_B)$ за $T = \text{const}$) та пари ($T = f(y_B)$ за $p = \text{const}$ та $p = f(y_B)$ за $T = \text{const}$) виражають залежність складів що знаходяться в рівновазі рідини (x_A або x_B) і пари (y_A або y_B) від температури системи (за $p = \text{const}$) або тиску в системі (за $T = \text{const}$).

Для визначення кількостей (мас) фаз, що знаходяться в рівновазі (співіснують) у гетерогенній системі, застосовують правило важеля: **відношення кількостей (мас) двох фаз, що знаходяться в рівновазі, обернено пропорційне відношенню відстаней від відповідних фазових точок до фігуративної точки системи.**

Для гетерогенної системи, позначеної на діаграмі стану фігуративною точкою c (рис. 3.9), правило важеля можна записати так:

$$\frac{n_p}{n_{\text{п.}}} = \frac{l_{\text{п.}}}{l_p} = \frac{hc}{cj} \quad \text{або} \quad n_p \cdot l_p = n_{\text{п.}} \cdot l_{\text{п.}}. \quad (3.58)$$

Це рівняння аналогічне «рівнянню важеля» в механіці, де нода (конода) hcj ототожнюється з важелем, що має точку опори у фігуративній точці c (рис. 3.9). За цього маси фаз – це аналоги вантажів на кінцях важеля, а

відрізки hc та cj – плечі важеля: hc – плече пари ($l_{\text{п.}}$), а cj – плече рідини ($l_{\text{р.}}$). Для розрахунку мас (кількостей) кожної з фаз (рідини та пари) необхідно врахувати рівняння матеріального балансу (тобто кількість речовини у системі загалом n_0):

$$n_0 = n_{\text{р.}} + n_{\text{п.}} \quad (3.59)$$

Кількість речовини у системі задається умовами досліду, значення плечей важеля знаходять з діаграми стану, після чого шляхом спільного розв’язання системи рівнянь (3.58–3.59) визначають маси (кількості), що утворюють (складають) систему фаз.

Якщо склад системи виражений у молярних частках (молярних процентах), то кількості співіснуючих фаз зручно виражати у молях. Якщо ж на діаграмі стану склад виражений у масових частках (масових процентах), то кількості утворюючих систему фаз спочатку зручніше виражати в одиницях маси (кг, г і т. д.).

Знаючи координати фазових точок, тобто вміст кожного з компонентів у кожній з фаз ($x_{\text{А}}^{\text{ж}}, x_{\text{В}}^{\text{ж}}, y_{\text{А}}^{\text{г}}, y_{\text{В}}^{\text{г}}$), і маси (кількості) рідкої та парової фаз ($n_{\text{р.}}$ і $n_{\text{п.}}$), можна визначити і кількість кожного з компонентів у кожній фазі ($n_{\text{А, р.}}, n_{\text{В, р.}}, n_{\text{А, п.}}, n_{\text{В, п.}}$), тобто дати повний кількісний опис гетерогенної системи (3.60):

$$\begin{aligned} n_{\text{А, р.}} &= x_{\text{А}}^{\text{ж}} n_{\text{р.}}, \quad n_{\text{В, р.}} = x_{\text{В}}^{\text{ж}} n_{\text{р.}}; \\ n_{\text{А, п.}} &= y_{\text{А}}^{\text{г}} n_{\text{п.}}, \quad n_{\text{В, п.}} = y_{\text{В}}^{\text{г}} n_{\text{п.}}. \end{aligned} \quad (3.60)$$

За допомогою діаграм стану можна отримати важливу інформацію про реальні процеси, що протікають в системі при зміні тиску (за $T = \text{const}$) або температури (за $p = \text{const}$).

Розглянемо детально перетворення, що протікають під час ізобарічного нагрівання рідини (двокомпонентного розчину). Позначимо вихідний стан системи фігуративною точкою a (рис. 3.10). Вихідна система має склад $x_{\text{А}}^{\text{а}}$ (тут і далі для стислості склад системи і її фаз будемо виражати, вказуючи вміст у системі одного (будь-якого) компонента, оскільки $x_{\text{А}}^{\text{а}} = 1 - x_{\text{В}}^{\text{а}}$) і знаходиться за температури $T_{\text{а}}$. Оскільки точка a лежить у гомогенній області (області рідини), то фігуративна точка системи є одночасно і фазовою точкою рідини.

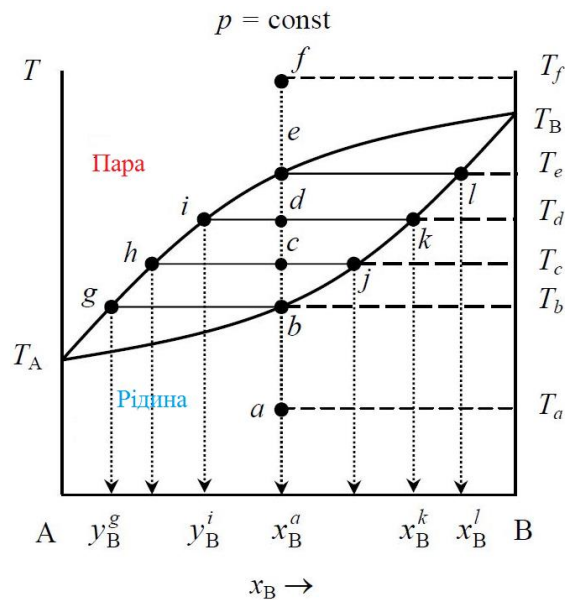


Рисунок 3.10 – Ізобарична діаграма стану двокомпонентної системи «рідина – пара» з необмеженою взаємною розчинністю компонентів один в одному

Ізобаричному нагріванню системи відповідає, очевидно, переміщення фігуративної точки вгору по пунктирній лінії af (рис. 3.10). У області температур $T < T_b$ система залишається гомогенною (однофазною). За $T = T_b$ фігуративна точка системи торкнеться нижньої кривої (лінії рідини), система при цьому стане гетерогенною: у ній з'явиться друга фаза – пара. Оскільки фазова точка рідини в даному випадку збігається з фігуративною точкою системи b , склад рідини збігається зі складом системи і дорівнює x_B^b . Для визначення складу парової фази проведемо ноду bg до її перетину з лінією пари. Фазовою точкою пари при $T = T_b$ є точка g , пар має склад y_B^g . Правило важеля для даної системи записується у вигляді: $m_p \cdot bb = m_r \cdot gb$ (оскільки плече рідини $bb \approx 0$), тому $m_p \approx 0$. Звідси випливає, що $m_p \ll m_r$, тобто за температури T_b парова фаза над розчином тільки починає зароджуватись (кількість утвореної за $T = T_b$ пари складу y_B^g безкінечно мала). Температуру T_b називають **температурою початку кипіння рідини (розчину)** або **температурою появи першої бульбашки пари над розчином**. При подальшому підвищенні температури до $T = T_c$ фігуративна точка гетерогенної системи переміститься у c , а далі у d . Склад рідкої фази буде змінюватися при цьому по кривій bjk , а парової фази – по кривій ghi (рис. 3.10). Так, за температури $T = T_d$ рідина матиме склад x_B^k , а пара – y_B^i .

Звернемо увагу на три закономірності: по-перше, пара над розчином збагачене порівняно з розчином більш летким компонентом А ($T_A < T_B$, $y_A^i > x_A^k$); по-друге, по мірі збільшення температури пара і рідина поступово збагачуються менше летким компонентом ($T_d > T_b$, $y_B^i > x_B^g$, $x_B^j > x_B^b$); по-третє, як видно із рисунку 3.10, по мірі збільшення температури плече рідини збільшується, а плече пари зменшується ($T_d > T_c$, $dk > cj$, $id < hc$), тобто за підвищення температури кількість рідини, яка складає рівноважну гетерогенну систему, зменшується, а кількість пари збільшується. Нарешті, за $T = T_e$ фігуративною точкою гетерогенної системи є точка e . Фазовою точкою пара є також точка e (склад пари – $y_B^e = x_B^a$), фазовою точкою рідини – точка l (склад рідини – x_B^l). Нодою є відрізок el . Плече важеля для рідкої фази – el , плече парової фази приблизно дорівнює 0, оскільки у даному випадку фазова точка пари збігається з фігуративною точкою гетерогенної системи e і кількість рідини у системі $m_p \approx 0$. Звідси випливає, що $m_{пл.} \gg m_p$, тобто за температури T_e рідина практично повністю перейшла у пару. Температуру T_e називають **температурою закінчення кипіння рідини (розчину)** або **температурою зникнення останньої краплі рідини**. Щоб прибрати останні сліди рідини, температуру необхідно підвищити на нескінченно малу величину, і тоді система повністю перейде у пару – стане гомогенною.

За подальшого підвищення температури, наприклад до $T = T_f$ і вище, система буде залишатися гомогенною (однофазною) та пароподібною.

Отже, за ізобаричного нагрівання рідкої суміші складу x_B^a від температури T_a до T_f фігуративна точка системи переміщується за лінією $abcdef$, фазова точка розчину (рідини) переміститься за лінією $abjkl$ (зміна складу розчину), а фазова точка пари – по лінії $ghief$ (зміна складу пари). За цього відбуваються наступні фазові перетворення: розчин (рідина) $\rightarrow$ розчин + насичена пара $\rightarrow$ пара.

За допомогою діаграми стану можна вирішити ще одну важливу проблему, пов'язану з **гомогенізацією гетерогенної системи**. Нехай існує гетерогенна система, що характеризується фігуративною точкою (рис. 3.10). Згідно з діаграмою складу (рис. 3.10), система має склад x_B^c , знаходиться при температурі T_c і складається з двох фаз (рідина + пара), склади яких – x_B^j (рідина) та y_B^h (пара). Нехай вся система складається з n моль речовини (з яких $n_B = n x_B^c$, $n_A = n(1 - x_B^c)$). Якими способами цю систему можна гомогенізувати, перевівши повністю, наприклад, у пару?

Вказану проблему можна вирішити трьома способами:

1) підвищити температуру (за $p = \text{const}$) згідно з діаграмою стану (рис. 3.10), щоб систему з точки c повністю перевести в пару, її необхідно нагріти до $T = T_e$ (а саме до температури, що на нескінченно малу величину перевищує T_e);

2) знизити тиск (за $T = \text{const}$): щоб дізнатися, до якої саме межі необхідно знизити тиск за $T = T_c$, щоб система з точки c повністю перейшла в пару, необхідно користуватися ізотермічною діаграмою стану;

3) змінити склад системи (за $p, T = \text{const}$), додавши до неї інший компонент: згідно з діаграмою стану (рис. 3.10), для повного переведу системи у точці c за $T = T_c$ до неї необхідно додавати компонент А, причому в такій кількості, щоб фігуративна точка системи перемістилася в точку h (точніше, у точку, віддалену на нескінченно малу величину ліворуч від точки h).

Позначимо потрібну кількість речовини А через x . Згідно (3.38):

$$x_B^c = \frac{n_B}{n}, \quad x_B^h = \frac{n_B}{n + x},$$

звідки

$$x = \frac{x_B^c - x_B^h}{x_B^h} n. \quad (3.61)$$

Аналогічним чином можуть бути розглянуті способи переведу системи з точки c повністю у рідину.

На завершення слід розглянути застосування правила фаз Гіббса до цієї діаграми (рис. 3.10). Оскільки система розглядається за сталості одного з параметрів ($p = \text{const}$), то правило фаз Гіббса в даному випадку матиме вигляд:

$$f = k - \Phi + 1. \quad (3.62)$$

Застосуємо (3.62) для розрахунку варіантності різних систем на діаграмі, наведеній на рисунку 3.10.

У точці a система є гомогенною ($\Phi = 1$) і двокомпонентною ($k = 2$), тому в даному випадку $f_a = 2 - 1 + 1 = 2$, тобто система біваріантна (диваріантна). Це означає, що для повного опису такої системи необхідно вказати два параметра: температуру та вміст будь-якого з компонентів (А або В) у розчині. Цей же результат можна інтерпретувати інакше: фігуративна точка a відповідає таким

системам, у яких довільно в деяких межах (у межах нижньої області (рідина) на діаграмі) можна змінювати температуру та концентрацію розчину, не викликаючи виникнення будь-якої нової фази. Аналогічним буде аналіз будь-якої фігуративної точки з області рідини (рідина) або пари (пара), у яких система однофазна.

Розглянемо фігуративну точку d . У цьому випадку система гетерогенна і складається з двох фаз: рідини та пари ($\Phi = 2$), тому в цьому разі $f_d = 2 - 2 + 1 = 1$, тобто аналізована система моноваріантна. Це означає, що для її опису достатньо точно задати лише один із трьох параметрів, що характеризують систему, щоб за діаграмою визначити значення двох інших. Наприклад, вказавши температуру T_d , ми однозначно визначаємо склади співіснуючих у системі за даної температури фаз: рідини та пари, яким на діаграмі відповідають фазові точки i (точка пари) та k (точка рідини). У даному випадку як незалежний параметр виступає температура T , а склади фаз розглядаються як залежні параметри: $y_B = f(T)$, $x_B = f(T)$. Оскільки $f_d = 1$, то довільно можна змінювати лише один з характеризуючих систему параметрів, зберігаючи при цьому число і природу утворюючих систему фаз. Так, наприклад, за зниження температури від T_d до T_c фігуративна точка системи переміститься від d до c , а система залишиться двофазною (рідина + пара), змінюються лише склади фаз відповідно до кривих ih і kj . Склад розчину за температури T_c виражатиметься фазовою точкою j , а пари – h . Таким самим буде розгляд застосування правила фаз Гіббса для будь-якої іншої точки гетерогенної області (рідина + пара), а також для точок, що лежать на лінії рідини або лінії пари, оскільки ці лінії входять у гетерогенну область.

На закінчення розглянемо фігуративну точку, що відповідає температурі кипіння чистого компонента, наприклад, T_A . У цьому у випадку $k = 1$ (один компонент), а $\Phi = 2$ (рідкий компонент А та його насичена пара), а $f = 1 - 2 + 1 = 0$. Система нонваріантна, що означає: температура кипіння чистої рідини за заданого тиску є постійною величиною, що залежить тільки від природи речовини, яка може бути змінена.

Розглядаючи двокомпонентну систему, діаграма стану якої зображена на рисунку 3.10 було вказано, що для таких систем насичена пара над розчином збагачена в порівнянні з розчином більш летким компонентом А ($T_A < T_B$, $p_{0,A} > p_{0,B}$, $y_A^i > x_A^k$) і що підвищення температури приводить до збільшення вмісту у парі та розчині менш летючого компонента ($T_B > T_A$ за $p = \text{const}$, $p_{0,B} < p_0$ за $T = \text{const}$). Крім того, у гетерогенній області для таких двокомпонентних систем завжди виконується нерівність $x_A \neq y_A$

(відмінність у складах рідини і пари, що знаходяться у рівновазі в гетерогенних системах). Ця властивість описаних систем ($x_A \neq y_A$) покладено основою **перегонки** – методу розділення рідких сумішей шляхом випаровування частини рідини (розчину) з подальшою конденсацією отриманої пари.

Зазначені вище закономірності не виконуються для систем з сильними (значними) відхиленнями від ідеальності (закону Рауля). Як приклад розглянемо ізотермічну ($T = \text{const}$) та ізобаричну ($p = \text{const}$) діаграми стану двокомпонентних систем типу «рідина – пара» з сильними позитивними відхиленнями від ідеальності (рис. 3.11). У цьому випадку більш летким є компонент В ($T_B < T_A$ за $p = \text{const}$, $p_{0,B} > p_{0,A}$ за $T = \text{const}$). Як видно, в області, багатій менш летким компонентом А (ліва частина діаграм), зазначені вище закономірності виконуються: $x_B \neq y_B$ та $y_B > x_B$ ($x_A > y_A$). Для складів у правій частині діаграм (склади, багаті на леткі компоненти В) $x_B \neq y_B$, співвідношення складів, що знаходяться в рівновазі в гетерогенній області рідини і пари, зворотнє: $x_B > y_B$ ($y_A > x_A$), у цьому випадку насичена пара над розчином збагачена не більш, а менш летким компонентом. У екстремальних точках (максимум залежності $p = f(x_B)$ за $T = \text{const}$ і мінімум залежності $T = f(x_B)$ за $p = \text{const}$), як видно з рисунку 3.11, склади рідини і насиченої пари у рівновазі збігаються.

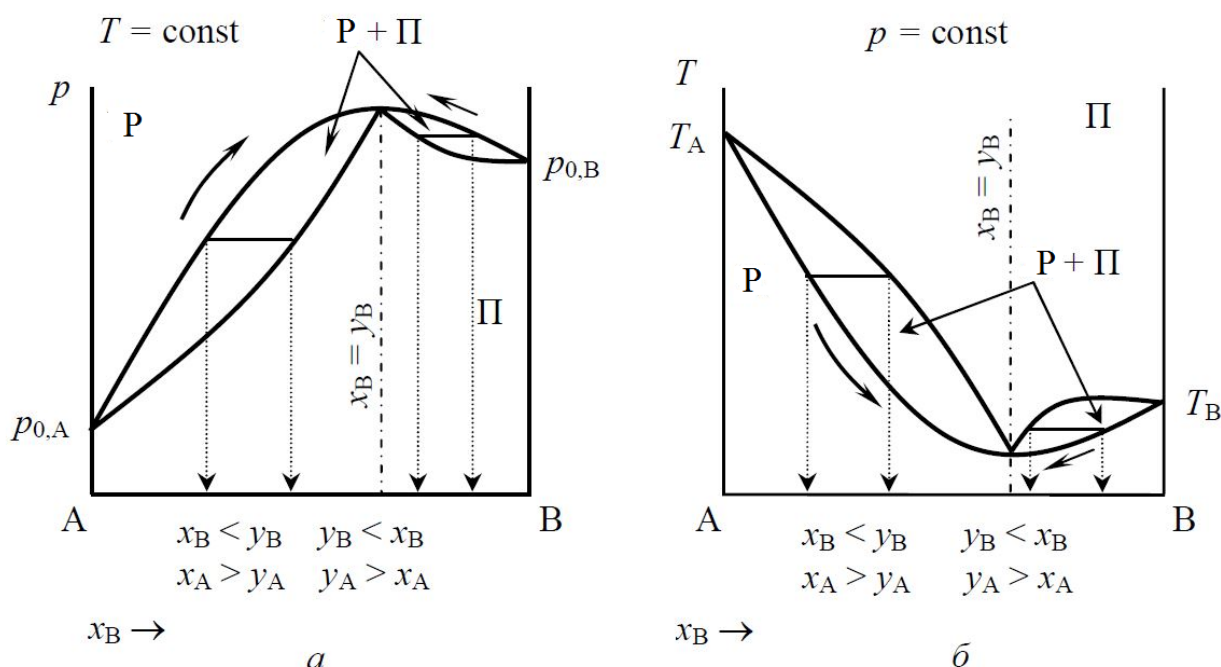


Рисунок 3.11 – Графічна ілюстрація законів Коновалова на ізотермічній (а) та ізобаричній (б) діаграмах стану «рідина – пара» двокомпонентної системи з позитивними відхиленнями від ідеальності (закону Рауля)

Загалом взаємозв'язок між складами насиченої пари і рідини (розчину), що знаходяться в рівновазі в гетерогенній системі, виражається за допомогою законів Коновалова. **Перший закон Коновалова:** насичена пара над рідким розчином збагачена порівняно з цим розчином тим компонентом, збільшення вмісту якого в розчині (додавання якого до розчину) приводить до підвищення загального тиску насиченої пари над розчином (за постійної температури) і зменшує температури кипіння розчину (за постійному тиску).

На прикладі діаграм, наведених на рисунку 3.11, легко впевнитись у загальному характері першого закону Коновалова. Справді, для складів у лівій частині діаграми в гетерогенній ділянці пар над розчином збагачений у порівнянні з розчином компонентом В ($y_B > x_B$), збільшення вмісту якого в розчині приводить до підвищення загального тиску насиченої пари над розчином (рис. 3.11, а) та зниження температури кипіння розчину (рис. 3.11, б) (показано стрілками). Для складів ж у правій частині діаграми в гетерогенній області насичена пара над розчином збагачена компонентом А ($y_A > x_A$), додавання якого до розчину приводить до зниження температури кипіння розчину (за $p = \text{const}$) або збільшення загального насиченого тиску пари над розчином (за $T = \text{const}$).

Для азеотропних точок на діаграмі стану справедливий **другий закон Коновалова:** у точках екстремуму (максимуму чи мінімуму) загального тиску насиченої пари над рідким розчином (за $T = \text{const}$) або температури кипіння розчину (за $p = \text{const}$) склади рідкої та парової фаз, що знаходяться в рівновазі, збігаються.

Математичний вираз 2-го закону Коновалова має вигляд:

$$x_B = y_B, \quad x_A = y_A \quad (3.63)$$

Оскільки 2-й закон Коновалова, по суті, є рівнянням зв'язку, накладеним на систему в азеотропній точці, число незалежних компонентів у цьому випадку відрізняється від числа речовин, що складають систему (компонентів). У даному випадку число компонентів дорівнює двом ($s = 2$, речовини А та В), число рівнянь зв'язку дорівнює одиниці ($r = 1$), звідки $k = s - r = 2 - 1 = 1$, і правило фаз Гіббса має вигляд $f = k - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$, тобто у азеотропній точці система **нонваріантна**. Таким чином, в азеотропній точці не можна змінити жоден з параметрів без зміни числа фаз у системі. Інакше кажучи, у азеотропній точці система поводить себе як однокомпонентна, тобто як чиста речовина, що кипить без розкладання.

Оскільки в азеотропній точці рівноважні склади насиченої пари та рідини однакові, такі суміші (які називають **азеотропними**) не можна розділити за допомогою перегонки (простої або фракційної).

3.10 Фізико-хімічні основи перегонки розчинів.

Проста перегонка. Фракційна перегонка

Відмінність у складах газоподібної та рідкої фаз, що знаходяться у рівновазі в двокомпонентних (загалом, у багатокомпонентних) системах ($x_i \neq y_i$), широко використовується в лабораторній і промисловій практиці для розділення рідких розчинів на рідкі компоненти та для очищення забруднених речовин методом перегонки. Розрізняють просту та фракційну перегонку. **Проста перегонка** полягає у безперервному нагріванні рідкого розчину з відведенням пари, що утворюється, і її наступною конденсацією. Рідину, отримана шляхом конденсації пари, що утворилася в ході перегонки, називають **конденсатом**, а частину вихідної рідини, що не перейшла в пару, – **кубовим залишком**. Таким чином, вихідну рідку суміш можна розділити на дві рідини, одна з яких буде збагачена компонентом А, а інша – компонентом В порівняно з вихідною рідиною. Проста перегонка більш менш ефективна за великої різниці в температурах кипіння, що утворюють систему компонентів А та В ($T_A \gg T_B$ або $T_A \ll T_B$), при очищенні рідини від невеликої кількості домішок і тоді, коли не потрібно мати високу чистоту отриманих продуктів.

Значно більш ефективним методом розділення речовин є **фракційна перегонка**, яка полягає в багаторазовому повторенні процесів випаровування та конденсації.

Розглянемо на конкретному прикладі, як здійснюється проста перегонка двокомпонентної системи. Нехай у нас є рідина складу x_B^a за температури T_a (рис. 3.12). Для того, щоб випарувати частину рідини, ми повинні нагріти систему до температури T , яка є проміжною між температурами початку та закінчення кипіння цієї рідини ($T_1 < T < T_2$). Нехай, наприклад, ми нагріємо систему до температури T_c ($T_1 < T_c < T_2$), при цьому фігуративна точка, що характеризує стан системи, переміститься з точки a до точки c . Провівши через точку c ноду $hcsj$, ми визначимо склади насиченої пари і рідини, що знаходяться в рівновазі у гетерогенній системі за температури T_c – відповідно x_B^j і y_B^h . Охолодивши і сконденсувавши пар складу y_B^h , ми отримаємо конденсат складу x_B^h . Рідина, що залишилася, складу x_B^j є кубовим залишком.

Таким чином після ряду операцій: 1) нагрівання рідини складу x_B^a до температури T_c за якої частина рідини перетворюється на пар; 2) відокремлення від системи при температурі T_c насиченої пари складу y_B^h ; 3) конденсації цієї пари з утворенням рідини складу x_B^h , ми здійснимо просту перегонку рідини при фіксованій температурі за схемою: $x_B^h \leftarrow x_B^a \rightarrow x_B^j$ ($T = T_c$).

Якщо у вихідній системі містилося n моль речовини (А і В), то, використавши правило важеля, ми легко визначимо, скільки речовини (А і В) буде міститися в конденсаті n_k і кубовому залишку n_3 :

$$n_k = \frac{cj}{hj} n, \quad n_3 = \frac{hc}{hj} n. \quad (3.64)$$

Як видно з діаграми стану, перегонку рідини складу x_B^a можна проводити за будь-якої температури T , що знаходиться в інтервалі температур між температурами початку і закінчення кипіння цієї рідини ($T_1 < T < T_2$) (рис. 3.12).

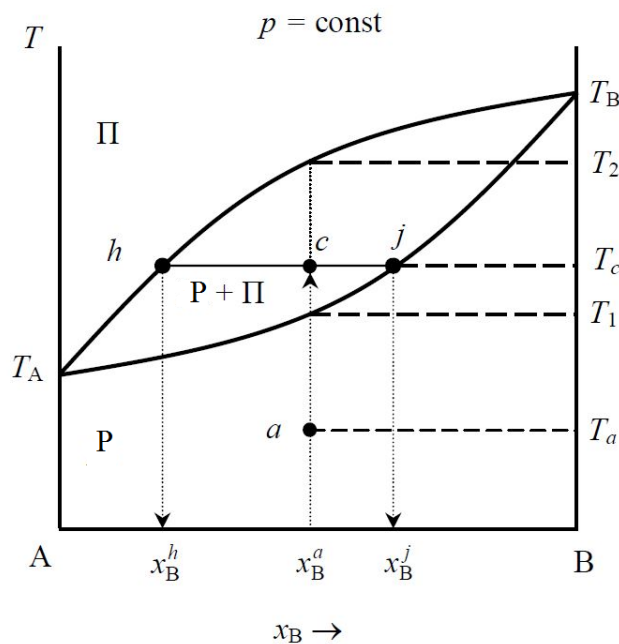


Рисунок 3.12 – Схематичне зображення перетворень, що відбуваються при простій перегонці двокомпонентної системи «рідина – пара» за фіксованої температури (закрита ємність)

Чим ближча температура перегонки T до температури початку кипіння рідини T_1 , тим сильніше конденсат відрізнятиметься за складом від вихідної рідини, і навпаки, чим ближче температура перегонки T до температури

закінчення кипіння рідини T_2 , тим сильніше відрізнятиметься за складом кубовий залишок від вихідної рідини. З іншого боку, відповідно до правила важеля, за $T \approx T_1$ кількість конденсату, а за $T \approx T_2$ кількість кубового залишку буде зникаюче малою. Іншими словами, за $T \approx T_2$ майже вся вихідна рідина перейде у конденсат, склад якого буде мало відрізнятися від x_B^a , а за $T \approx T_1$ майже вся рідина залишиться у вигляді кубового залишку, склад якого також буде близьким до x_B^a , тобто про практичне значення такої перегонки не може бути й мови.

Таким чином, за вибору температури простої перегонки необхідно знаходити розумний компроміс між відмінностями у складах конденсату, кубового залишку та вихідної рідини та співвідношенням кількостей конденсату і кубового залишку, утворених в результаті простої перегонки.

Проста перегонка полягає у безперервному нагріванні рідкого розчину з безперервним відбором (і наступною конденсацією) утвореної пари. У розібраному вище прикладі відбір пари проводився тільки за досягнення системою певної температури T_c ($T_1 < T_c < T_2$) (рис. 3.12), на практиці ж відбір пари та переведення її у конденсат проводиться у всьому інтервалі температур, в якому здійснюється проста перегонка.

Розглянемо, як здійснюється проста перегонка двокомпонентної системи практично. Нехай є рідина складу x_B^a за температури T_a (рис. 3.13). Для простої перегонки ми нагріємо цю рідину до температури T_d ($T_1 < T_d < T_2$). Фігуративна точка, що характеризує стан системи, переміститься з точки a до точки d . Перша бульбашка пари у цій системі утворюється за температури T_1 (температурі початку кипіння) і ця бульбашка пара буде мати склад y_B^g ; відповідно, перша крапля конденсату матиме склад x_B^g . За подальшого підвищення температури фазова точка пари, що знаходиться у рівновазі з рідиною, буде переміщатися по лінії ghi , а її склад буде змінюватися від y_B^g до y_B^i ; відповідно, склад крапель конденсату змінюватиметься від x_B^g до x_B^i (у інтервалі температур $T_1 - T_d$), а середній склад конденсату буде проміжним між x_B^g і $(x_B^i - x_B^h)$. Залишений після відділення конденсату від вихідної рідини кубовий залишок матиме склад x_B^k . Таким чином, ми здійснили на практиці просту перегонку рідини (в інтервалі температур) за схемою: $x_B^h \leftarrow x_B^a \rightarrow x_B^k$ ($T = T_1 - T_d$).

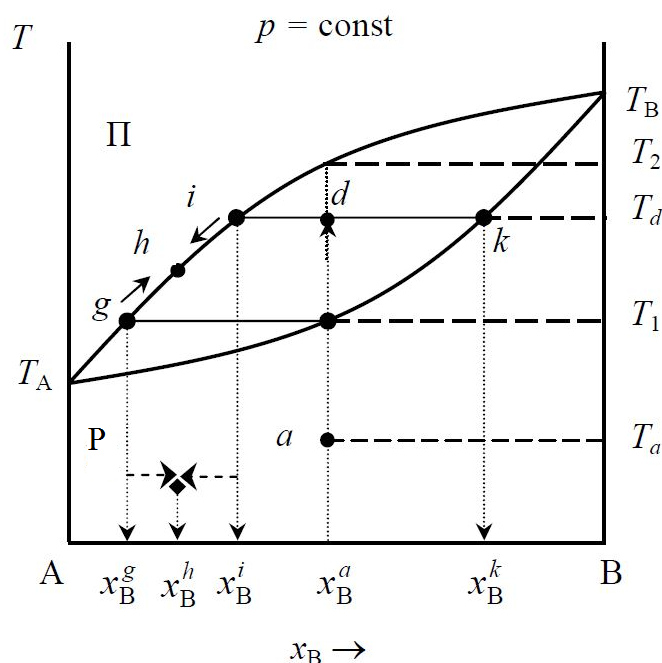


Рисунок 3.13 – Схематичне зображення перетворень, які відбуваються під час простої перегонки двокомпонентної системи «рідина – пара» у інтервалі температур (відкрита ємність)

Більш ефективним, ніж проста перегонка, способом розділення рідких розчинів є фракційна перегонка, яка полягає у багаторазовому повторенні процесів випаровування частини рідини з наступною конденсацією пари. Розглянемо фракційну перегонку, що здійснюється у три стадії (найпростіший приклад фракційної перегонки). Нехай вихідна рідина має склад x_B^a та температуру T_a (рис. 3.14). На першій стадії нагріємо цю рідину до температури T_b . Фігуративна точка, що характеризує стан системи, переміститься з точки a до точки b . Відповідно до розглянутого вище прикладу середній склад конденсату буде x_B^c . Кубовий залишок після першої стадії перегонки має склад x_B^d . На другій стадії перегонки конденсат, що утворився на першій стадії, нагріємо до температури T_e і фігуративна точка, що характеризує стан системи, переміститься до точки e .

Середній склад конденсату, що утворився на другій стадії перегонки буде x_B^g . Кубовий залишок після другої стадії перегонки має склад x_B^f , який дуже близький до складу вихідної рідини x_B^a . На третій стадії перегонки кубовий залишок складу x_B^d , що залишився після першої стадії перегонки, нагрівають до температури T_h , при цьому фігуративна точка системи переміститься до точки h . Середній склад конденсату, що утворився на третій

стадії перегонки, дорівнюватиме x_B^i , що дуже близьке до складу вихідної рідини x_B^a . Кубовий залишок після третьої стадії перегонки має склад x_B^j .

Необхідно зазначити, що температури, за яких здійснюється перегонка на другий та третій стадіях, спеціально вибираються таким чином, щоб одна з рідин (конденсат або кубовий залишок), яку отримують в ході цих стадій, була максимально близька за складом до вихідної рідини.

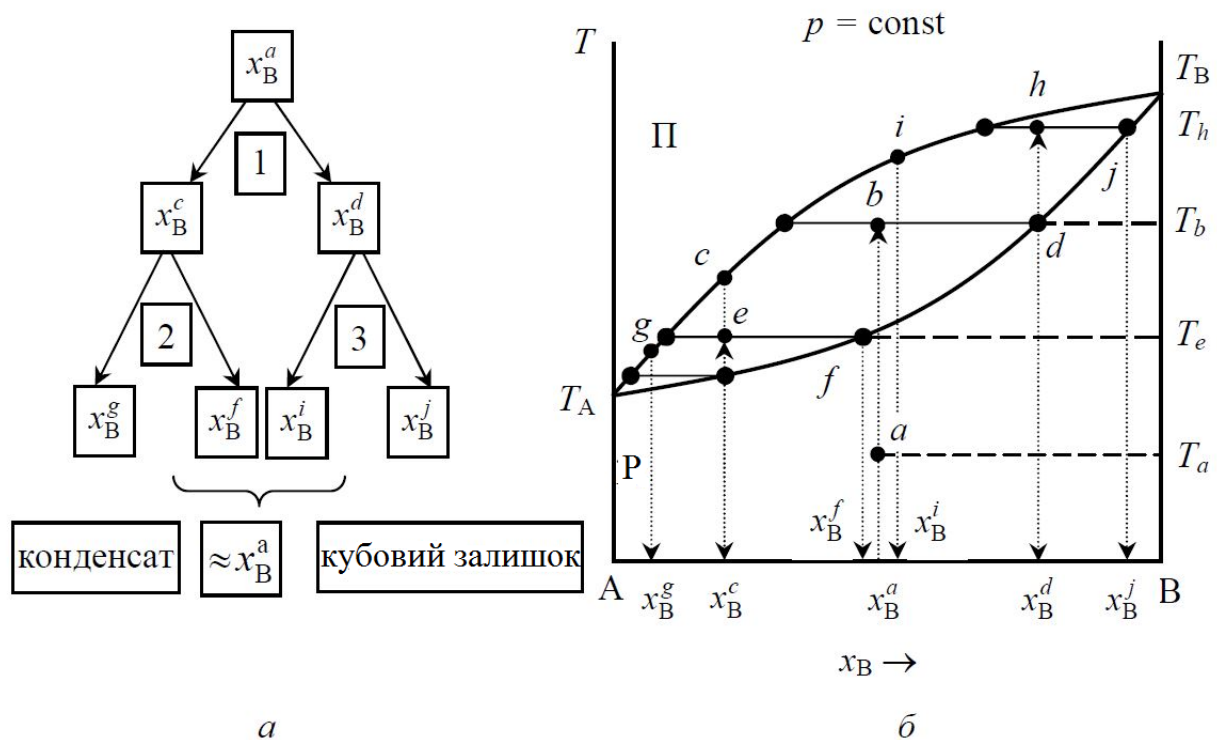


Рисунок 3.14 – Фракційна (тристадійна) перегонка двокомпонентної системи «рідина – пара»: а – схема процесу; б – представлення процесу на ізобаричній діаграмі стану «рідина – пара»

Таким чином, в результаті фракційної перегонки, яку проводять у три стадії, з вихідної рідини складу x_B^a можна одержати дві рідини, які сильно відрізняються за складом від вихідної (x_B^g і x_B^i) та близькі за складом до чистих компонентів А та В (рис. 3.14). Кубовий залишок складу x_B^f після другої стадії перегонки та конденсат складу x_B^i , отриманий на третій стадії перегонки, повертають на першу стадію перегонки і переганяють разом з вихідною рідиною складу x_B^a .

Перегонка систем із сильними відхиленнями від ідеальності (з азеотропною точкою) здійснюється таким же чином, але з невеликими відмінностями. Розглянемо, наприклад, ізобаричну діаграму стану

«рідина – пара» з мінімумом температури кипіння (з нижньою азеотропною точкою, з сильними негативними відхиленнями від ідеальності (закону Рауля)) (рис. 3.15).

Позначимо азеотропну точку літерою c . У цій точці, відповідно до другого закону Коновалова, $x_B^c = y_B^c$. Якщо вихідна рідина має склад x_B^a (точка a , рис. 3.15) такий, що $x_B^a < x_B^c$, то з неї шляхом перегонки (простої або фракційної) не можна одержати рідину, в якій вміст компонента В буде більший, ніж у рідині азеотропного складу (x_B^c). І навпаки, якщо вихідна рідина має склад x_B^b (точка b , рис. 3.15) такий, що $x_B^b > x_B^c$, то з неї шляхом перегонки (простої або фракційної) не можна отримати рідину, в якій вміст компонента В буде менша, ніж у рідині азеотропного складу (x_B^c).

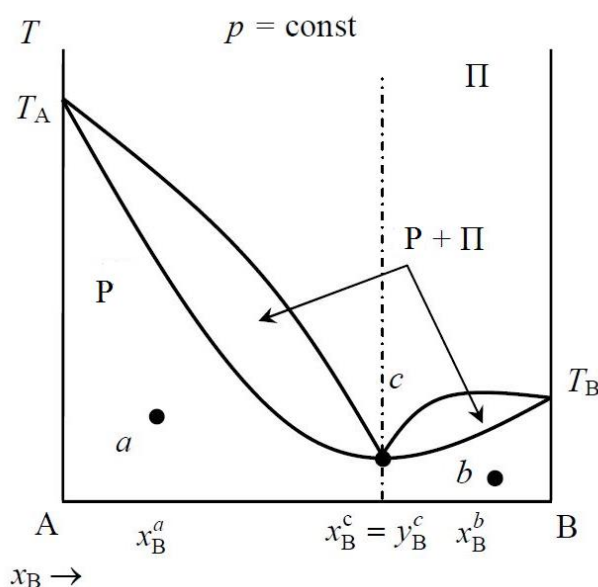


Рисунок 3.15 – Схематичне зображення перетворень, які відбуваються під час перегонки двокомпонентної системи «рідина – пара» з сильними відхиленнями від ідеальності (з азеотропною точкою)

На виробництві фракційну перегонку здійснюють автоматично і безперервно і називають **ректифікацією**, а апарати, в яких здійснюється ректифікація, – **ректифікаційними колонами**, які бувають періодичної або безперервної дії. Ректифікаційні колони можуть бути тарілчастими або насадочного типу.

Розглянемо схему та принцип дії тарілчастої ректифікаційної колони (рис. 3.16). У колоні ректифікації рідину, що підлягає поділу, доводять до кипіння в перегонному кубі (T_K). Пара, що утворюється під час кипіння,

збагачена більш летким компонентом (відповідно до 1-го закону Коновалова), піднімається на першу тарілку, проходячи під ковпачком. Оскільки температура на першій тарілці T_1 менша, чим температура у перегінному кубі ($T_1 < T_k$), то частина пари конденсується на ній з виділенням теплоти конденсації ($\Delta H_{\text{конд.}} < 0$). Ця теплота нагріває стікаючу по переливних трубках рідину з другої тарілки, розташованій вище, і накопичену на першій тарілці рідина, частина якої знову випаровується і надходить на наступну (другу) тарілку через ковпачок.

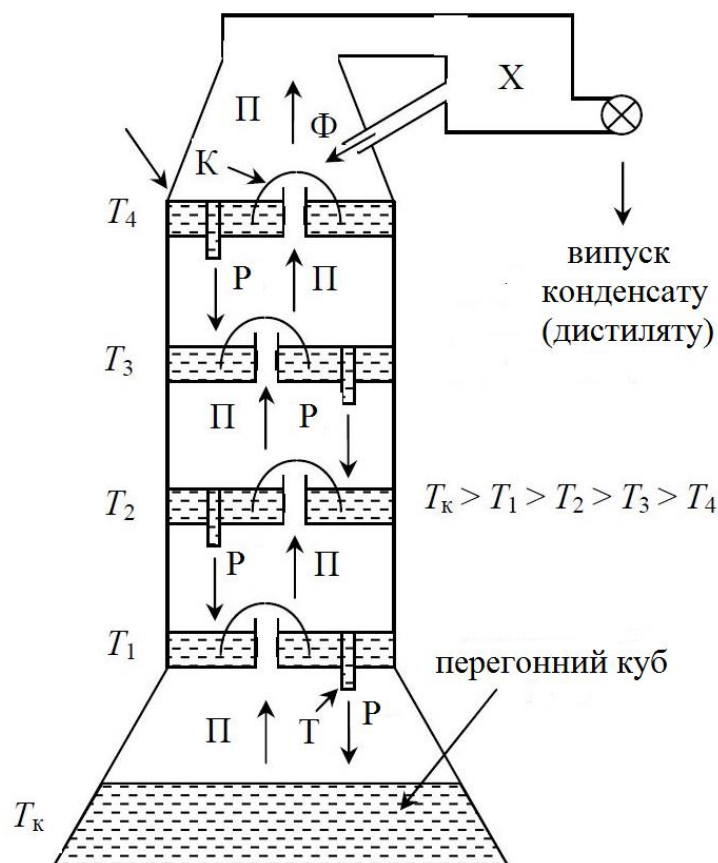


Рисунок 3.16 – Схема тарільчатої ректифікаційної колони з чотирма тарілками:

П – пара; Р – рідина; Ф – флегма; Т – переливна трубка; К – ковпачок;
Х – холодильник (конденсатор)

Висхідний потік пари, втрачаючи в результаті контакту з рідиною висококиплячий (важколетючий) компонент і насичуючись легкокиплячим (легколетючим) компонентом, збагачується цим легколетким компонентом. Рідина, що стікає вниз по переливних трубках, у міру накопичення її на тарілках поступово збагачується висококиплячим (важколетучим) компонентом. Так, від тарілки до тарілки, відбувається поступове збагачення пари легколетючим, а рідини – важколетючим компонентом. Пара, що утворюється на останній тарілці, надходить у холодильник (конденсатор), де

утворює **конденсат (дистилят)**. Конденсат частково стікає знову в колону (у вигляді флегми) на останню тарілку (для забезпечення нормального режиму її роботи), а частково відбирається. При використанні ректифікаційної колони з достатньою кількістю тарілок і при правильному режимі роботи пара, що виходить з колони у холодильник, є практично чистим легколетючим компонентом, а **кубова рідина**, що залишилася (**кубовий залишок**) – практично чистий менш леткий компонент. При необхідності одержання суміші певного складу пара (або рідина) відбирається на певній висоті колони (з певної тарілки).

Тарілчасті колони ректифікації розрізняють за кількістю та конструкцією тарілок, способу подачі та відбору рідини тощо.

Насадкові колони ректифікації заповнюють різного роду насадками (металевими або керамічними кільцями, спіралями та ін.), які забезпечують велику за величиною і постійно оновлювану стікаючою вниз рідиною з парами, що піднімаються вгору, поверхню зіткнення. У насадочних колонах склад рідини та пари змінюються безперервно за висотою колони.

Критерієм здатності колони до розділення рідкого розчину є так звана **ефективність колони**, яка визначається як кількість теоретичних тарілок (східців на діаграмі стану), необхідних для отримання з рідини складу x_i дистиляту (конденсату) складу y_i .

Ректифікацію широко застосовують як у промисловості, так і у лабораторній практиці. Вона дозволяє отримувати в чистому або, принаймні, у збагаченому стані складові частини вихідного розчину. Наприклад, нафта або кам'яновугільна смола є сумішами великої кількості різних цінних хімічних сполук, причому багато виділених у чистому вигляді компонентів цих сумішей є значно ціннішими продуктами, ніж самі нафту чи кам'яновугільна смола.

3.11 Діаграми стану двокомпонентних систем типу «рідина – рідина»

За змішування двох рідких речовин спостерігаються різні варіанти їх взаємної розчинності: від практично повної взаємної нерозчинності (наприклад, система «ртуть – вода») до необмеженої взаємної розчинності компонентів (наприклад, система «етанол – вода»). Проміжне положення займають системи з обмеженою взаємною розчинністю, коли суміш рідин А і В після тривалого перемішування (збовтування) розпадається на два шари: насичений розчин А в В і насичений розчин В в А. Однак і в цьому випадку є області температур та складів, коли А та В утворюють однорідну суміш.

Обмежена взаємна розчинність двох рідин одна в одній спостерігається в системах із значними відхиленнями від ідеальності. Розчинність таких рідин залежить від температури, причому в одних системах взаємна розчинність рідин зі зростанням температури збільшується (системи з **верхньою критичною температурою розчинення – ВКТР**), а в інших – зменшується (системи з **нижньою критичною температурою розчинення – НКТР**). Під критичною температурою розчинення розуміють ту температуру, при досягненні якої (при нагріванні (ВКТР) або охолодженні (НКТР)) склади двох рідких фаз, що знаходяться в рівновазі, стають однаковими, а суміш двох рідин стає однорідною.

Для графічного відображення залежності взаємної розчинності рідин від температури за постійного тиску будують діаграми стану в координатах $T - x$ (діаграми стану типу «рідина – рідина» або діаграми розчинності). Приклади таких діаграм для різних типів систем наведені на рисунку 3.17.

Діаграма розчинності двокомпонентної системи з ВКТР наведена на рисунку 3.17, *а*. На цій діаграмі крива bkc , яка називається **кривою розшарування**, ділить діаграму на дві області: гомогенну, що лежить над кривою розшарування, і гетерогенну, що знаходиться під кривою розшарування. Фігуративні точки над кривою розшарування відповідають однофазній біваріантній системі ($f = 2 - 1 + 1 = 2$).

Фігуративні точки під кривою розшарування (наприклад, точки *a* або *d*) зображують стан двофазної моноваріантної системи ($f = 2 - 2 + 1 = 1$). Для визначення складів рідких фаз, які знаходяться у рівновазі в гетерогенній системі, через фігуративну точку системи слід провести ноду, яка на даній діаграмі проходить паралельно осі складів. Так, система, характеризується фігуративною точкою *a* (і має склад x_B^a), за температури T_1 розпадається на дві рівноважні рідкі фази *b* і *c*, що мають склади x_B^b та x_B^c відповідно. Характерною особливістю систем, що розшаровуються, є те, що зі зміною складу системи (за рахунок додавання до неї будь-якого компонента) за даної постійної температури склади рівноважних фаз залишаються незмінними, а змінюється лише їх кількісне співвідношення (відповідно до правила важеля).

Зміна температури приводить до зміни складу рівноваги рідких фаз. Так, при підвищенні температури від T_1 до T_2 склад шару P_1 змінюється по лінії be (від x_B^b до x_B^e), а шару P_2 – по лінії cf (від x_B^c до x_B^f). За критичної температурт (ВКТР) рівноважні склади рідких фаз стають тотожними і система, позначена на діаграмі точкою *k*, є неваріантною ($f = (2 - 1) - 2 + 1 = 0$).

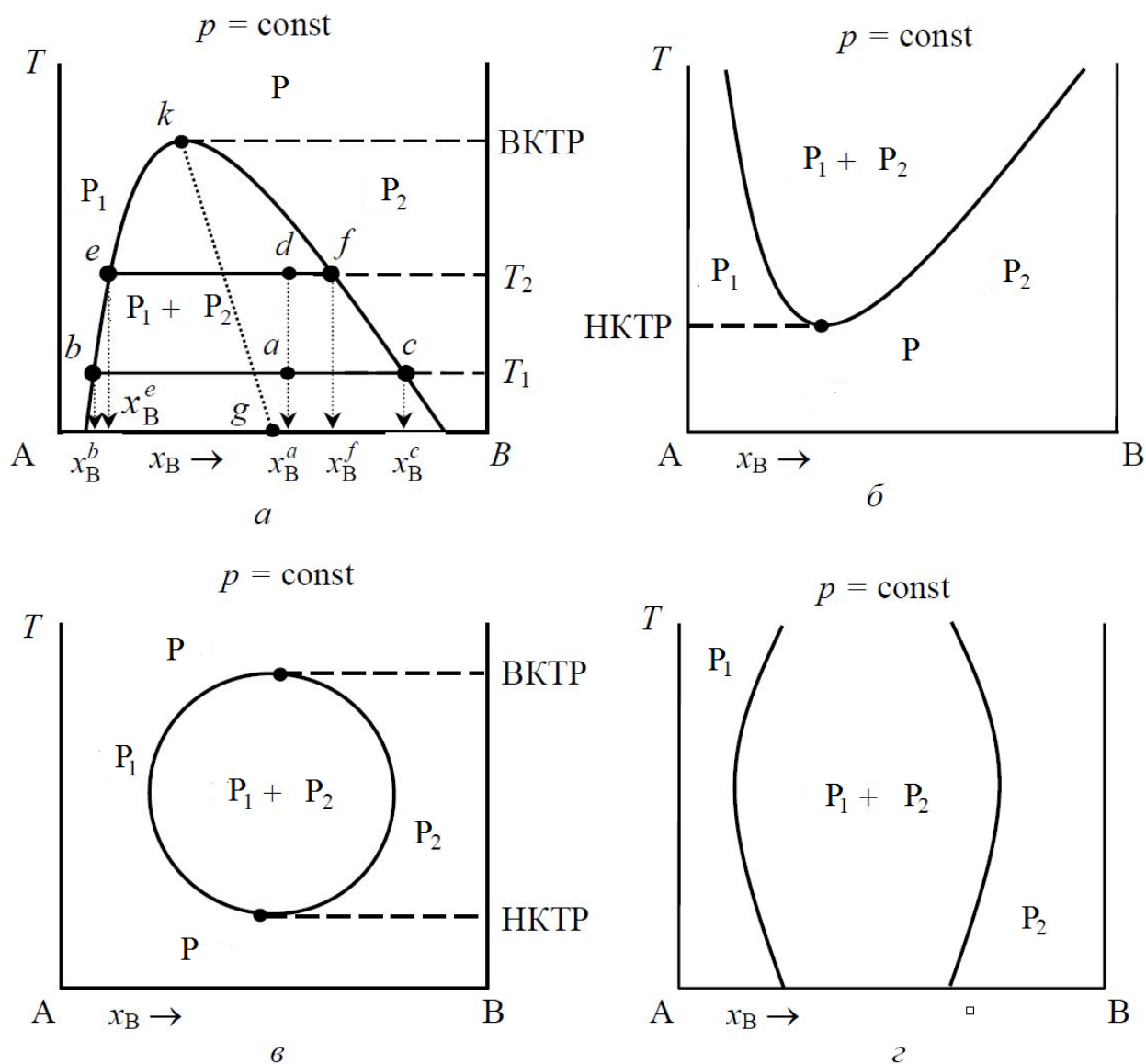


Рисунок 3.17 – Ізобаричні діаграми стану «рідина – рідина» двокомпонентних систем з верхньою (а), нижньою (б) критичною температурою розчинення, верхньою і нижньою (в) критичними температурами розчинення, а також систем, в яких критичні температури розчинення не досягаються (г)

Положення критичної точки k на діаграмі визначається за **правилом Алексєєва**: середини нод, що з'єднують фазові точки рівноважних рідких фаз за різних температур, лежать на прямій лінії, що закінчується в критичній точці (лінія gk на рис. 3.17, а).

Лінія gk проходить, як правило, не перпендикулярно до осі складів. До систем із верхньою критичною температурою розчинення відносяться системи «вода – анілін», «вода – фенол», «вода – нітробензол» та ін.

Діаграма розчинності для системи з нижньою критичною температурою розчинення наведена на рисунку 3.17, б. Прикладами таких систем є системи

«вода – γ -колоїдин», «вода – триетиламін», «вода – 2,4,6-триметилпіридин» та ін.

У ряді випадків взаємна розчинність рідин підвищується як при підвищенні, так і при зниженні температури (системи з ВКТР та НКТР). Прикладом такої системи (рис. 3.17, в) є система «вода – нікотин».

У деяких системах з розшаровуванням критичні температури розчинення не досягаються (рис. 3.17, г), так як при підвищенні температури одна з рідин перетворюється на пару, а при зниженні одна з рідин кристалізується. Прикладом такої системи є система «діетиловий ефір – вода».

Значення критичних температур розчинення та розчинність рідких компонентів один в одному сильно змінюються при додаванні до системи розчинних в одному або обох її компонентах речовин. Якщо домішка розчинна тільки в одній рідині, то розчинність компонентів системи, що розшаровується, одна в одній зменшується, а ВКТР зростає. ВКТР системи «фенол – вода» підвищиться на ≈ 30 К при розчиненні у ній 3 % KCl. Домішки можуть викликати розшаровування рідини на два шари. Пара етанол – вода, яка необмежено змішується, розпадається на два шари з майже безводного етанолу та водного розчину K_2CO_3 при насиченні спиртового розчину цією сіллю. Якщо домішка розчинна в обох шарах, то при її додаванні взаємна розчинність рідин збільшується, а ВКТР знижується, до зникнення. Так, при наявності достатньої кількості LiI анілін і вода необмежено змішуються за будь-яких температур.

3.12 Екстракція. Закон розподілу Нернста – Шилова

Як було показано вище, суміш двох нерозчинних або обмежено розчинних одна в одній рідин розділяється на два шари, які є у першому випадку чисті речовинами, а в другому – взаємно насиченими одна в одній рідинами, що мають різний склад. Якщо до такої системи додати третю речовину, розчинну в обох рідинах, то після досягнення рівноваги третій компонент розподілиться між двома шарами, утворюючи розчини різної концентрації (рис. 3.18).

Умови хімічної рівноваги в такій системі за $p, T = \text{const}$ відповідає однаковість хімічних потенціалів розчиненої речовини в обох рідких розчинах:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}, \quad (3.65)$$

де верхній символ позначає фазу, а нижній – розчинену речовину.

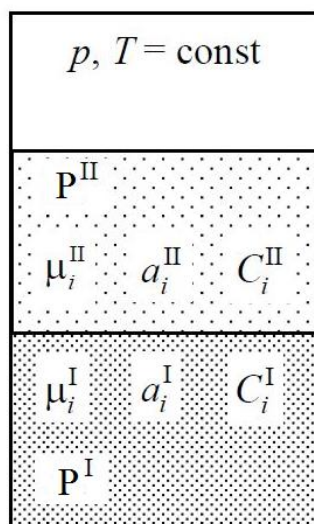


Рисунок 3.18 – Екстракційна рівновага між двома рідкими розчинами

Хімічний потенціал компонента розчину μ_i пов'язаний з активністю цього компонента в розчині співвідношенням:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (3.66)$$

де μ_i^0 – стандартний хімічний потенціал i -го компонента розчину;

a_i – активність i -го компонента в розчині.

Підставляючи (3.66) у (3.65), отримаємо рівняння:

$$\mu_i^{0(I)} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{0(II)} + RT \ln a_i^{II}, \quad (3.67)$$

і перетворимо його на співвідношення:

$$K_i^* = \frac{a_i^{II}}{a_i^I} = \exp\left(\frac{\mu_i^{0(II)} - \mu_i^{0(I)}}{RT}\right) = e^{\frac{-\Delta G_T^0}{RT}}, \quad (3.68)$$

де K_i^* – термодинамічна константа розподілу i -го компонента між фазами I та II.

Співвідношення (3.68) виражає **закон розподілу Нернста – Шилова**. Враховуючи що:

$$a_i = c_i f_i, \quad (3.69)$$

де f_i – коефіцієнт активності i -го компонента, запишемо рівняння (3.68) у вигляді:

$$K_i^* = \frac{a_i^{\text{II}}}{a_i^{\text{I}}} = \frac{c_i^{\text{II}} f_i^{\text{II}}}{c_i^{\text{I}} f_i^{\text{I}}} = K_{c,i} \frac{f_i^{\text{II}}}{f_i^{\text{I}}}, \quad (3.70)$$

де $K_{c,i} = \frac{c_i^{\text{II}}}{c_i^{\text{I}}}$ – коефіцієнт розподілу i -го компонента між фазами II та I;

$c_i^{\text{I}}, c_i^{\text{II}}$ – рівноважні концентрації i -го компонента у фазах II і I;

$f_i^{\text{I}}, f_i^{\text{II}}$ – коефіцієнти активності i -го компонента у фазах II та I.

Якщо фази (I) і (II) є гранично розведеними розчинами, то $f_i \rightarrow 1$ і $a_i \rightarrow c_i$. Звідси отримуємо, що відношення рівноважних концентрацій речовини, розчиненої у двох фазах, є величина постійна:

$$K_i^* \approx K_{c,i} = \frac{c_i^{\text{II}}}{c_i^{\text{I}}} = (K_{c,i} \rightarrow K_i^*). \quad (3.71)$$

У таких розчинах коефіцієнти розподілу практично не залежать від концентрації, а значення K_i^* та $K_{c,i}$ майже збігаються та залежать тільки від температури, природи розчиненої i -ї речовини і природи рідин, що не змішуються.

Якщо у двофазну рівноважну систему ввести декілька речовин, то кожна з них розподіляється відповідно до свого коефіцієнта розподілу за даної температури. Слід відзначити, що закон розподілу Нернста – Шилова у формі рівняння (3.71) застосовується тільки у разі гранично розведених розчинів і тоді, коли речовина не визиває помітної зміни взаємної розчинності рідких фаз.

Якщо речовина, яка розподіляється між двома рідкими фазами, дисоціює або утворює асоціати молекул в одній або обох фазах, то співвідношення (3.71) змінюється. Якщо, наприклад, i -й компонент CH_3COOH у фазі I дисоціює на іони, а у фазі II знаходиться у вигляді асоціату $(\text{CH}_3\text{COOH})_n$, то закон розподілу набуває вигляду:

$$K_i = \frac{\sqrt[n]{c_i^{\text{II}}}}{c_i^{\text{I}}(1-\alpha)}, \quad (3.72)$$

де α – ступінь дисоціації CH_3COOH у фазі I;

n – ступінь асоціації, тобто число молекул цієї речовини, що об'єдналися у комплекс у фазі II, тобто $n = \frac{M_2}{M_1}$, де M_2 та M_1 – молярні маси молекулярних форм CH_3COOH , що існують у фазах II та I відповідно.

Рівняння (3.72) є найбільш загальним аналітичним виразом закону розподілу Нернста – Шилова для гранично розведених розчинів. З нього, як окремий випадок, можна отримати інші аналітичні форми. Так, якщо CH_3COOH ні в одній з фаз не дисоціює і не асоціює та отже, $\alpha = 0$ і $n = 1$, то рівність (3.72) набуває вигляду:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{II}}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{I}}} . \quad (3.73)$$

Якщо речовина CH_3COOH у фазі I не дисоціює і не асоціює, а у фазі II асоціює, тобто $\alpha = 0$, а $n > 1$, то:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{\sqrt[n]{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{II}}}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{I}}} . \quad (3.74)$$

За допомогою закону розподілу Нернста – Шилова за експериментально знайденим значенням коефіцієнта розподілу даної речовини можна визначити ступінь її дисоціації або асоціації в даному розчиннику. Закон розподілу Нернста – Шилова лежить в основі широко використовуваного на практиці процесу екстракції.

Екстракцією називають процес вилучення розчиненої речовини з розчину за допомогою другого розчинника (екстрагента), що практично не змішується з першим. Екстрагент разом з вилученою речовиною називають **екстрактом**, а вихідний розчин, очищений (в тій чи іншій мірі) від розчиненої у ньому речовини – **рафінатом**.

Часто одним розчинником є вода, іншим – той чи інший органічний розчинник. Як впливає із закону розподілу Нернста – Шилова, екстракція протікає тим ефективніше, чим більше коефіцієнт розподілу $K_{c,i}$ відрізняється від одиниці на користь другого розчинника (екстрагенту). Так, багато органічних речовин, коефіцієнт розподілу яких між органічними розчинниками

та водою набагато більший одиниці, легко і практично повністю видаляються з водних розчинів діетиловим ефіром та іншими органічними розчинниками.

Розглянемо кількісний опис процесу екстракції. Нехай в деякому об'ємі V_0 (л) вихідного розчину (фаза I) розчинено m (кг) речовини, що підлягає вилученню. Якщо після екстрагування органічним розчинником об'ємом V (л) (фаза II) у водному розчині залишиться m_1 (кг) речовини, то при встановленні рівноваги в органічний розчинник перейде $(m - m_1)$ кг речовини. Тоді коефіцієнт розподілу:

$$K_{c,i} = \frac{c^{\text{II}}}{c^{\text{I}}} = \frac{(m - m_1) / V}{m_1 / V_0}, \quad (3.75)$$

звідки:

$$m_1 = m \frac{V_0}{V_0 + K_{c,i} V}, \quad (3.76)$$

Після другого екстрагування таким же об'ємом V екстрагента у водному розчині залишиться m_2 (кг) невилученої речовини, а у екстрагент перейде $(m_1 - m_2)$ (кг) цієї речовини. Тоді за рівноваги:

$$K_{c,i} = \frac{c^{\text{II}}}{c^{\text{I}}} = \frac{(m_1 - m_2) / V}{m_2 / V_0};$$

$$m_2 = m_1 \frac{V_0}{V_0 + K_{c,i} V} = m \left(\frac{V_0}{V_0 + K_{c,i} V} \right)^2.$$

Після n -го екстрагування у водному розчині залишиться m_n (кг) речовини:

$$m_n = m \left(\frac{V_0}{V_0 + K_{c,i} V} \right)^n. \quad (3.77)$$

Оскільки $\frac{V_0}{V_0 + K_{c,i}V} < 1$, то зі співвідношення (3.77) випливає, що чим

більше n , тобто чим більше число стадій екстрагування, то тим меншим буде m_n . Таким чином, зі збільшенням n розчинена речовина екстрагується повніше.

Якщо екстрагування розчиненої речовини проводити за тих же умов тим же сумарним ($nV = V^*$) об'ємом екстрагента, але одноразово, то в результаті одноразової екстракції у вихідному (водному) розчині залишиться m^* (кг) розчиненої речовини:

$$m^* = m \frac{V_0}{V_0 + K_{c,i}V^*} = m \frac{V_0}{V_0 + K_{c,i}nV}. \quad (3.78)$$

Легко показати, що $\left(\frac{V_0}{V_0 + K_{c,i}V} \right)^n < \frac{V_0}{V_0 + K_{c,i}nV}$, і, таким чином, за

використання одного і того ж об'єму екстрагента V вилучення ефективніше проводити порційним (дробним) додаванням екстрагента.

Загальна кількість речовини, вилученої за n -кратному екстрагуванні з водного розчину, дорівнює:

$$m - m_n = m \left[1 - \left(\frac{V_0}{V_0 + K_{c,i}V} \right)^n \right]. \quad (3.79)$$

З рівнянь (3.78) і (3.79) випливає, що цією кількістю розчинника можна значно повніше вилучити розчинену речовину з іншого розчинника, якщо проводити екстракцію не відразу всім об'ємом V^* (л) цього розчинника (екстрагенту), а послідовно кількома порціями $V = \frac{V^*}{n}$ (л), причому збільшення числа послідовних стадій вилучення або екстракцій n збільшує повноту вилучення при тій же кількості взятого екстрагенту V .

Метод екстракції дуже широко використовується в хімічній та фармацевтичній промисловості, в металургії кольорових та рідкісних металів, а також у аналітичній хімії.

3.13 Діаграми стану двокомпонентних систем типу «тверде тіло – рідина» (діаграми плавкості)

Для опису рівноваг типу «тверде тіло – рідина» використовуються ті ж принципи, закономірності та правила, які застосовуються при описі фазових рівноваг типу «рідина – пара» та «рідина – рідина». Принципова відмінність діаграм плавкості від діаграм кипіння полягає у різній природі фаз, що знаходяться в рівновазі в цих випадках, що приводить до появи на діаграмах плавкості нових залежностей, які відсутні на діаграмах кипіння та діаграмах розчинності, а також до деяких змін у термінології.

Нижче будуть схематично розглянуті основні типи ізобаричних діаграм стану типу «рідина (розплав) – тверде тіло» (діаграм плавкості). Діаграми плавкості реальних систем мають такий же вигляд або можуть бути представлені у вигляді комбінації основних діаграм плавкості, які розглянуті нижче.

Діаграму стану рівноваги системи, що складається з рідкої та кристалічної (твердої) фаз, можна отримати методами термічного аналізу, експериментально вивчаючи зміну температури системи у часу при її повільному охолодженні. Такі графічні залежності називаються **кривими охолодження**, використовуючи які будують діаграми плавкості, які описують залежності температур плавлення сумішей від їх складу (рис. 3.19).

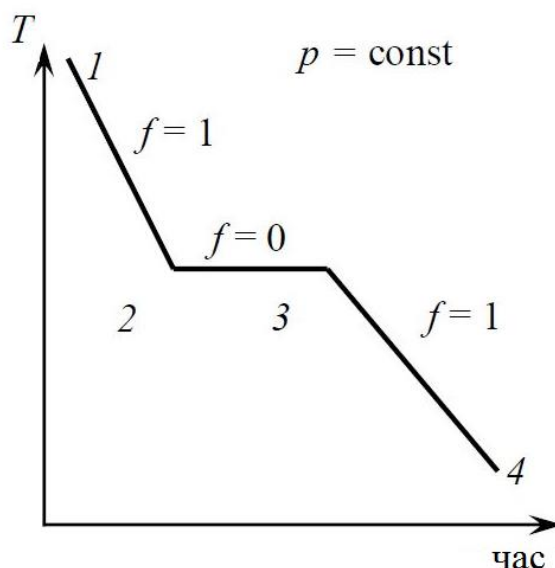


Рисунок 3.19 – Крива охолодження чистої розплавленої речовини

Як приклад розглянемо криву охолодження чистої речовини (рис. 3.19). На ділянці 1–2 відбувається охолодження рідини, тут система однокомпонентна

та однофазна. Застосовуючи до її опису правило фаз Гіббса, отримаємо (зважаючи на те, що $p = \text{const}$) $f_{1-2} = k - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$, тобто система моноваріантна. На ділянці 2–3 відбувається кристалізація (затвердіння) рідини (нагадаємо, що кристалізація – екзотермічний процес: $\Delta H_{\text{крис.}} < 0$), температура при цьому залишається постійною: система в даному випадку двофазна (рідина та кристали) і нонваріантна: $f_{2-3} = 1 - 2 + 1 = 0$. Ділянка 3–4 відповідає охолодженню твердої (кристалічної) фази. Тут, як і на ділянці 1–2, система однофазна (але ця фаза – кристали) та моноваріантна: $f_{3-4} = 1 - 1 + 1 = 1$.

Характер кривих охолодження двокомпонентних систем або систем з більшою кількістю компонентів може бути іншим і залежить від властивостей компонентів системи. На кривих охолодження можуть спостерігатися перегини (точки уповільнення охолодження) та площадки (точки зупинки охолодження).

Діаграма плавкості двокомпонентної системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів у твердому та рідкому станах. Такі системи утворюють речовини, які мають однаковий тип і близькі параметри кристалічної решітки: мідь та нікель (Cu – Ni), золото та срібло (Au – Ag), хлорид натрію та хлорид срібла (NaCl – AgCl) та ін.

Типова діаграма стану для такої системи (яку ще називають ізоморфною сумішшю) наведена на рисунку 3.20.

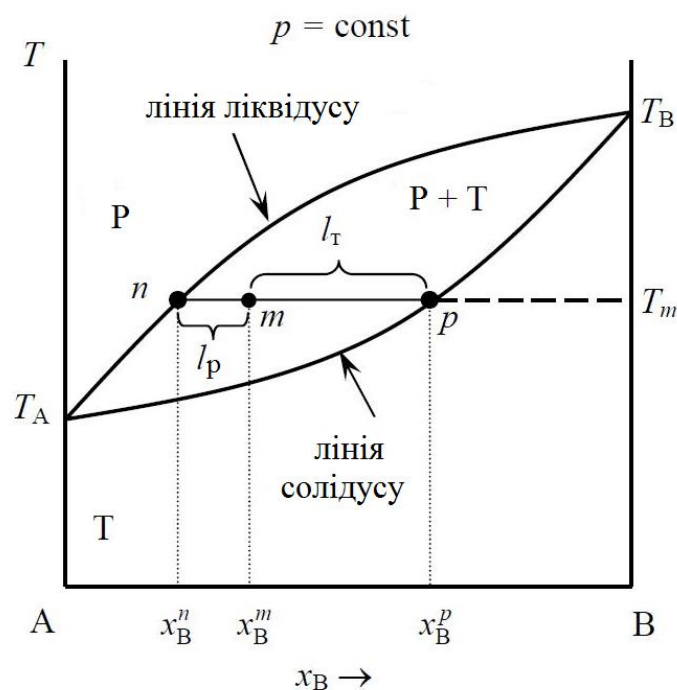


Рисунок 3.20 – Діаграма плавкості двокомпонентної системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів у твердому та рідкому стані за $p = \text{const}$

Верхня лінія на діаграмі називається **лінією ліквідусу** або **ліквідус**, вона виражає залежність температури початку кристалізації (затвердіння) від складу розплаву. Нижня лінія – **лінія солідуса** або **солідус**, вона виражає залежність температури закінчення кристалізації від складу розплаву. Вище лінії ліквідусу система знаходиться в рідкому, а нижче лінії солідуса – у твердому стані. У області між лініями ліквідусу і солідуса система гетерогенна і складається у випадку діаграми, зображеної на рисунку 3.20, з двох фаз – твердого тіла та рідини (Т + Р). Тверде тіло в даному випадку є твердим розчином заміщення або ізоморфною сумішшю речовин А та В у твердому стані. Як видно з рисунку 3.20, температури початку та закінчення кристалізації залежать від складу розплаву, при цьому склад випадаючих кристалів не збігається зі складом рідини ($x_B^n \neq x_B^p$ за температури T_m).

Для визначення складу фаз, що знаходяться в рівновазі у гетерогенній області діаграми проводять коноди (конода npr), а для розрахунку кількостей (мас) фаз, що перебувають у рівновазі, застосовують правило важеля. Загалом опис системи такого роду проводиться за схемою, використаною раніше при розгляді системи, діаграма стану якої наведена вище (на рис. 3.9–3.10).

Діаграма плавкості двокомпонентної системи евтектичного типу. Такі системи утворюють речовини, що сильно різняться за структурою чи за параметрами кристалічної структури і внаслідок цього практично повністю нерозчинні одна в одній в твердому стані: кадмій і вісмут (Cd – Bi), алюміній та кремній (Al – Si) та ін.

На рисунку 3.21 наведена діаграма стану двокомпонентної системи з простою евтектикою. Дана діаграма складається з чотирьох фазових областей, сенс яких пояснений безпосередньо на діаграмі, та двох фазових ліній – ліквідуса та солідуса. Солідус для даної системи проходить горизонтально і відповідає особливій трифазній рівновазі, яка називається **евтектичною** або **евтектикою**. За температури евтектики T_E в рівновазі знаходяться три фази: дві тверді (A_T і B_T) і одна рідка – **евтектичний розплав** (P_E в точці E) складу x_B^E . Евтектична рівновага характеризується такими ознаками: температура евтектики нижча температур плавлення обох чистих компонентів:

$$T_A > T_B > T_E. \quad (3.80)$$

а евтектичний розплав має склад, проміжний між складом чистих компонентів.

За температури евтектики у системі протікає так звана евтектична реакція:



яка під час охолодження системи йде у прямому, а за нагрівання – у зворотному напрямі.

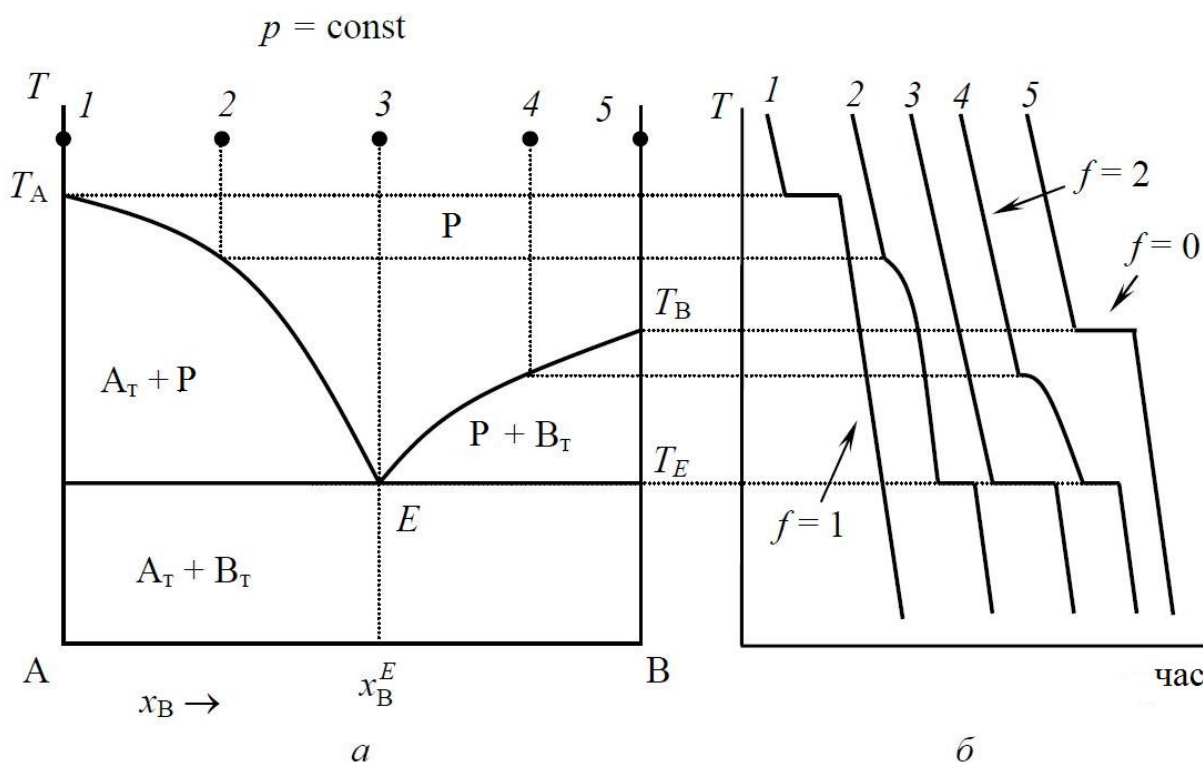


Рисунок 3.21 – Діаграма плавкості ($p = \text{const}$) двокомпонентної системи з простою евтектикою (а) та криві охолодження в системі А – В (б)

Інакше кажучи, за кристалізації евтектичної суміші компонентів А і В відбувається одночасне випадіння кристалів компонентів А і В ($A_T + B_T$). Евтектична рівновага є нонваріантною: $f_E = k - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$, тобто її температура (за заданого тиску) однозначно задається природою системи (природою компонентів, що утворюють систему).

Особливістю діаграми плавкості систем евтектичного типу є те, що крива охолодження суміші складу 3 (суміш евтектичного складу) така сама, як і для чистих компонентів А (крива 1) та (крива 5) (рис. 3.21, б). За кристалізації цієї суміші, як було сказано вище, відбувається одночасне випадіння кристалів А і В. За кристалізації суміші не евтектичного складу (точки 2 і 4) спочатку випадають кристали тільки того компонента, якого в даній суміші більше порівняно з евтектичним складом (у точках 2 і 4 – кристали А і В

відповідно). Під час цього рідина поступово збагачується іншим компонентом, а її склад наближається до евтектичного.

Температура кристалізації рідини зі зміною її складу знижується. Коли температура досягне евтектичної (T_E), утворюється евтектичний розплав і у системі починає протікати евтектична реакція (3.81) (при охолодженні вона протікає зліва направо).

Наведена на рисунку 3.21 діаграма є граничним випадком для систем евтектичного типу. На практиці компоненти, що утворюють систему, як правило, обмежено розчинні один в одному у твердому стані (хоча ширина області гомогенності може бути дуже малою і непомітною на фазовій діаграмі).

Так, наприклад, обмежено розчинні один в одному в твердому стані вісмут і свинець (Bi – Pb). Діаграма стану систем такого типу (рис. 3.22) відрізняється від діаграми стану системи з простою евтектикою лише тим, що на ній з'являються дві додаткові фазові області: α_T і β_T – області існування твердих розчинів заміщення на основі компонентів А та В відповідно. Також особливістю діаграми є складний вид лінії солідуса, середня частина якої збігається з лінією твердофазної евтектичної рівноваги. У області під горизонтальною частиною солідуса у рівновазі знаходяться дві тверді фази – згадані вище тверді розчини α_T та β_T . Евтектичний розплав у цій системі утворюється також при температурі T_E і має склад x_B^E і:

$$T_A > T_B > T_E \text{ і } x_B^\alpha < x_B^E < x_B^\beta, \quad (3.82)$$

тобто склад евтектичного розплаву є проміжним між складами твердих розчинів α_T і β_T , що знаходяться з ним у рівновазі температури евтектики T_E .

За температури евтектики у даній системі протікає евтектична реакція:



яка, як і реакція (3.81), під час охолодження системи йде у прямому, а під час нагрівання – у зворотному напрямку.

Діаграма плавкості двокомпонентної системи перитектичного типу. Іншим видом трифазної рівноваги, яка спостерігається у двокомпонентних системах, компоненти яких необмежено розчинні один в одному в рідкому та обмежено – у твердому стані, є так звана **перитектична рівновага** або **перитектика** (рис. 3.23). У даному випадку, як і за евтектичної рівноваги, у системі в рівновазі знаходяться дві тверді фази і одна рідка (розплав), проте при

цьому температура трифазної (перитектичної) рівноваги є проміжною між температурами плавлення чистих компонентів А і В, а перитектичний розплав (P_P у точці P) збагачений одним із компонентів (і збіднений іншим) порівняно з обома твердими фазами, які перебувають з ним у рівновазі за перитектичної температури T_P :

$$T_B > T_P > T_A \text{ і } x_B^P < x_B^\alpha < x_B^\beta, \quad (3.84)$$

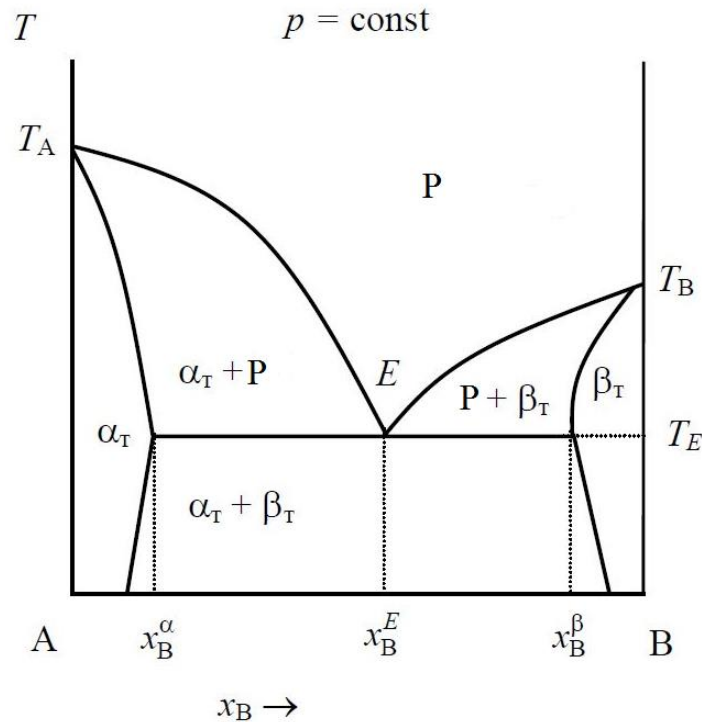


Рисунок 3.22 – Діаграма плавкості ($p = \text{const}$) двокомпонентної системи з обмеженою взаємною розчинністю компонентів один у одному в твердому стані евтектичного типу

За температури перитектики T_P у системі протікає так звана **перитектична реакція**:

$$\beta_T^b + P_P = \alpha_T^a, \quad (3.85)$$

яка йде зліва направо при охолодженні і праворуч наліво при нагріванні.

Інакше кажучи, в ході перитектичної реакції при охолодженні одна тверда фаза (β_T^b складу x_B^b) взаємодіє з рідкою (перитектичним розплавом P_P складу x_B^P) з утворенням іншої твердої фази (α_T^a складу x_B^a), а при нагріванні

проходить розпад твердої фази α_T^a на перитектичний розплав складу x_B^p та іншу тверду фазу β_T^b . У цьому відмінність перитектичної реакції від евтектичної, під час якої евтектичний розплав утворюється з двох твердих фаз при їх нагріванні, і навпаки, при охолодженні з евтектичного розплаву кристалізуються одночасно дві тверді фази. Прикладом двокомпонентної системи, в якій спостерігається трифазна перитектична рівновага, є система, утворена з ртуті та кадмію (Hg – Cd).

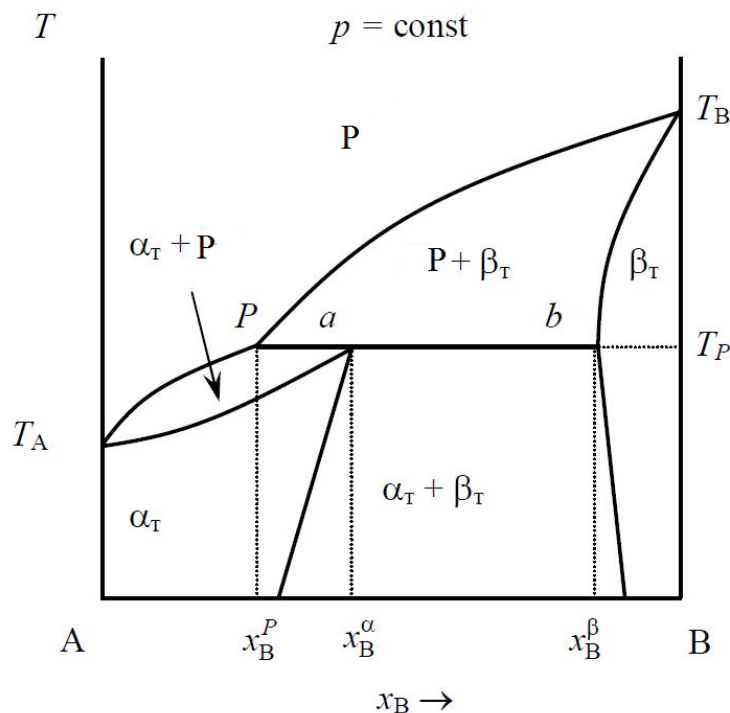


Рисунок 3.23 – Діаграма плавкості ($p = \text{const}$) двокомпонентної системи перитектичного типу з обмеженою взаємною розчинністю компонентів один в одному у твердому стані

Діаграма плавкості двокомпонентної системи з утворенням хімічної сполуки, яка плавиться конгруентно. На рисунку 3.24 наведена типова діаграма плавкості системи, що складається з двох компонентів А і В, що утворюють хімічну сполуку A_xB_y , не здатну утворювати тверді розчини з цими компонентами. Сполука A_xB_y плавиться конгруентно, тобто без розкладання у твердому стані, і склад розплаву збігається зі складом твердої хімічної сполуки A_xB_y . Крива охолодження цієї хімічної сполуки має вигляд, аналогічний кривій охолодження чистої речовини (рис. 3.19). Діаграма складається з семи фазових областей, сенс яких пояснений у підпису до рисунка 3.24.

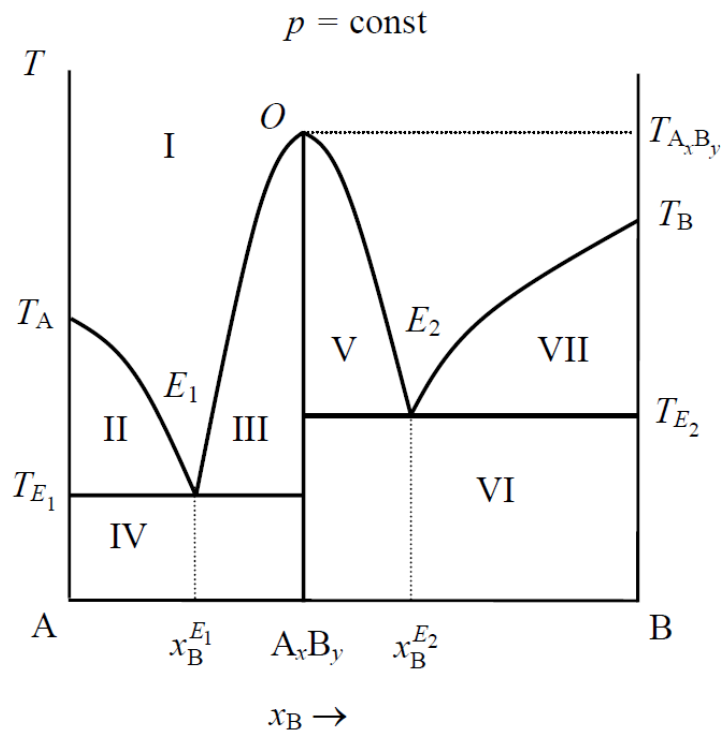
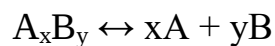


Рисунок 3.24 – Діаграма плавкості ($p = \text{const}$) двокомпонентної системи з утворенням у ній хімічної сполуки, яка плавиться конгруентно (без розкладання). Області: I – P; II – $A_T + P$; III – $P + A_xB_{y,T}$; IV – $A_T + A_xB_{y,T}$; V – $A_xB_{y,T} + P$; VI – $A_xB_{y,T} + B_T$; VII – $P + B_T$

У системі спостерігається дві евтектичні рівноваги за T_{E_1} і T_{E_2} з евтектичними розплавами складу $x_B^{E_1}$ і $x_B^{E_2}$ відповідно.

Як видно, цю систему можна розглядати як поєднання двох діаграм плавкості систем із простою евтектикою (тобто системи $A - A_xB_y$ та $A_xB_y - B$), розглянутих нами раніше. Фігуративна точка O характеризує температуру плавлення (кристалізації) хімічної сполуки A_xB_y . Якщо хімічна сполука при температурі плавлення частково дисоціює в рідкому стані за схемою:



то крива E_1OE_2 стає більш пологою біля точки O , причому чим більший ступінь дисоціації, тим більш пологим буде максимум (і навпаки, чим менш дисоційована хімічна сполука A_xB_y у розплаві, тим більше гострим буде максимум).

Сама хімічна сполука A_xB_y позначається на діаграмі як вертикальна лінія. У системі може утворюватися не одна, а декілька хімічних сполук, які конгруентно плавляться. Тоді кожній такій сполуці на діаграмі стану буде

відповідати свій максимум. Якщо компоненти, що утворюють систему, обмежено розчинні один в одному і в хімічній сполуці у твердому стані, то вид діаграми дещо ускладнюється. Як видно із рисунка 3.25, така діаграма складається з десяти областей, зміст яких даний у підписі до рисунка.

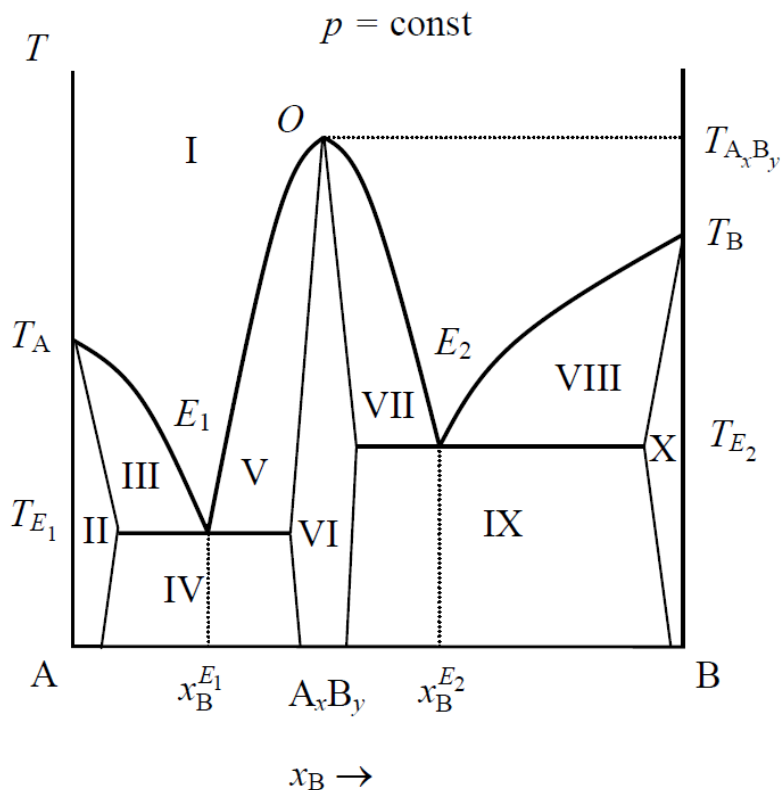


Рисунок 3.25 – Діаграма плавкості ($p = \text{const}$) двокомпонентної системи з утворенням у ній хімічної сполуки, яка плавиться конгруентно (без розкладання) з обмеженою розчинністю компонентів одного в одному і у хімічній сполуці. Області: I – P; II – α_T ; III – $\alpha_T + P$; IV – $\alpha_T + A_xB_{y,T}$; V – $P + A_xB_{y,T}$; VI – $A_xB_{y,T}$; VII – $A_xB_{y,T} + P$; VIII – $\beta_T + P$; IX – $\beta_T + A_xB_{y,T}$; X – β_T

Принципова відмінність даної діаграми стану від попередньої полягає в тому, що сполука A_xB_y , відповідно до рисунка 3.25, може утворюватися не тільки при строго визначеному співвідношенні компонентів A і B (цілочисленному, як у випадку сполуки на рис. 3.24), але і за деякого надлишку (нестачі) одного з компонентів (A чи B). В даному випадку кажуть, що сполука A_xB_y характеризується деякою ненульовою областю гомогенності за компонентами A або B; на діаграмі стану така сполука зображується у вигляді поля (область VI на рис. 3.25), а не у вигляді лінії (як для сполуки A_xB_y на рис. 3.24, яка має нульову область гомогенності). Варто зазначити, що розчинність компонентів один в одному і в хімічній сполуці максимальна за евтектичної температури.

Легко помітити, що останню з діаграм можна розглядати як поєднання двох діаграм плавкості систем евтектичного типу з обмеженою розчинністю компонентів один в одному у твердому стані (рис. 3.22) (тобто діаграм плавкості систем $A - A_xB_y$ та $A_xB_y - B$).

Діаграма плавкості двокомпонентної системи з утворенням хімічної сполуки, яка інконгруентно плавиться. Нестійкі хімічні сполуки плавляться **інконгруентно**, тобто з **розкладанням (у твердому стані)**. У цьому випадку склад розплаву не збігається зі складом твердої хімічної сполуки A_xB_y , з якого цей розплав отримують нагріванням. На рисунку 3.26 наведена діаграма плавкості системи, компоненти якої A і B утворюють хімічну сполуку, яка плавиться інконгруентно, у випадку, коли компоненти системи в твердому стані практично нерозчинні один в одному і в хімічній сполуці.

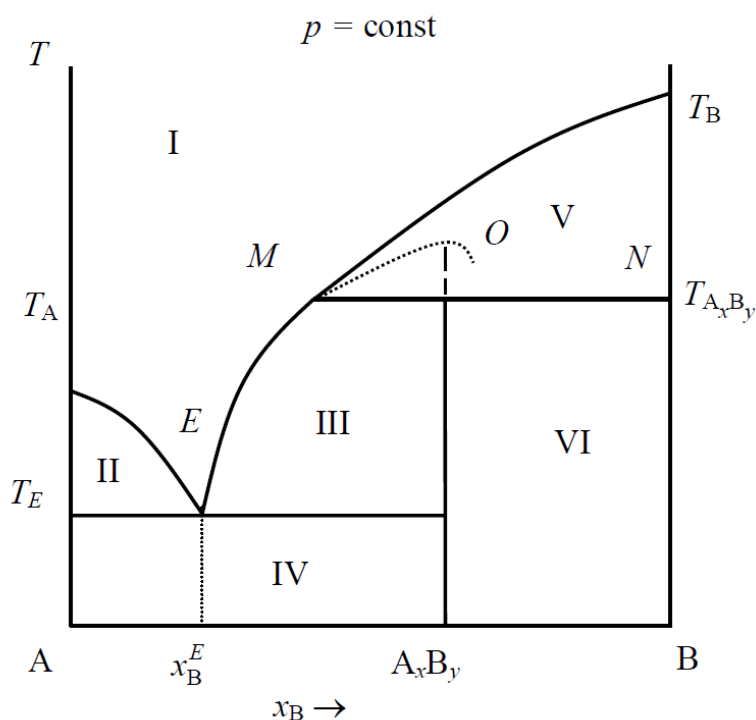


Рисунок 3.26 – Діаграма плавкості ($p = \text{const}$) двокомпонентної системи з утворенням у ній хімічної сполуки, яка плавиться інконгруентно (з розкладанням). Області: I – P; II – $A_T + P$; III – $P + A_xB_{y, T}$; IV – $A_T + A_xB_{y, T}$; V – $P + B_T$; VI – $A_xB_{y, T} + B_T$

Так як нестійка хімічна сполука A_xB_y повністю розкладається (на розплав, склад якого відповідає фазовій точці M , та тверда речовина B) за температури T_{AB} , яка нижча його температури плавлення, то максимум, що відповідає температурі плавлення (точка O), не реалізується, а потрапляє в область, що знаходиться під лінією ліквідусу. Такий максимум називається прихованим.

За температури T_{AB} хімічна сполука A_xB_y розпадеться на розплав, зображений на діаграмі точкою M , і кристали компонента – точка N . Видно, що склад розплаву не відповідає складу твердої сполуки (A_xB_y). Точку M називають **перехідною** або **перитектичною точкою**, оскільки характер взаємодії фаз дана взаємодія нагадує перитектичний (схема (3.85)). У процесі розпаду хімічної сполуки розплав знаходиться в рівновазі з двома твердими фазами: кристалами хімічної сполуки A_xB_y і кристали компонентами B , тому система нонваріантна, оскільки $f = k - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$.

Фізичний зміст фазових областей на діаграмі стану зазначений безпосередньо у підписі до рисунку 3.26. Якщо компоненти A і B , які утворюють систему, у твердому стані частково (обмежено) розчинні один в одному і в хімічній сполуці A_xB_y , то вид діаграми стану ускладнюється і замість шести фазових областей (полів) вона містить дев'ять, зміст яких пояснено у підписі до рисунку 3.27. Принципіальні відмінності систем, діаграми стану яких наведені на рисунках 3.26, 3.27, полягають у тому, що, по-перше, зображена на рисунку 3.27 хімічна сполука A_xB_y має ненульову область гомогенності за компонентами A і B , внаслідок чого може утворюватися не тільки при цілісному співвідношенні кількостей речовин A і B у його складі, але і при надлишку (недостачі) кожного з компонентів. Ширина області гомогенності сполуки A_xB_y залежить від температури (рис. 3.27) і, як і в випадку системи, діаграма стану якої наведена на рисунку 3.25, максимальна за евтектичної температури. По-друге, в евтектичній та перитектичній реакції у даному випадку приймають участь не чисті речовини A_T та B_M , а тверді розчини (α_T та β_T) на їх основі, а самі реакції мають вигляд:



Як згадувалося вище, діаграми плавкості реальних систем зазвичай більш складні, ніж діаграми наведені на рисунках 3.20–3.27.

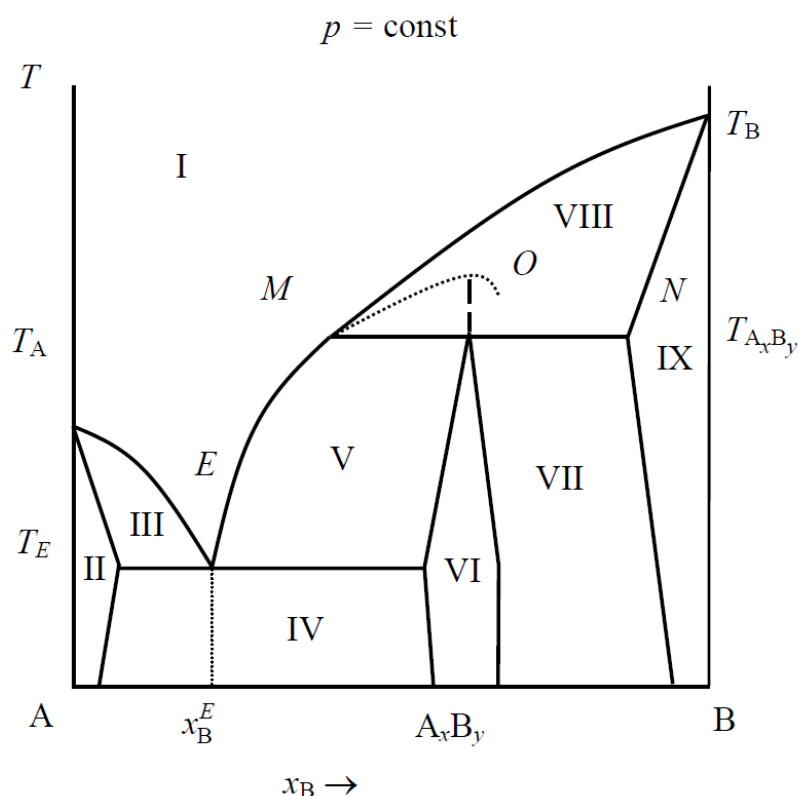


Рисунок 3.27 – Діаграма плавкості ($p = \text{const}$) двокомпонентної системи з утворенням у ній хімічної сполуки, що плавиться інконгруентно, якщо спостерігається обмежена розчинність компонентів один в одному та у хімічній сполуці. Області: I – P; II – α_T ; III – $\alpha_T + P$; IV – $\alpha_T + A_xB_{y,T}$; V – $P + A_xB_{y,T}$; VI – $A_xB_{y,T}$; VII – $A_xB_{y,T} + \beta_T$; VIII – $P + \beta_T$; IX – β_T

У реальній системі може утворюватися кілька конгруентних або інконгруентних хімічних сполук, причому компоненти системи можуть бути як практично нерозчинні, так і обмежено розчинні один в одному і в утворених хімічних сполуках (див. діаграми на рис. 3.28). Компоненти, які утворюють систему та/або утворені в системі хімічні сполуки можуть виявляти поліморфізм (тобто існувати в різних поліморфних модифікаціях залежно від температури), компоненти системи можуть бути обмежено розчинні один в одному не тільки у твердому, але і в рідкому стані і т. д.

Водночас знання основних геометричних образів, а також основних найпростіших типів діаграм стану (у тому числі діаграм плавкості), даних вище, дозволяє легко розбиратись у досить складних діаграмах стану реальних систем, навчитися читати ці діаграми, а також проводити з їх допомогою необхідні розрахунки.

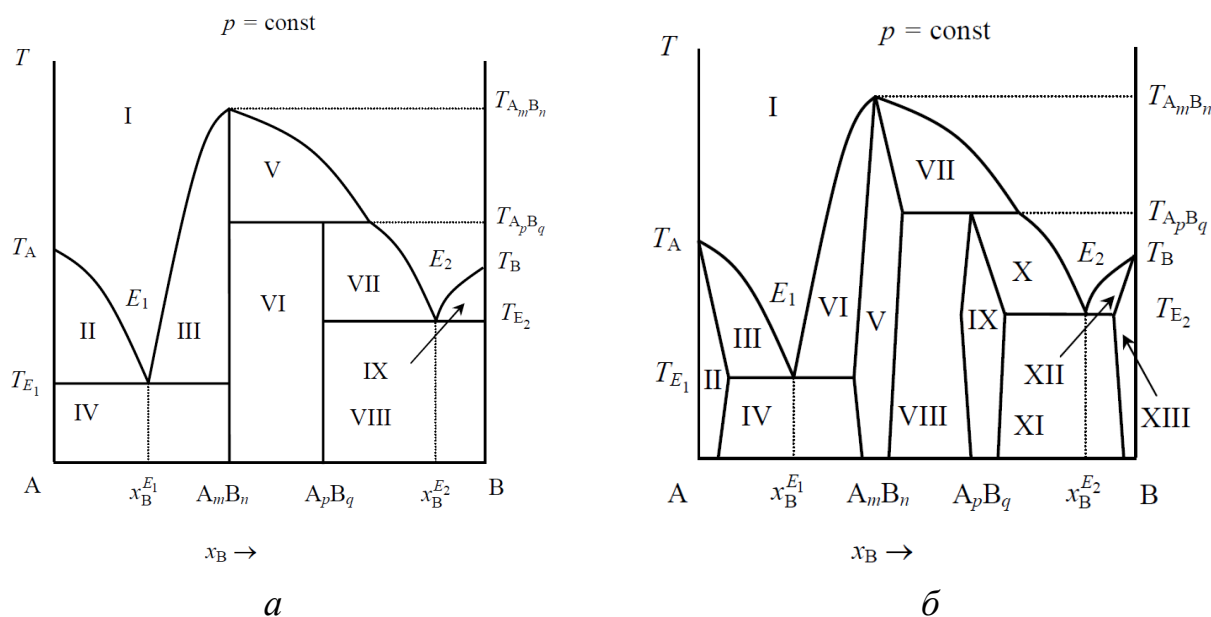


Рисунок 3.28 – *а* – діаграма плавкості ($p = \text{const}$) двокомпонентної системи з утворенням двох хімічних сполук: A_mB_n , що плавиться конгруентно, і A_pB_q , що плавиться інконгруентно, у випадку, якщо компоненти А та В практично нерозчинні один в одному та у хімічних сполуках A_mB_n та A_pB_q .

Області: I – Р; II – $A_T + P$; III – $P + A_mB_{n, T}$; IV – $A_T + A_mB_{n, T}$; V – $A_mB_{n, T} + P$;

VI – $A_mB_{n, T} + A_pB_{q, T}$; VII – $A_pB_{q, T} + P$; VIII – $A_pB_{q, T} + B_T$; IX – $B_T + P$;

б – діаграма плавкості ($p = \text{const}$) двокомпонентної системи з утворенням двох хімічних сполук: A_mB_n , яка плавиться конгруентно, і A_pB_q , що плавиться інконгруентно, якщо компоненти А і В обмежено розчинні один в одному та у хімічних сполуках A_mB_n та A_pB_q . Області: I – Р; II – α_T ; III – $\alpha_T + P$;

IV – $\alpha_T + A_mB_{n, T}$; V – $A_mB_{n, T}$; VI – $A_mB_{n, T} + P$; VII – $A_mB_{n, T} + P$; VIII – $A_mB_{n, T} + A_pB_{q, T}$; IX – $A_pB_{q, T}$; X – $A_pB_{q, T} + P$; XI – $A_pB_{q, T} + \beta_T$; XII – $\beta_T + P$; XIII – β_T

3.14 Діаграми стану трикомпонентних систем

Для побудови повної діаграми стану трикомпонентної системи необхідна чотиривимірна система координат для відображення на ній зовнішніх умов (p і T) та складу (мольних часток x_1 і x_2 двох із трьох компонентів). У разі опису фазових рівноваг у конденсованих системах тиск можна вважати постійним, пару відсутньою, а діаграму стану побудувати у вигляді об'ємної моделі у тривимірному просторі (за $p = \text{const}$). Склад такої системи зазвичай зображують на площині, а в напрямку, перпендикулярному їй, відкладають температуру (для ізобаричних діаграм стану) або тиск (для ізотермічних діаграм стану).

Якщо два компоненти системи сильно відрізняються за своїми властивостям від третього, то діаграму стану такої системи можна побудувати у прямокутних координатах (за $p, T = \text{const}$). Цей спосіб часто застосовують при побудові діаграм розчинності у воді двох солей із загальним іоном. При цьому склад виражають не у мольних (чи масових) частках, як зазвичай роблять при побудові діаграм стану, а числом молей (або грамів) солі, що припадають на 100 моль (грамів) розчинника (води). Приклад такої діаграми наведений на рисунку 3.30.

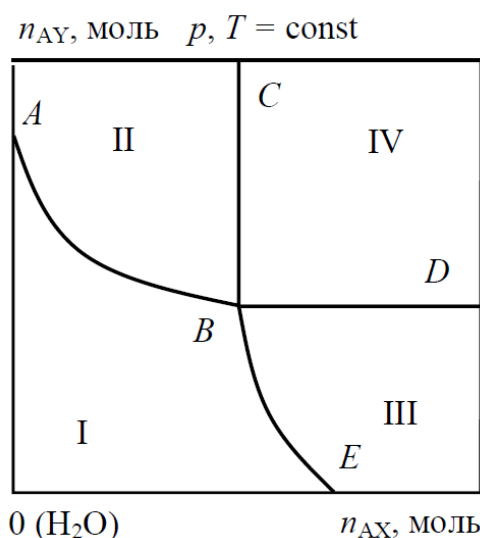


Рисунок 3.30 – Прямокутна діаграма розчинності двох солей з загальним іоном (AX и AY) у воді (діаграма розчинності в системі AX – AY – H₂O)

По осі абсцис цієї діаграми відкладений вміст однієї солі (AX), по осі ординат – вміст іншої солі (AY). Початок координат відповідає чистому розчиннику (H₂O). Чистим солям відповідають на осях абсцис і ординат точки, нескінченно віддалені від початку координат. Область I відповідає ненасиченим розчинам солей AX і AY у воді, область II – розчинам, пересиченим щодо солі AY, область III – розчинам, пересиченим щодо солі AX, область IV – розчинам, пересиченим щодо обох солей (AX і AY). Лінії ABD та CBE відповідають насиченим (рівноважним) розчинам у воді відповідно солей AY та AX.

Якщо властивості всіх трьох компонентів відрізняються не дуже сильно, то при описі таких систем зручно користуватися рівностороннім трикутником, або **трикутником Гіббса – Розебома** (рис. 3.31).

У такому трикутнику вершини відповідають чистим речовинам А, В та С. Сторони трикутника відповідають двокомпонентним системам А – В, В – С та С – А, і на них відкладені склади (у мольних або масових частках, або процентах) відповідних двокомпонентних систем.

Точки, розташовані всередині трикутника, виражають склад трикомпонентних систем. Вміст кожного компонента у системі тим більший, чим ближче дана точка розташована до відповідної вершини. На практиці більш зручним є визначення вмісту компонента не близькості точки до вершини, а за її віддаленістю від сторони, протилежної вершині, в якій вміст компонента дорівнює одиниці.

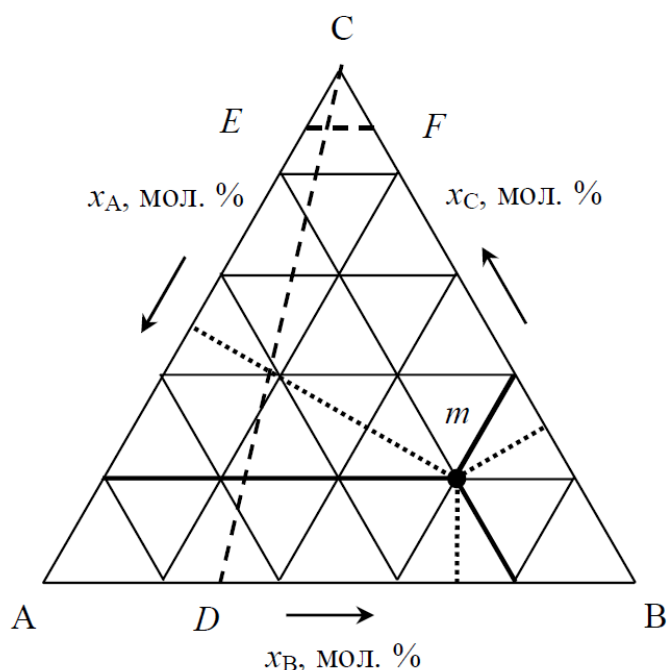


Рисунок 3.31 – Трикутна діаграма Гіббса – Розебома для виразу складу трикомпонентної системи (А – В – С). Пунктирні лінії – перпендикуляри Гіббса, суцільні лінії – відрізки Розебома

Гіббс для визначення складу трикомпонентних систем запропонував користуватися перпендикулярами, опущеними з фігуративної точки системи на кожну сторону трикутника. Метод Гіббса заснований на тому, що сума довжин перпендикулярів, опущених з точки всередині рівностороннього трикутника на його сторони, є постійною величиною і дорівнює висоті цього трикутника. Якщо розділити кожну з висот трикутника на кілька частин і провести через ці поділки лінії, паралельні сторонам трикутника, то вся площа трикутника буде розбитаю масштабною сіткою, за допомогою якої можна легко визначити довжину відповідних перпендикулярів. Так, система, якій на рисунку 3.31 відповідає фігуративна точка **m**, містить 20 мол. % речовини А ($x_A = 0,20$), 60 мол. % речовини В ($x_B = 0,60$) і 20 мол. % речовини С ($x_C = 0,20$).

Розебом замість перпендикулярів запропонував користуватися лініями, паралельними сторонам трикутника, та розглядати відрізки цих ліній, що

проходять від даної точки m до перетину з кожною зі сторін трикутника. Сума цих відрізків є величина постійна, яка дорівнює стороні трикутника. Якщо кожен зі сторін розділити на кілька частин, то довжини відрізків відразу дають зміст кожного компонента в частках (%) від загальної суми. Оскільки з подоби трикутників випливає, що відрізки Розебома пропорційні перпендикулярам Гіббса, то склад системи в одній і тій же точці всередині трикутника за Гіббсом і Розебомом виявляється однаковим.

При читанні трикутників Гіббса – Розебома велику дають дві теореми, що стосуються рівнобічних трикутників. Перша говорить, що **пряма, проведена з вершини трикутника на протилежну сторону, представляє склад сумішей, у яких співвідношення двох компонентів залишається незмінним**. Так, наприклад, для всіх систем, фігуративні точки яких лежать на лінії CD , співвідношення компонентів A і B залишається постійним ($n_A:n_B = 7:3$). Друга теорема полягає в наступному: **лінії, паралельні одній зі сторін трикутника, відповідають ряду сумішей із постійним вмістом того компонента, який розташовується у вершині, що лежить навпроти цієї сторони трикутника**. Так, для всіх точок на лінії EF вміст компонента C постійний ($x_C = 0,90$).

За допомогою трикутників Гіббса – Розебома зображують і досліджують діаграми, що відображають рівноваги між різними конденсованими фазами (рівноваги «рідина – рідина», «рідина – тверде тіло» та «тверде тіло – тверде тіло») у трикомпонентних системах.

Так, діаграма розчинності двох солей із загальним іоном, представлена на рис. 3.30 у прямокутних координатах, у вигляді трикутника Гіббса – Розебома має вигляд, зображений на рисунку 3.32. Сенс областей на цій діаграмі той же, що і на діаграмі, наведеній на рисунку 3.30: область I відповідає ненасиченим розчинам солей AX та AU у воді; область II – розчинам, пересиченим щодо солі AU , які перебувають у рівновазі з кристалогідратом $AU \cdot mH_2O$; область III – розчинам, пересиченим щодо солі AX , які перебувають у рівновазі з кристалогідратом $AX \cdot nH_2O$; область IV – розчину, пересиченому щодо обох солей (AX і AU) який перебуває у рівновазі з двома твердими фазами – кристалогідратами $AU \cdot mH_2O$ та $AX \cdot nH_2O$; область V відповідає повністю закристиалізованим системам в яких співіснують кристалогідрати ($AU \cdot mH_2O$ та $AX \cdot nH_2O$) та безводні солі (AU та AX).

Трикутники Гіббса – Розебома зручно використовувати для опису взаємної розчинності рідин в трикомпонентних системах. Залежно від природи, речовин, які утворюють систему, та температури можливі різні варіанти

діаграм стану, найбільш характерні з яких, що часто зустрічаються на практиці, наведені на рисунку 3.33.

1. Утворюючі систему компоненти попарно змішуються у будь-яких співвідношеннях. У трикомпонентних системах рідини можуть або змішуватися у всіх співвідношеннях (наприклад, система «вода – етанол – ацетон», рис. 3.33, а), або в деякій області концентрацій може спостерігатися розшаровування системи на дві рідкі фази (наприклад, система «вода – фенол – ацетон» за 340–363 К, рис. 3.33, б).

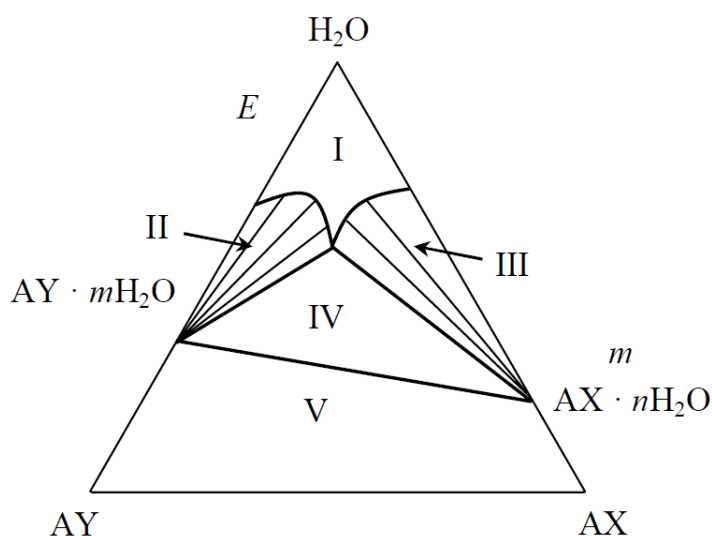


Рисунок 3.32 – Діаграма розчинності двох солей з загальним іоном (AX и AY) у воді (діаграма розчинності у системі AX – AY – H₂O)

2. Два компоненти системи (А і В) обмежено взаємно розчинні один в одному, а решта пар компонентів проявляють необмежену взаємну розчинність (наприклад, система «вода – хлороформ – оцтова кислота», рис. 3.33, в).

3. Два компоненти (А і В) необмежено розчинні один в одному, а решта пар компонентів (А – С, В – С) проявляють обмежену взаємну розчинність (приклад: система «анілін – фенол – вода»). Додавання до двокомпонентної двофазної системи третього компонента може як збільшити взаємну розчинність рідин і привести до утворення однофазної системи (рис. 3.33, з) і зменшити (чи взагалі змінити) взаємну розчинність. Можлива реалізація безперервного переходу від двофазної суміші компонентів А та С до двофазної суміші компонентів і С (рис. 3.33, д).

4. Для будь-яких пар компонентів системи спостерігається обмежена взаємна розчинність (приклад: система «вода – анілін – гексан»). Додавання до системи третього компонента може або різко збільшити взаємну розчинність

двох компонентів та привести до утворення однофазної системи (рис. 3.33, *е*) або слабо впливати на неї, в результаті чого в деякій області складу утвориться трифазна система (рис. 3.33, *жс*).

5. Всі три компоненти практично не розчиняються один в іншому (наприклад, система «вода – ртуть – бензол»), в результаті за будь-яких співвідношень компонентів система є сумішшю трьох рідин (рис. 3.33, *з*).

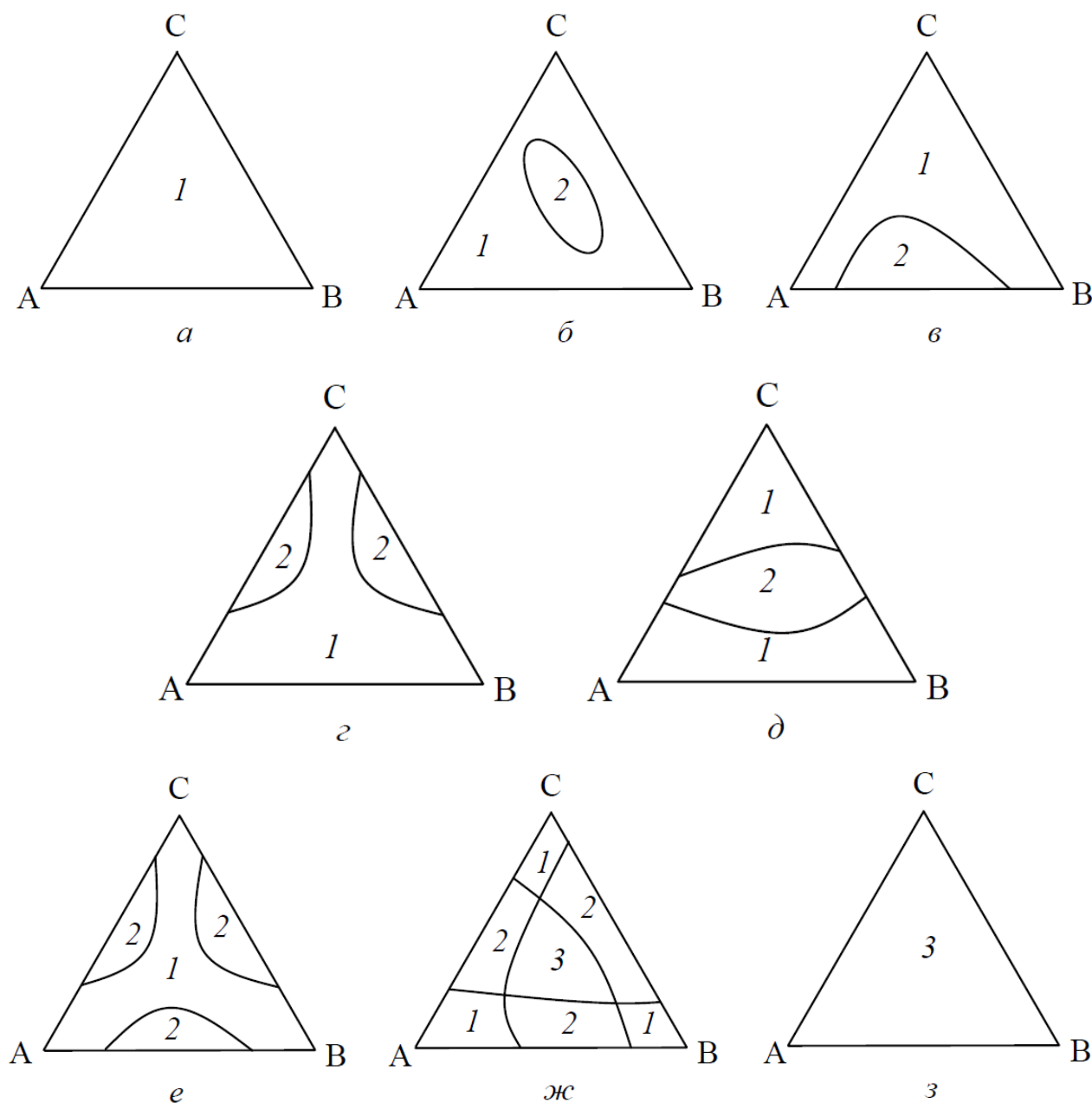


Рисунок 3.33 – Основні типи діаграм взаємної розчинності трьох рідин (цифри на фазових полях вказують на число співіснуючих (рівноважних) рідких фаз)

Розглянемо докладніше трикутну діаграму взаємної розчинності системи «вода (А) – хлороформ (В) – ацетон (С)» за $T, p = \text{const}$ (рис. 3.34). Стан такої

системи є функцією чотирьох параметрів: температури, тиску та концентрацій двох компонентів. Оскільки $T, p = \text{const}$, то, не змінюючи число фаз у системі, можна довільно задавати в деяких межах значення двох параметрів – концентрацій. Це означає, що у трикутнику Гіббса – Розебома область існування однофазних систем має бути двовимірною, займаючи частину трикутника (область I).

Для двофазної системи, що складається з двох **спряжених** (що знаходяться в рівновазі) фаз (область II), число ступенів свободи зменшиться на одиницю, тобто за постійних температури та тиску довільно можна задавати значення концентрації тільки одного з компонентів в одній із фаз (концентрації інших компонентів однозначно визначаються). Таким чином, склад кожної із сполучених фаз двофазної трикомпонентної системи є функцією лише одного параметра і область існування кожної з таких фаз має на трикутній діаграмі виражатися деякою лінією.

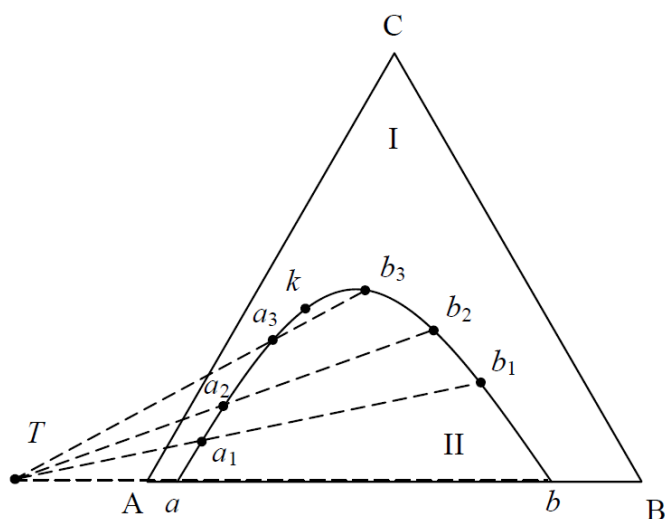


Рисунок 3.34 – Діаграма розчинності трикомпонентної системи А – В – С за постійних температури та тиску

Так, на рисунку 3.34 гілка ak відповідає розчинам ацетону у водному шарі (шарі, збагаченому водою), а гілка bk – розчинам ацетону у шарі, багатому на хлороформ. Коноди a_1b_1 , a_2b_2 , a_3b_3 на рисунку 3.34 з'єднують фазові точки сполучених розчинів, збагачених водою (a_1 , a_2 , a_3) та хлороформом (b_1 , b_2 , b_3). Як видно, збільшення вмісту ацетону в двофазній системі приводить до зменшення довжини конод та збільшення їх нахилу. У області складів системи, близькій до критичної точки k , напрямок конод можна визначити за допомогою емпіричного **правила Тарасенкова**, згідно якому продовження всіх конод для даної галузі розширювання перетинаються в одній точці (точка T на рис. 3.34).

РОЗДІЛ 4 ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ І КАТАЛІЗУ

4.1 Предмет хімічної кінетики, її основний постулат.

Прості та складні хімічні реакції

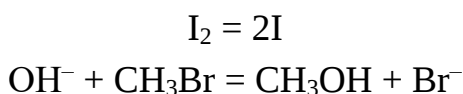
Хімічна кінетика є розділом фізичної хімії, в якому хімічні перетворення речовин вивчаються як процеси, що протікають у часі, досліджуються закономірності, що визначають швидкості цих перетворень, а також їх механізми. Однією з основних завдань хімічної кінетики є визначення умов, за яких термодинамічно можливі хімічні реакції протікатимуть із необхідною швидкістю. Практична цінність кінетичних даних полягає в тому, що з їх допомогою можна оптимізувати існуючі та розробляти нові технологічні процеси.

За способом опису розрізняють **формальну** (феноменологічну кінетику) або **макрокінетику**, в якій опис хімічного перетворення проводиться на підставі експериментальних даних про поточні концентрації (парціальний тиск) реагентів, і **молекулярну** або **мікрокінетику**, в якій опис процесів проводиться на мікрорівні, з урахуванням властивостей реагуючих частинок.

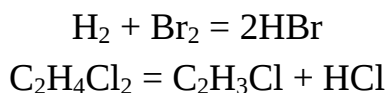
Розрізняють так звані пряме і обернене завдання хімічної кінетики. **Пряме завдання** полягає у визначенні швидкостей хімічних реакцій та концентрацій учасників цих реакцій у будь-який момент часу, для чого необхідне знання початкових умов (початкових концентрацій учасників реакції), а також виду кінетичного рівняння (визначеного механізмом хімічної реакції). **Зворотне завдання** полягає в тому, щоб з використанням кінетичних даних (залежностей концентрацій учасників реакції від часу $c_i = f(\tau)$) визначити вид відповідного кінетичного рівняння. Визначення значення константи швидкості хімічної реакції та її порядку проводиться у рамках вирішення зворотного завдання хімічної кінетики. Необхідно відмітити, що для вирішення зворотного завдання часто недостатньо тільки кінетичних даних (залежностей $c_i = f(t)$) і треба мати додаткові відомості щодо механізму хімічної реакції.

Залежно від фазового стану системи, в якій відбувається хімічна реакція, розрізняють гомогенні (гомофазні) та гетерогенні (гетерофазні) процеси (реакції). **Гомогенні реакції** протікають в одній фазі, їх можна розділити на газофазні (в об'ємі газової фази) та рідкофазні (в об'ємі рідкої фази). До **гетерогенних** відносяться реакції, що протікають на межі розділу двох (і більше) фаз, наприклад, на межах розділу фаз «газ – тверде тіло», «рідина – рідина», «рідина – тверде тіло».

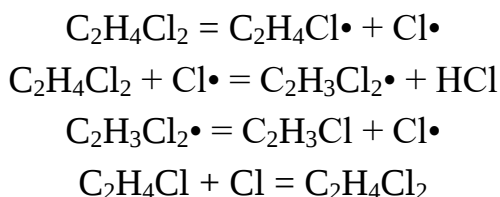
Розрізняють прості (елементарні) та складні реакції. **Проста реакція** складається з однотипних елементарних актів, тобто, є одностадійним хімічним процесом перетворення вихідних речовин безпосередньо в продукти реакції:



Складні реакції є багатостадійними процесами, що складаються з кількох простих реакцій – **елементарних стадій**. Послідовність елементарних стадій є схемою або механізмом реакції. Прикладами складних є наступні реакції:



остання з яких протікає за вільнорадикальним механізмом:



Для простих реакцій (елементарних стадій) застосовується поняття **молекулярності**, яка визначається числом частинок (молекул, атомів, іонів), що беруть участь в елементарному акті хімічної реакції. Іншими словами, молекулярність показує число частинок, одночасне зіткнення яких може привести до хімічного перетворення. Елементарні реакції за участю одної, двох і трьох частинок (молекул) називають відповідно **моно-**, **бі-** та **тримолекулярними**. Імовірність одночасного зіткнення чотирьох і більше частинок зникає мала, тому реакції з молекулярністю більшою, ніж три, у природі не зустрічаються.

До мономолекулярних реакцій відносяться реакції розкладення та перегрупування; крім того, за мономолекулярним механізмом протікає багато поліморфних перетворень у твердих тілах. До бімолекулярних (рідше – до тримолекулярних) реакцій відносяться реакції приєднання, заміщення, обміну, які відбуваються як у газовій, так і в рідкій фазі (розчині).

Очевидно, що для складних реакцій, що протікають через декілька елементарних стадій, поняття молекулярності реакції в цілому не має сенсу, хоча можна говорити про молекулярність кожної окремої стадії складної реакції.

Одним з найважливіших понять у хімічній кінетиці є швидкість реакції. **Швидкість хімічної реакції** по i -му компоненту v_i визначається зміною кількості молей реагентів за одиницю часу:

$$v_i = \pm \frac{dn_i}{d\tau}, \text{ моль/с.} \quad (4.1)$$

Прийнято, що швидкість хімічної реакції – позитивна величина ($v_i > 0$), тому якщо за ходом реакції стежать за зміною кількості вихідного реагенту ($\frac{dn_i}{d\tau} < 0$), то в рівнянні (4.1) ставиться знак «–», а якщо за концентрацією продуктів ($\frac{dn_i}{d\tau} > 0$), то знак «+».

Визначена рівнянням (4.1) швидкість хімічної реакції є екстенсивним параметром (який залежить від розміру системи), тому на практиці для зручності швидкість гомогенної реакції відносять до одиниці об'єму V реакційного середовища (4.2), а гетерогенної – до одиниці площі S поверхні розділу фаз, на якій протікає ця реакція (4.3):

$$v_i = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} = \pm \frac{dc_i}{d\tau}, \text{ моль/(л·с);} \quad (4.2)$$

$$v_i = \pm \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_i}{d\tau}, \text{ моль/(м}^2\cdot\text{с).} \quad (4.3)$$

У рівняннях (4.1)–(4.3) час виражений у секундах, хоча на практиці для зручності розрахунків вибирають розмірність часу, що відповідає реальній швидкості протікання реакції (секунди, мілісекунди та наносекунди – для швидких реакцій, хвилини та години – для реакцій, що протікають з меншою швидкістю, дні, місяці та роки – для повільних реакцій).

Для знаходження швидкості реакції на підставі експериментальних даних будують **кінетичні криві** – залежності $c_i = f(\tau)$, які для вихідних реагентів мають вигляд спадаючих кривих (рис. 4.1, а, крива 1), а продуктів реакції – зростаючих кривих (рис. 4.1, а, крива 2) функцій.

Розрізняють істинну v_i і середню $\bar{v}_i$ швидкості реакції, а також швидкість реакції по даній речовині v_i і швидкість реакції взагалі v .

Істинна швидкість реакції характеризує швидкість даної реакції у конкретний час і визначається формулою (4.2).

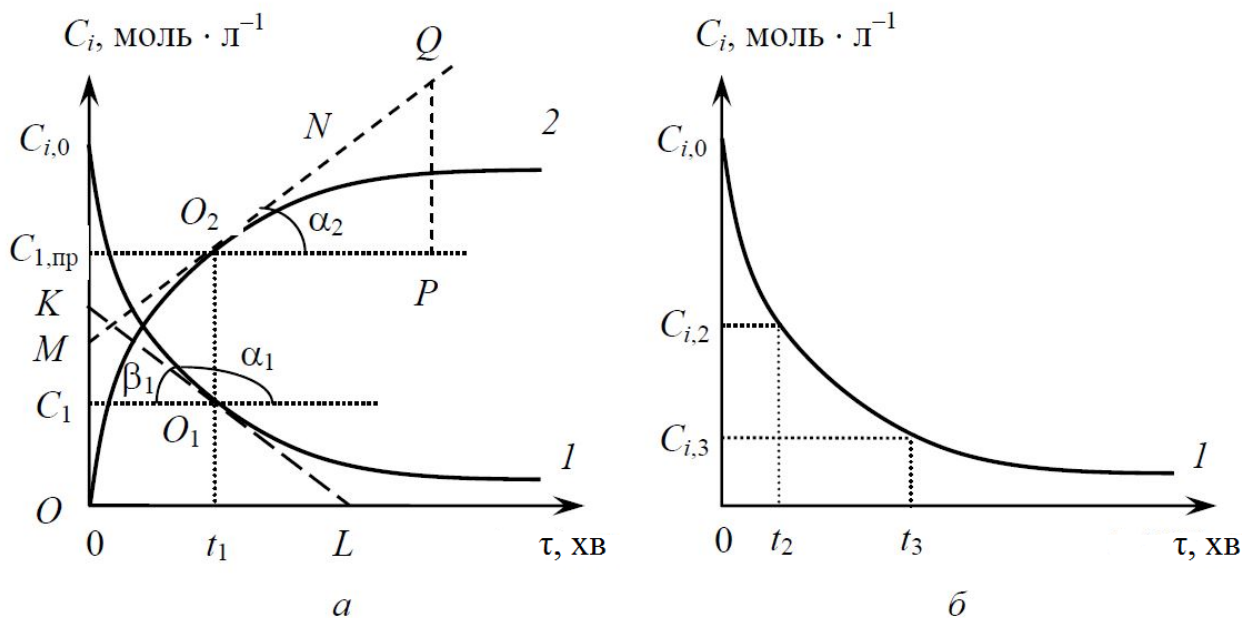


Рисунок 4.1 – Визначення істинної (а) та середньої (б) швидкості хімічної реакції за залежністю концентрації реагенту (1) та продукту реакції (2)

Швидкість реакції можна визначити з використанням концентрацій або вихідних реагентів, або продуктів реакції, як показано на рисунку 4.1, а. Для визначення істинної швидкості реакції в момент часу τ_1 (у який концентрація вихідного реагенту дорівнює c_1 , а продукту – $c_{1, пр.}$) проводять дотичну до залежності концентрації від часу або вихідного реагенту (дотична KL до кривої 1 у точці O_1) або продукту реакції (дотична MN до кривої 2 у точці O_2) і за тангенсом кута нахилу цієї дотичної до позитивного напрямку осі абсцис визначають потрібну швидкість реакції:

$$v_i = -\operatorname{tg}\alpha_1 = \operatorname{tg}\beta_1 = \frac{|KO|}{|OL|} = \frac{|KC_1|}{|C_1O_1|} \text{ або } v_i = \operatorname{tg}\alpha_2 = \frac{|QP|}{|O_2P|}.$$

З рисунку 5.1 видно, що швидкість реакції буде максимальною у початковий момент часу (дотичні до кінетичних кривих мають максимальний нахил за $\tau = 0$). Середня швидкість реакції по речовині i ($\bar{v}_i$) за даний проміжок

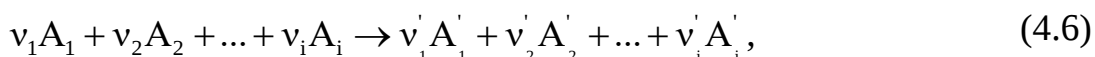
часу $\Delta\tau$ дорівнює відношенню зміни концентрації речовини Δc_i до кінцевого проміжку часу $\Delta\tau$ протягом якого ця зміна відбулася:

$$\bar{v}_i = \pm \frac{\Delta c_i}{\Delta\tau}. \quad (4.4)$$

Так, наприклад, середня швидкість хімічної реакції за речовиною i у інтервалі $\Delta\tau = \tau_3 - \tau_2$, яка визначається за концентрацією вихідного реагенту (рис. 5.1, б), дорівнює:

$$\bar{v}_i = -\frac{\Delta c_i}{\Delta\tau} = -\frac{c_{i,3} - c_{i,2}}{\tau_3 - \tau_2} = \frac{c_{i,2} - c_{i,3}}{\tau_3 - \tau_2}. \quad (4.5)$$

Для гомогенної реакції, що протікає за участю кількох речовин:

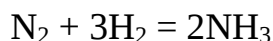


швидкість реакції, визначена щодо зміни концентрації однієї речовини, у загальному випадку (якщо стехіометричні коефіцієнти учасників реакції різні ($v_1 \neq v_2 \neq \dots \neq v'_1 \neq v'_2 \neq \dots$)) не дорівнює швидкості реакції, визначеної зі зміни концентрації іншого реагенту:

$$v_{A_1} \neq v_{A_2} \neq \dots \neq v_{A'_1} \neq v_{A'_2} \neq \dots,$$

оскільки відрізняються зміни концентрації різних реагентів за однаковий проміжок часу.

Так, наприклад, для реакції утворення аміаку:



зменшення концентрації водню втричі перевищує зменшення концентрації азоту і в півтора рази – збільшення концентрації аміаку. Щоб обійти вдавану розбіжність, вводять поняття **швидкості реакції в цілому**, що дорівнює відношенню швидкості реакції за речовиною до стехіометричного коефіцієнта, що стоїть перед цією речовиною у рівнянні хімічної реакції:

$$w = \frac{1}{v_i} w_i = \pm \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dc_i}{d\tau}. \quad (4.7)$$

Швидкість реакції (4.6) через швидкості цієї ж реакції за речовинами виражається так:

$$w = -\frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{dc_{A_1}}{d\tau} = -\frac{1}{\nu_2} \cdot \frac{dc_{A_2}}{d\tau} = \dots = \frac{1}{\nu'_1} \cdot \frac{dc_{A'_1}}{d\tau} = \frac{1}{\nu'_2} \cdot \frac{dc_{A'_2}}{d\tau} = \dots,$$

або

$$w = \frac{1}{\nu_1} w_{A_1} = \frac{1}{\nu_2} w_{A_2} = \dots = \frac{1}{\nu'_1} w_{A'_1} = \frac{1}{\nu'_2} w_{A'_2} = \dots$$

Для реакції синтезу аміаку отримуємо:

$$w_{N_2} = -\frac{dc_{N_2}}{d\tau}, w_{H_2} = -\frac{dc_{H_2}}{d\tau}, w_{NH_3} = \frac{dc_{NH_3}}{d\tau},$$

та з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції:

$$w = \frac{1}{1} w_{N_2} = \frac{1}{3} w_{H_2} = \frac{1}{2} w_{NH_3}.$$

Швидкість реакції в цілому w не залежить від того, за якою речовиною вона розрахована, і дорівнює швидкості реакції за речовиною w_i тільки якщо відповідний стехіометричний коефіцієнт дорівнює одиниці $\nu_i = 1$.

У загальному випадку гомогенні хімічні реакції є оборотними, тобто протікають одночасно у двох напрямках (прямому і зворотному). Швидкість оборотної реакції дорівнює різниці швидкостей прямої та зворотної реакції. Якщо швидкість прямої реакції набагато більша швидкості зворотної реакції (або навпаки), то на практиці такі реакції можна розглядати як незворотні (односторонні). Розбором таких простих реакцій ми й займемося надалі.

Відповідно до основного постулату хімічної кінетики, який називають **законом діючих мас** або **законом Гульдберга – Вааге**, швидкість реакції у кожний момент часу пропорційна добутку поточних концентрацій реагуючих речовин у деяких ступенях. Цей витікає з очевидного припущення, що реагують ті молекули, які зіштовхуються, число ж зіткнень (а отже, і швидкість реакції) залежить від концентрації цих молекул.

Для реакції (4.6) основний постулат хімічної кінетики записується у вигляді:

$$v = k c_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} \dots c_{A_i}^{n_i}, \quad (4.8)$$

де k – константа швидкості хімічної реакції;

$c_{A_1}, c_{A_2} \dots c_{A_i}$ – поточні концентрації реагентів $A_1, A_2, \dots, A_i$;

$n_1, n_2, \dots, n_i$ – часткові порядки реакції за речовинами $A_1, A_2, \dots, A_i$.

Часткові порядки реакції можуть бути цілими та дробовими, позитивними та негативними (а також дорівнювати нулю). У загальному випадку величина часткового порядку за речовиною не дорівнює стехіометричному коефіцієнту перед цією речовиною у рівнянні реакції. Тотожність $v_i = n_i$ спостерігається лише тоді, якщо рівняння реакції записано відповідно до її механізму (молекулярності). Сума часткових порядків реакції називається **загальним (повним) порядком реакції n** :

$$n = n_1 + n_2 + \dots n_i. \quad (4.9)$$

Порядок простої (елементарної) хімічної реакції відповідає її молекулярності (при цьому йдеться як про загальний (повний), так і про часткові порядки реакції). Так, порядок простих мономолекулярних реакцій дорівнює одиниці, бімолекулярних – двом.

Іноді говорять про **вдаваний порядок** або **псевдопорядок** реакції. Такий порядок формально спостерігають тоді, коли у ході реакції концентрації однієї чи кількох речовин залишаються постійними (чи практично постійними). Наприклад, реакція:



у загальному випадку ($c_{0,A} \neq c_{0,B}$) має порядок $n = n_A + n_B$, і основний постулат хімічної кінетики для неї записується як:

$$v = k c_A^{n_A} c_B^{n_B}. \quad (4.11)$$

Якщо ця реакція протікає за умов $c_A \ll c_B$ (що практично досягається вже у випадку десятикратного надлишку речовини), то внаслідок значного

надлишку речовини В її концентрація у ході реакції залишається практично незмінною ($c_B \approx \text{const}$), і рівняння (4.11) перетворюється на співвідношення:

$$v = k' c_A^{n_A}. \quad (4.12)$$

де $k' = k c_B^{n_B}$ – так звана **псевдоконстанта швидкості реакції**.

У цьому випадку загальний порядок реакції (4.10) виявляється однаковим з її частковим порядком за компонентом А: $n' \approx n_A$, причому n' називають уявним або псевдопорядком реакції.

Якщо виразити з (4.8) константу швидкості хімічної реакції k :

$$k = \frac{v}{c_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} \dots c_{A_i}^{n_i}}, \quad (4.13)$$

легко встановити фізичне значення k . Дійсно, з (4.13) помітно, що константа швидкості хімічної реакції чисельно дорівнює швидкості цієї реакції, якщо поточні концентрації всіх учасників хімічної реакції дорівнюють одиниці. Внаслідок цього константу швидкості іноді називають **питомою швидкістю** хімічної реакції.

Як видно з (4.13), розмірність константи швидкості хімічної реакції пов'язана з розмірностями v і c . Якщо виражати час в секундах, а концентрацію реагентів у молях на літр, виявляється, що $[k] = (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{1-n} \cdot \text{с}^{-1}$ або, у загальному випадку, $[k] = [\text{концентрація}]^{1-n} \cdot [\text{час}]^{-1}$. Розмірність константи швидкості реакції залежить від порядку реакції n , тому константи швидкостей реакцій різних порядків (що мають різну розмірність) порівнювати не має сенсу. Швидкості реакцій різного порядку мають однакову розмірність та їх можна зіставляти.

Якщо реакція протікає у газовій фазі, то швидкість даної реакції можна виражати не через поточні концентрації, а через поточний парціальний тиск учасників реакції. У цьому випадку рівняння швидкості реакції (4.2) набуде вигляду:

$$v_i = \pm \frac{dp_i}{d\tau}, \quad [v_i] = [\text{тиск}] \cdot [\text{час}]^{-1}. \quad (4.14)$$

Розмірність швидкості реакції залежатиме від того, в яких одиницях виражають парціальний тиск учасника реакції та час: $\text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$, $\text{атм} \cdot \text{с}^{-1}$, $\text{атм} \cdot \text{хв}^{-1}$ тощо.

Основний постулат хімічної кінетики для газофазної реакції, що протікає за рівнянням (4.6), записується як:

$$v = k p_{A_1}^{n_1} p_{A_2}^{n_2} \dots p_{A_i}^{n_i}, [k] = [\text{тиск}]^{1-n} \cdot [\text{час}]^{-1}. \quad (4.15)$$

Наприклад, для $n = 2$ за $[p] = \text{Па}$ та $[\tau] = \text{хв}$ $[k] = \text{Па}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$.

Швидкість гомогенної хімічної реакції залежить від природи та концентрацій (парціальних тисків) учасників реакції, температури, тиску (для газофазних реакцій; для рідкофазних ця залежність виражена слабо через те, що стисливість рідин дуже мала), наявності каталізатора (або інгібітора) та ряду інших факторів (наприклад, природи розчинника – для реакцій, які відбуваються у розчинах).

Каталізатором називають речовину, що підвищує, а **інгібітором** – яка знижує швидкість хімічної реакції. Інакше кажучи, каталізатор прискорює, а інгібітор уповільнює хімічну реакцію, причому ні каталізатор, ні інгібітор у ході хімічної реакції не змінюються і після проведення реакції можуть бути вилучені із реакційної системи для подальшого використання.

Константа швидкості хімічної реакції не залежить від концентрацій (парціальних тисків) учасників реакції (див. (4.13) і нижче) таї залежить від усіх інших параметрів, що впливають на швидкість хімічної реакції. Як видно з (4.11) і (4.12), k' залежить від концентрації учасника реакції В і саме тому називається псевдоконстантою швидкості реакції.

Чисельне значення швидкості та константи швидкості хімічної реакції залежить від того, у чому виражені час та концентрації (парціальні тиски) учасників реакції. Поєднуючи рівняння (4.7) і (4.8), отримаємо вираз:

$$\pm \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dc_{A_i}}{d\tau} = v = k c_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} \dots c_{A_i}^{n_i}, \quad (4.16)$$

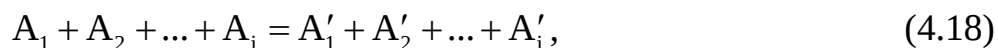
яке, у разі $v_i = 1$ і виражене через швидкість зменшення концентрації вихідного реагенту (як найчастіше і проводять кінетичний опис хімічних реакцій), має вигляд:

$$-\frac{dc_{A_i}}{d\tau} = v = k c_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} \dots c_{A_i}^{n_i}, \quad (4.17)$$

Рівняння (4.17) називають **кінетичним рівнянням необоротної реакції у диференційній формі** або **диференційною формою запису кінетичного рівняння необоротної реакції**.

4.2 Застосування основного постулату хімічної кінетики до незворотних реакцій

Реакції характеризують кінетичним рівнянням, за допомогою якого можна, зокрема, розрахувати значення константи швидкості хімічної реакції, а також концентрації учасників реакції (як вихідних реагентів, так і продуктів реакції) в будь-який момент часу. Нижче буде розглянуто застосування рівняння (4.17) до реакцій типу:



в яких стехіометричні коефіцієнти для всіх реагуючих речовин дорівнюють одиниці. У цьому випадку $\nu_i = \nu$, тобто швидкості реакції за різними компонентами дорівнюють швидкості реакції у цілому. Крім того, надалі ми розглядатимемо проходження реакції за умови, що:

$$c_{0, A_1} = c_{0, A_2} = \dots = c_{0, A_i} = c_{0, A}, \quad (4.19)$$

тобто якщо початкові концентрації всіх вихідних реагентів однакові, і за $V = \text{const}$ (природно, що і поточні концентрації всіх вихідних реагентів за цього також будуть однакові).

Необоротні реакції 0-го порядку. Для необоротної (однобічної) реакції нульового порядку ($n = 0$) типу $A \rightarrow B$ кінетичне рівняння у диференційній формі має вигляд:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_0 c_A^0 = k_0, \quad (4.20)$$

де k_0 – константа швидкості незворотної реакції 0-го порядку.

Розділяючи змінні та інтегруючи це рівняння у межах від $\tau = 0$ до $\tau = \tau$ за часом (і від $c_A = c_{0,A}$ до $c_A = c_A$ за концентрацією):

$$-\int_{c_{0,A}}^{c_A} dc_A = \int_0^{\tau} k_0 d\tau = k_0 \int_0^{\tau} d\tau,$$

отримаємо кінетичні рівняння для незворотної реакції 0-го порядку у інтегральній формі:

$$c_A = c_{0,A} - k_0 \tau; \quad (4.21)$$

$$k_0 = \frac{1}{\tau} (c_{0,A} - c_A). \quad (4.22)$$

Як видно з (4.20), нульовий порядок реакції означає відсутність залежності швидкості реакції ($v = -\frac{dc_A}{d\tau}$) від концентрації реагуючої речовини c_A . Це можливо у випадках, якщо: а) концентрація реагенту автоматично підтримується постійною (наприклад, у насиченому розчині речовини, яка контактує з надлишком цієї речовини); б) швидкість реакції визначається не концентрацією реагуючої речовини, яка дуже велика і практично не змінюється (або змінюється незначно) під час реакції, а іншими факторами – концентрацією каталізатора (за гомогенного каталізу) або ферменту (за ферментативного каталізу), кількістю поглиненого світла (для фотохімічних реакцій) та ін.

Як видно з (4.21), значення константи швидкості незворотної реакції 0-го порядку можна знайти із залежності $c_A = f(\tau)$ (рис. 4.2); k_0 має розмірність $[k_0] = [\text{концентрація}] \cdot [\text{час}]^{-1}$, при цьому якщо концентрація вимірюється у молях на літр, а час – у хвилинах, то $[k_0] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}]$.

Важливою кінетичною характеристикою хімічної реакції є **час (період) напівперетворення** або **час (період) напіврозпаду** $\tau_{1/2}$ даної вихідної речовини, тобто час, протягом якого концентрація вихідної речовини зменшується вдвічі (час, за який перетворюється половина вихідної речовини). Отже, якщо $\tau = \tau_{1/2}$, то $c_A = c_{0,A}/2$. Підставляючи це в рівняння (4.21), отримаємо формулу для розрахунку часу напівперетворення $\tau_{1/2}$ необротної реакції 0-го порядку:

$$\tau_{1/2} = \frac{c_{0,A}}{2k_0}. \quad (4.23)$$

Як видно з (4.23), для незворотної реакції 0-го порядку $\tau_{1/2}$ збільшується зі збільшенням початкової концентрації $c_{0,A}$ вихідного реагенту (у випадку речовини А).

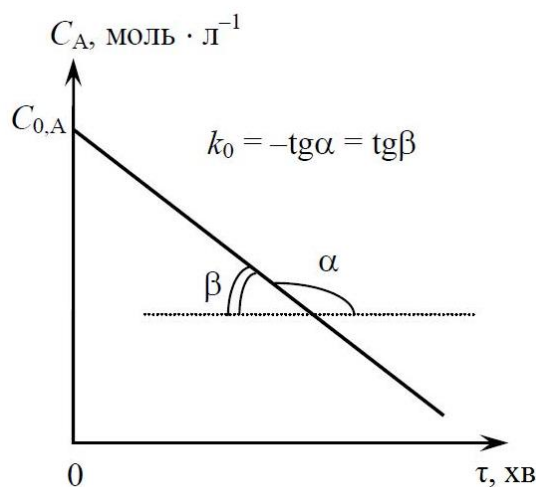


Рисунок 4.2 – Графічне визначення константи швидкості необоротної реакції 0-го порядку k_0

Необоротні реакції 1-го порядку. Диференційна форма запису кінетичного рівняння для необоротної (однобічної) реакції першого порядку ($n = 1$) типу $A \rightarrow B$ має вигляд:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A^1 = k_1 c_A, \quad (4.24)$$

де k_1 – константа швидкості незворотної реакції 1-го порядку.

Розділяючи у рівнянні (4.24) змінні та інтегруючи це рівняння в межах від $\tau = 0$ до $\tau = \tau$ за часом і від $c_A = c_{0,A}$ до $c_A = c_A$ за концентрацією:

$$-\int_{c_{0,A}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = \int_0^{\tau} k_1 d\tau = k_1 \int_0^{\tau} d\tau,$$

отримаємо кінетичні рівняння для необоротної реакції 1-го порядку у інтегральній формі:

$$\ln c_A = \ln c_{0,A} - k_1 \tau; \quad (4.25)$$

$$\ln \frac{c_{0,A}}{c_A} = k_1 \tau; \quad (4.26)$$

$$\ln \frac{1}{(1 - \alpha_A)} = k_1 \tau \text{ або } -\ln(1 - \alpha_A) = k_1 \tau; \quad (4.27)$$

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{0,A}}{c_A} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{(1 - \alpha_A)}, \quad (4.28)$$

де $\alpha_A = \frac{\Delta c_A}{c_{0,A}} = \frac{c_{0,A} - c_A}{c_{0,A}}$ – ступінь перетворення вихідного реагента (речовини А). Основна зручність рівняння (4.28) полягає в тому, що з його допомогою можна описувати кінетику необоротної реакції 1-го порядку якщо концентрація вихідного реагенту А невідома (не задана).

Як видно з (4.25), значення константи швидкості необоротної реакції 1-го порядку можна визначити із залежності $\ln c_A = f(\tau)$ (рис. 4.3); k_1 має розмірність $[k_1] = [\text{час}^{-1}]$, при цьому якщо час вимірюється у хвилинах, то $[k_1] = [\text{хв}^{-1}]$.

Вираз для періоду напівперетворення $\tau_{1/2}$ необоротної реакції 1-го порядку має вигляд:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,0693}{k_1}. \quad (4.29)$$

Як очевидно з (4.29), величина періоду напівперетворення для необоротної реакції 1-го порядку ($n = 1$) не залежить від початкової концентрації вихідного реагенту $c_{0,A}$.

Крім часу напівперетворення, при описі кінетики хімічних реакцій використовують ще ряд характеристичних часових проміжків або тривалостей часткового реагування τ_α , тобто часу, за які реакція проходить на певну глибину (досягає певного ступеня перетворення вихідного реагенту – αA , якщо вихідний реагент – речовина А). У разі необоротної реакції 1-го порядку вони пов'язані з константою швидкості реакції простими співвідношеннями:

$$\begin{aligned} \tau_{1/4} &= \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-0,25} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{4}{3}; \\ \tau_{1/3} &= \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-1/3} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{3}{2}; \\ \tau_{0,9} &= \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-0,9} = \frac{1}{k_1} \ln 10; \\ \tau_{0,99} &= \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-0,99} = \frac{1}{k_1} \ln 100 \text{ і т. д.} \end{aligned}$$

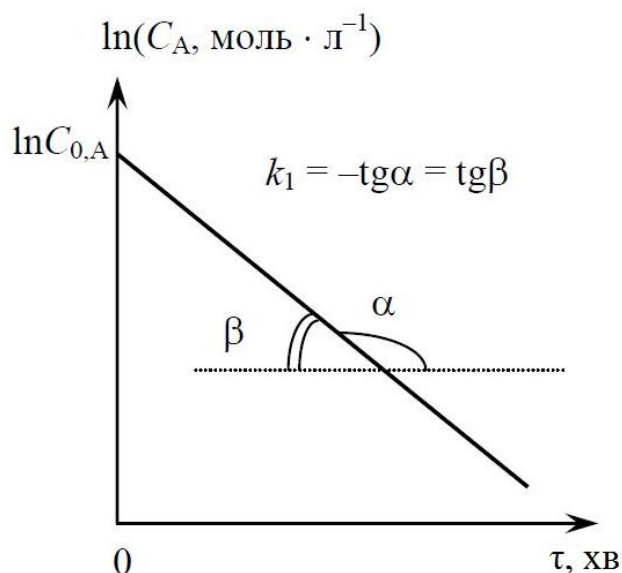


Рисунок 4.3 – Графічне визначення константи швидкості необоротної реакції 1-го порядку k_1

Необоротні реакції 2-го порядку. Для необоротної (однобічної) реакції другого порядку ($n = 2$) типу $2A \rightarrow B$ або $A + B \rightarrow D$ за умови рівності початкових концентрацій вихідних реагентів А і В ($c_{0,A} = c_{0,B}$) кінетичне рівняння у диференціальній формі має вигляд:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_2 c_A^2, \quad (4.30)$$

де k_2 – константа швидкості незворотної реакції 2-го порядку.

Розділяючи змінні та інтегруючи це рівняння в межах від $\tau = 0$ до $\tau = \tau$ за часом і від $c_A = c_{0,A}$ до $c_A = c_A$ за концентрацією:

$$-\int_{c_{0,A}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = \int_0^{\tau} k_2 d\tau = k_2 \int_0^{\tau} d\tau,$$

отримаємо кінетичні рівняння для незворотної реакції 2-го порядку у інтегральній формі:

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{0,A}} + k_2 \tau; \quad (4.31)$$

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{0,A}} \right) = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{c_{0,A} - c_A}{c_A c_{0,A}}. \quad (4.32)$$

Враховуючи (4.31), значення константи швидкості необоротної реакції 2-го порядку можна визначити із залежності $\frac{1}{c_A} = f(\tau)$ (рис. 4.4). Розмірність константи швидкості реакції 2-го порядку $[k_2] = [\text{концентрація}]^{-1} \cdot [\text{час}]^{-1}$; якщо концентрацію вимірюють у моль/л, а час – у хвилинах, то $[k_2] = [\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{хв}^{-1}]$. Вираз для періоду напівперетворення $\tau_{1/2}$ необоротної реакції 2-го порядку має вигляд:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{c_{0,A} k_2}, \quad (4.33)$$

тобто в даному випадку період напівперетворення $\tau_{1/2}$ зменшується зі збільшенням початкової концентрації вихідного реагенту $c_{0,A}$.

Якщо під час протікання незворотної (односторонньої) реакції другого порядку ($n = 2$) типу $A + B \rightarrow D + E$ початкові концентрації вихідних реагентів А та В різні ($c_{0,A} \neq c_{0,B}$), то реакція має перший порядок за речовиною А ($n_A = 1$) і перший порядок за речовиною В ($n_B = 1$), а її кінетичне рівняння у диференціальній формі має вигляд:

$$\frac{dc_x}{d\tau} = k_2 c_A c_B, \quad (4.34)$$

де $c_x = c_{0,A} - c_A = c_{0,B} - c_B$ – концентрація будь-якого з утворених продуктів реакції (D або E), що були на момент часу τ .

Інтегруючи по частинам рівняння (4.34) у відповідних межах, отримуємо кінетичне рівняння в інтегральній формі для незворотної реакції 2-го порядку за різних початкових концентраціях вихідних реагентів А і В ($c_{0,A} \neq c_{0,B}$):

$$\frac{dc_x}{d\tau} = k_2 \tau = \frac{1}{c_{0,A} - c_{0,B}} \ln \frac{c_{0,B} c_A}{c_{0,A} c_B}. \quad (4.35)$$

У даному випадку також можна говорити про час напівпреперетворення, однак таких часів буде два: $\tau_{1/2,A} \neq \tau_{1/2,B}$.

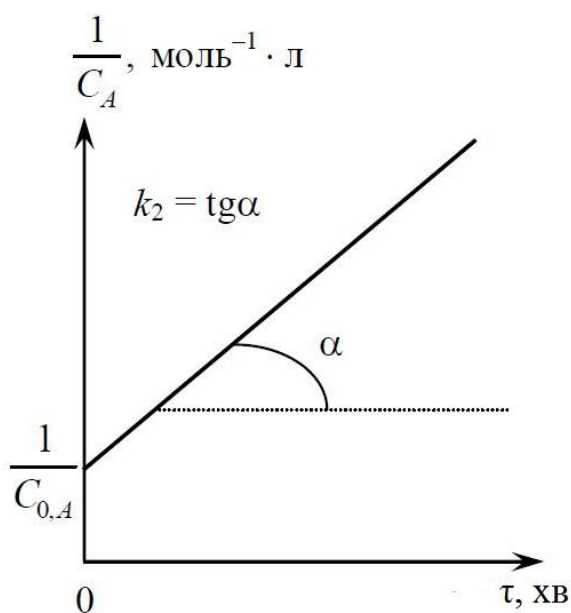


Рисунок 4.4 – Графічне визначення константи швидкості необоротної реакції 2-го порядку k_2

Необоротні реакції 3-го порядку. Диференційна форма запису кінетичного рівняння для незворотної (односторонньої) реакції третього порядку ($n = 3$) типу $3A \rightarrow E$ або $A + B + D \rightarrow E + F$ за умови рівності початкових концентрацій вихідних реагентів ($c_{0,A} = c_{0,B} = c_{0,D}$) має вигляд:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_3 c_A^3, \quad (4.36)$$

де k_3 – константа швидкості незворотної реакції 3-го порядку.

Розділяючи в рівнянні (4.36) змінні та інтегруючи це рівняння в межах від $\tau = 0$ до $\tau = \tau$ за часом (і від $c_A = c_{0,A}$ до $c_A = c_A$ за концентрацією):

$$-\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^3} = \int_0^{\tau} k_3 d\tau = k_3 \int_0^{\tau} d\tau,$$

отримаємо кінетичні рівняння для незворотної реакції 3-го порядку в інтегральній формі:

$$\frac{1}{c_A^2} = \frac{1}{c_{0,A}^2} + 2k_3 \tau; \quad (4.37)$$

$$k_3 = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_{0,A}^2} \right) = \frac{1}{2\tau} \cdot \frac{c_{0,A}^2 - c_A^2}{c_A^2 c_{0,A}^2}. \quad (4.38)$$

З урахуванням (4.37) значення константи швидкості необоротної реакції 3-го порядку можна визначити із залежності $\frac{1}{c_A^2} = f(\tau)$ (рис. 4.5). Розмірність константи швидкості $[k_3] = [\text{концентрація}]^{-2} \cdot [\text{час}]^{-1}$; якщо концентрацію вимірюють у молях на літр, а час – у хвилинах, то $[k_3] = [\text{моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{хв}^{-1}]$.

Рівняння для періоду напівперетворення $\tau_{1/2}$ незворотної (однобічної) реакції 3-го порядку має вигляд:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{c_{0,A}^2 k_3}, \quad (4.39)$$

тобто за $n = 3$ величина періоду напівперетворення $\tau_{1/2}$ зменшується за збільшення початкової концентрації вихідного реагенту $c_{0,A}$, причому це зменшення виражено сильніше, ніж для $n = 2$.

Необоротні реакції n -го порядку. Кінетичне рівняння незворотної реакції n -го порядку ($n \neq 1$) у диференціальній формі за умови рівності початкових концентрацій всіх вихідних реагентів ($c_{0,i} = c_{0,A}$) має вигляд:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_n c_A^n, \quad (4.40)$$

де k_n – константа швидкості незворотної реакції n -го порядку.

Розділивши змінні (c_A та τ) у рівнянні (4.40):

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_n c_A^n,$$

і проінтегрувавши його в межах від 0 до τ (за часом) та від $c_{0,A}$ (початкова концентрація речовини А в момент часу $\tau = 0$) до c_A , отримаємо для всіх n (крім $n = 1$) рівняння, які є інтегральними формами кінетичного рівняння необоротної реакції n -го порядку:

$$\frac{1}{c_A^{n-1}} = \frac{1}{c_{0,A}^{n-1}} + (n-1)k_n \tau; \quad (4.41)$$

$$k_n = \frac{1}{(n-1)\tau} \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{0,A}^{n-1}} \right) = \frac{1}{(n-1)\tau} \cdot \frac{c_{0,A}^{n-1} - c_A^{n-1}}{c_A^{n-1} c_{0,A}^{n-1}}. \quad (4.42)$$

Рівняння часу напівперетворення $\tau_{1/2}$ незворотної реакції n -го порядку має вигляд:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1) c_{0,A}^{n-1}}. \quad (4.43)$$

Як слідує з рівняння (4.43), період напівперетворення $\tau_{1/2}$ незворотної реакції порядку n обернено пропорційний початковій концентрації вихідного реагенту $c_{0,A}$ у ступені $(n-1)$.

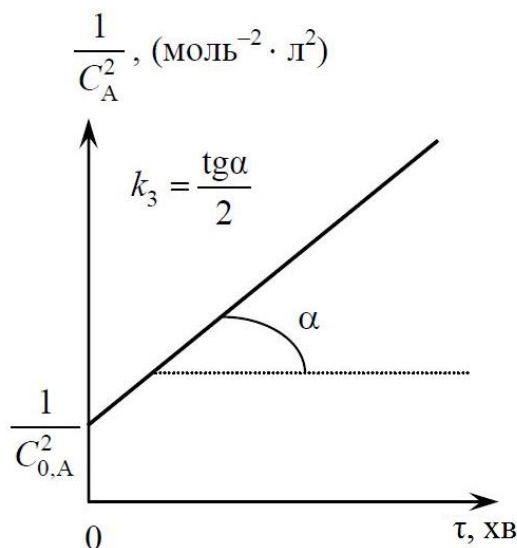


Рисунок 4.5 – Графічне визначення константи швидкості необоротної реакції 3-го порядку k_3

4.3 Методи визначення порядку реакції

Порядок реакції можна визначити з експериментальних даних щодо зміни концентрації реагуючих речовин з плином часу за будь-якої постійної температури. Для знаходження порядку реакції різними методами використовують два підходи:

- а) метод надлишків (метод ізолювання Оствальда);
- б) метод рівних концентрацій (метод Вант-Гоффа).

Перший метод застосовують щодо часткових порядків реакції по різних речовинам. Для цього концентрації всіх реагентів, крім того, частковий порядок реакції за яким визначають, беруть у великому надлишку (на практиці часто достатньо десятикратного надлишку). Наприклад, для визначення часткового порядку реакції:



за речовиною А (n_A) початкові концентрації всіх інших реагентів (В і D) беруть у великому надлишку ($c_{0, B}; c_{0, D} \gg c_{0, A}$), тому можна вважати, що поточні концентрації цих речовин у ході реакції практично не змінюються ($c_B \approx c_{0, B}; c_D \approx c_{0, D}$), внаслідок чого кінетичне рівняння у диференційній формі для даної реакції матиме вигляд:

$$v = k c_A^{n_A} c_B^{n_B} c_D^{n_D} \approx k^* c_A^{n_A}, \quad (4.45)$$

де $k^* = k c_B^{n_B} c_D^{n_D}$ – псевдоконстанта швидкості реакції.

Проводячи експеримент аналогічним чином, але вже за інших співвідношеннях концентрацій (спочатку за невеликої кількості речовини В ($c_{0, A}; c_{0, D} \gg c_{0, B}$), а потім речовини D ($c_{0, A}; c_{0, B} \gg c_{0, D}$)), слідом за частковим порядком реакції за речовиною А (n_A) визначають часткові порядки реакції за речовинами В (n_B) і D (n_D), після чого за рівнянням (4.46) розраховують повний (загальний) порядок реакції (n):

$$n = n_A + n_B + n_D. \quad (4.46)$$

Другий метод застосовують щодо повного (загального) порядку реакції. Для цього початкові концентрації всіх вихідних реагентів беруть однаковими. Так, для реакції (4.44) за цих умов ($c_{0, A} = c_{0, B} = c_{0, D}$) кінетичне рівняння має вигляд:

$$v = k c_A^{n_A} c_B^{n_B} c_D^{n_D} = k c_A^{n_A + n_B + n_D} = k c_A^n. \quad (4.47)$$

Обробляючи це рівняння, знаходять загальний порядок реакції n . Іноді ці способи комбінують. Наприклад, визначають часткові порядки реакції (4.44) за речовинами А і В (n_A і n_B) та її загальний порядок n . Потім із отриманих даних знаходять частковий порядок реакції (4.44) за речовиною D (n_D).

Якщо у рівнянні реакції:



стехіометричні коефіцієнти $\nu_A \neq \nu_B$, під час визначення повного порядку реакції n початкові концентрації вихідних реагентів (А і В) вибирають так, щоб виконувалося співвідношення $\nu_B c_{0,A} = \nu_A c_{0,B}$.

Методи визначення порядку реакції можна розділити на диференціальні та інтегральні, аналітичні та графічні. До **інтегральних** відносяться методи, засновані на використуванні інтегральних форм кінетичних рівнянь для реакцій відповідних порядків; у **диференціальному** методі використовуються диференціальні форми кінетичних рівнянь.

У **аналітичних** методах застосовується таблична (аналітична) форма представлення експериментальних кінетичних даних; за використання **графічних** методів експериментальні дані подають у графічному вигляді.

Інтегральні та диференціальні методи мають свої переваги та недоліки. Основною перевагою інтегральних методів і те, що у них для визначення порядку реакції використовується концентрація реагенту, яку безпосередньо визначають з досліду, тоді як у диференціальних методах використовують значення швидкості хімічної реакції за різних поточних концентрацій реагенту (на різні моменти часу), які додатково розраховують з експериментальних залежностей $c_i = f(\tau)$, графічно або аналітично диференціюючи ці залежності.

Диференціювання значно ускладнює розрахунки і призводить до суттєвого збільшення їх похибки.

Безперечною перевагою диференціальних методів перед інтегральними є те, що за їх використання порядок реакції визначається безпосередньо з основного кінетичного рівняння для досліджуваної реакції:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_n c_A^n,$$

без будь-яких додаткових припущень, тоді як знаходження порядку реакції за допомогою більшості інтегральних методів засноване на попередньому виборі інтегрального рівняння з подальшою **перевіркою** того, чи добре обране рівняння описує експериментальні кінетичні дані.

На практиці серед інтегральних найчастіше застосовують метод підбору (підстановки), графічний метод та метод періоду напівперетворення, серед диференціальних – метод Вант-Гоффа.

Метод **підбору (підстановки)** заснований на тому, що константа швидкості хімічної реакції k не залежить від концентрації учасників реакції: $k \neq f(c)$. Метод підбору полягає у підстановці експериментальних кінетичних даних за залежністю концентрації реагуючої речовини від часу $c = f(\tau)$ в інтегральні рівняння для констант швидкості реакцій різних порядків (4.22, 4.28, 4.32, 4.35, 4.38). Якщо розраховані за якимись із зазначених рівнянь (наприклад, за формулою (4.32)) значення константи швидкості хімічної реакції залишаються постійними (у межах похибки експерименту), то порядок реакції знайдений (наприклад, $n = 2$). Якщо ж жодне з рівнянь не підходить, це означає, що реакція йде більш складним шляхом (наприклад, сумарний порядок реакції є дробовим).

Для наочності отримані результати іноді представляють графічно як залежність $k_n = f(c)$ чи $k_n = f(\tau)$. На рисунку 4.6 представлені подібні залежності, якщо порядок досліджуваної реакції n дорівнює 2. Як видно з рисунку 4.6, у цьому випадку (для $n = 2$) прямими та горизонтальними є залежності $k_2 = f(c)$ і $k_2 = f(\tau)$.

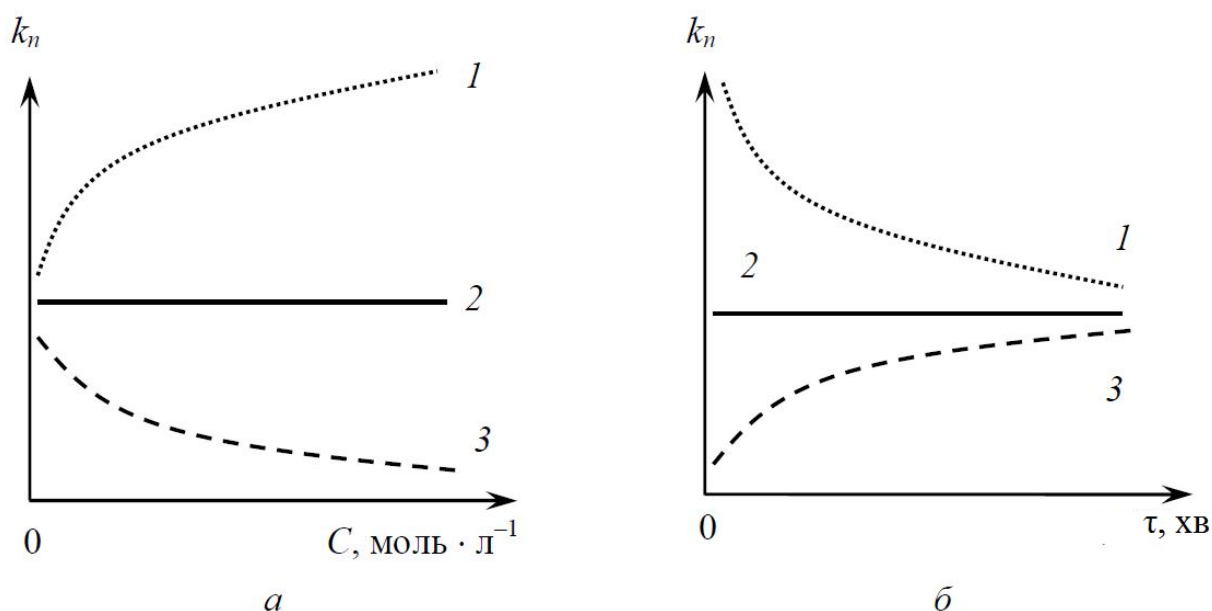


Рисунок 4.6 – Залежність констант швидкості реакції k_n , розрахованих для різних порядків n , від поточної концентрації вихідного реагенту (а) та часу (б). Незалежність величини k_n від c і τ ($k_n \neq f(c)$ або $k_n \neq f(\tau)$) за $n = 2$ вказує на те, що реакція має другий порядок

Залежність $k_1 = f(c)$ є зростаючою, а $k_3 = f(c)$ – спадаючою (рис. 4.6, а). За розгляду залежностей $k_n = f(\tau)$ зростаючою буде залежність $k_3 = f(\tau)$, а спадаючою – $k_1 = f(\tau)$ (рис. 4.6, б).

Побудова залежностей, аналогічних наведеним на рис. 4.6, зручна й тим, що під час аналізу реакцій, що мають дійсно дробовий порядок, це дозволяє хоча б приблизно оцінити величину необхідного порядку реакції (за розбіжністю кривих $k_n = f(c)$ або $k_n = f(\tau)$ для різних n).

Так, наприклад, якщо побудована залежність $k_1 = f(c)$ є зростаючою, а $k_2 = f(c)$ – спадаючою, то це означає, що порядок реакції дробовий і знаходиться в межах $1 < n < 2$ (під час аналізу залежностей $k_n = f(\tau)$ у цьому випадку крива $k_1 = f(\tau)$ буде спадаючою, а $k_2 = f(\tau)$ – зростаючою).

Графічний метод, по суті, є різновидом методу підбору із графічною інтерпретацією результатів. Метод заснований у тому, що з незворотних (односторонніх) реакцій цілих ($n = 0, 1, 2, 3$) порядків лінійними є різні індивідуальні функції концентрації:

$$\begin{aligned} c &= c_0 - k_0 \tau; \\ \ln c &= \ln c_0 - k_1 \tau; \\ \frac{1}{c} &= \frac{1}{c_0} + k_2 \tau; \\ \frac{1}{c^2} &= \frac{1}{c_0^2} + 2k_3 \tau. \end{aligned}$$

Наведені співвідношення є рівняннями прямих у координатах $c = f(\tau)$ ($n = 0$), $\ln c = f(\tau)$ ($n = 1$), $\frac{1}{c} = f(\tau)$ ($n = 2$), $\frac{1}{c^2} = f(\tau)$ ($n = 3$). За експериментальним даним будують графіки у зазначених координатах і шукають, у якому випадку спостерігатиметься лінійна залежність відповідної функції концентрації від часу. Лінійність такої залежності свідчить про правильність вибору порядку реакції n .

Так, на рисунку 4.7 наведені зазначені залежності для випадку, коли реакція має другий порядок ($n = 2$). Якщо всі побудовані залежності ($c = f(\tau)$, $\ln c = f(\tau)$, $\frac{1}{c} = f(\tau)$, $\frac{1}{c^2} = f(\tau)$) нелінійні, значить, досліджувана реакція має дробовий (нецілочислений) порядок.

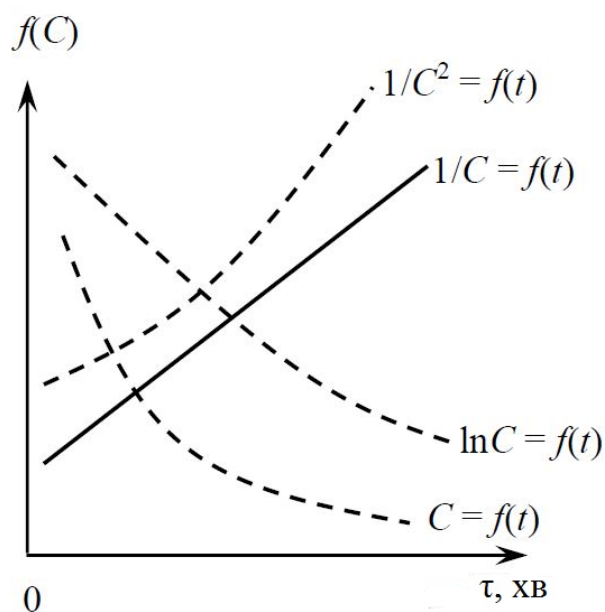


Рисунок 4.7 – Визначення порядку реакції графічним способом

Лінійність залежності $\frac{1}{C} = f(\tau)$ вказує на те, що реакція має другий порядок

Метод **періоду напівперетворення** (або **метод Оствальда – Нойсса**) заснований на тому, що для реакцій різних порядків величина періоду напівперетворення $\tau_{1/2}$ по-різному залежить від початкової концентрації вихідних реагентів C_0 .

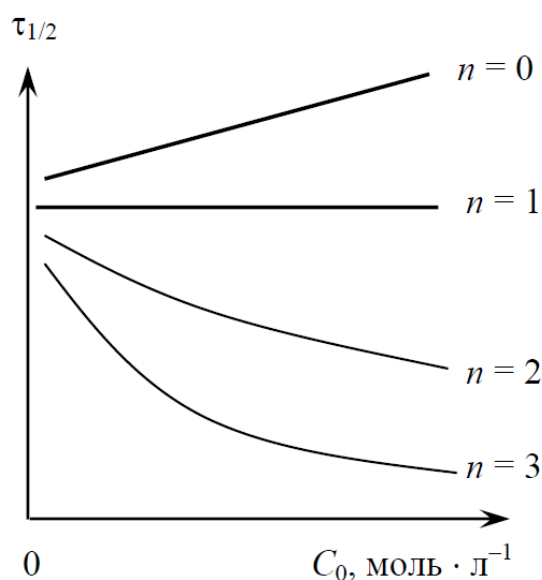


Рисунок 4.8 – Залежність величини періоду напівперетворення $\tau_{1/2}$ незворотних реакцій різних порядків n від початкової концентрації вихідних реагентів C_0

Як слідує з формул (4.23, 4.29, 4.33 та 4.39) і рисунку 4.8, величина $\tau_{1/2}$ для реакції нульового порядку ($n = 0$) зростає зі зростанням c_0 , для $n = 1$ – не залежить від початкової концентрації вихідних реагентів, а для $n \geq 2$ зменшується за збільшення c_0 , причому зі зростанням n це зменшення стає більш вираженим. Враховуючи це, оцінити величину порядку реакції можна з залежності $\tau_{1/2} = f(c_0)$; відсутність впливу c_0 на $\tau_{1/2}$ вказує на те, що реакція має перший порядок.

Кількісно визначити порядок будь-якої незворотної реакції (крім $n = 1$) можна, використовуючи рівняння (4.43), з якого видно що:

$$\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{c_0^{n-1}}.$$

Логарифмуючи це рівняння, отримаємо:

$$\lg \tau_{1/2} = \text{const}' - (n - 1) \lg c_0.$$

з якої видно, що порядок реакції можна визначити з залежності $\lg \tau_{1/2} = f(\lg c_0)$, якщо провести реакцію за різних значень початкових концентрацій вихідних реагентів c_0 і експериментально визначити в кожному випадку величину періоду напівперетворення $\tau_{1/2}$ (рис. 4.9).

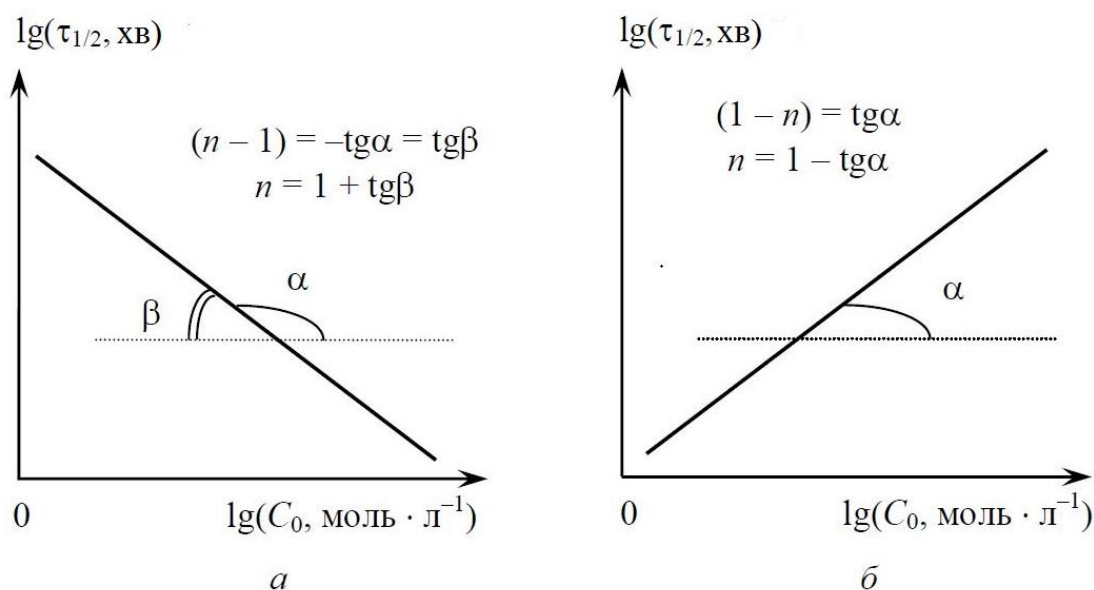


Рисунок 4.9 – Графічне визначення порядку реакції за величинами періодів напівперетворення $\tau_{1/2}$ незворотної реакції за різних початкових концентрацій вихідних реагентів c_0 : а – $n > 1$; б – $n < 1$

Іноді для визначення порядку реакції за методом Оствальда – Нойсса експериментально знаходять лише два значення часу напівперетворення $\tau_{1/2}'$ і $\tau_{1/2}''$ за двох різних початкових концентрацій вихідних реагентів (c_0' і c_0''). У цьому випадку порядок реакції n визначають не графічно, а аналітично, використовуючи формулу:

$$n = \frac{\lg(\tau_{1/2}' / \tau_{1/2}'')}{\lg(c_0'' / c_0')} + 1. \quad (4.48)$$

Перевагою даного методу є те, що за його допомогою можна визначати будь-який порядок реакції – цілий чи дробовий, позитивний чи негативний.

У **диференціальному методі Вант-Гоффа** використовують диференційну форму кінетичного рівняння незворотної реакції n -го порядку за однаковості початкових концентрацій всіх вихідних реагентів ($c_{0,i} = c_0$):

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = k_n c^n.$$

Логарифмуючи це рівняння, отримаємо:

$$\lg v = \lg k_n + n \lg c. \quad (4.49)$$

Таким чином, якщо побудувати графік залежності логарифму швидкості хімічної реакції від логарифму концентрації (див. рис. 4.10), порядок реакції можна визначити як тангенс кута нахилу прямої до позитивного напрямку осі абсцис, а константу швидкості реакції – за величиною відрізка, що відсікається прямою на осі ординат (за $\lg c = 0$, тобто за $c = 1$). З іншого боку, константу швидкості реакції можна знайти за формулою:

$$\lg v = \lg k_n = \lg v - n \lg c \text{ або } k_n = v c^{-n}, \quad (4.50)$$

використовуючи значення швидкості реакції v за будь-якої поточної концентрації c і попередньо з графіка залежності $\lg v = f(\lg c)$, якщо визначити значення порядку досліджуваної реакції n .

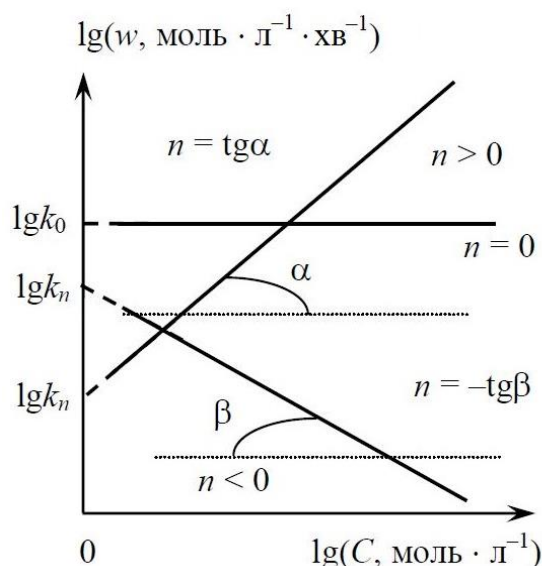


Рисунок 4.10 – Визначення порядку n та константи швидкості реакції k_n за допомогою диференціального методу Вант-Гоффа

Розрахунки можна проводити з використанням як істинних, так і середніх швидкостей хімічної реакції. У першому випадку істинні швидкості реакції v_i за різних поточних концентрацій вихідного реагента c_i визначають із залежності $c = f(\tau)$ (рис. 4.11). Для цього до лінії залежності $c = f(\tau)$ у різних точках за τ_1, τ_2, τ_3 проводять дотичні, за тангенсами кутів нахилу яких до позитивного напрямку осі абсцис розраховують значення істинних швидкостей реакції в ці моменти часу (v_1, v_2, v_3 за τ_1, τ_2, τ_3 відповідно). Як видно із рисунку 4.11, ці швидкості відповідають поточним концентраціям c_1, c_2, c_3 (v_1 за c_1 і т. д.).

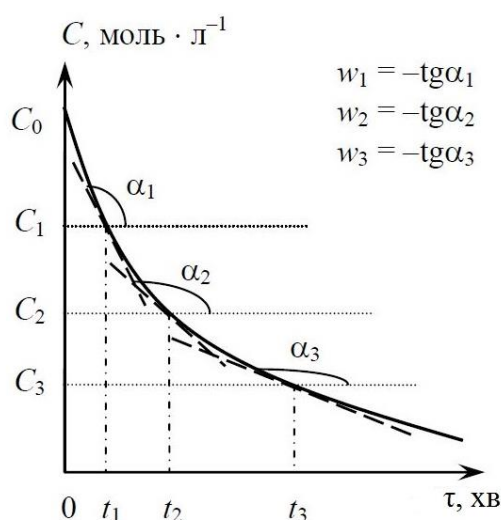


Рисунок 4.11 – Визначення істинних швидкостей хімічної реакції v за різних поточних концентрацій c вихідного реагенту

Використовуючи рівняння (4.49), порядок реакції n можна знайти також за двома значеннями початкових швидкостей (v_0' і v_0''), які відповідають двом різним початковим концентраціям (c_0' і c_0'') або двом значенням швидкостей (v' і v'') за двох поточних концентрацій (c' і c'') відповідно:

$$n_1 = \frac{\lg(v_0' / v_0'')}{\lg(c_0' / c_0'')}, \quad n_2 = \frac{\lg(v' / v'')}{\lg(c' / c'')}. \quad (4.51)$$

Порядок n_1 , визначений за початковим концентраціям, називається **концентраційним (істинним) порядком** реакції, а порядок n_2 , знайдений за поточними концентраціями – **тимчасовим порядком** реакції. Порядки n_1 і n_2 можуть не збігатися, якщо продукти реакції (або проміжні речовини – напівпродукти або інтермедіати) інгібують або каталізують процес.

Якщо тимчасовий порядок більший за концентраційний, то швидкість реакції зменшується швидше, ніж можна очікувати з концентраційного порядку, тобто проміжні речовини інгібують (гальмують) процес. Якщо ж тимчасовий порядок менший за концентраційний, то реакція автокаталізується проміжними продуктами реакції.

На практиці іноді для визначення порядку реакції за рівнянням (4.51) замість дійсних швидкостей хімічної реакції v використовують середні значення $\bar{v}$, які визначають не з залежностей $c = f(\tau)$, а за рівнянням (4.52) (якщо швидкість реакції знаходять за спадаючими концентраціями вихідних реагентів):

$$\bar{v} = -\frac{\Delta c}{\Delta \tau} = -\frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{c_1 - c_2}{\tau_2 - \tau_1}, \quad (4.52)$$

де c_1 і c_2 – поточні концентрації вихідного реагенту в моменти часу τ_1 та τ_2 .

Середню швидкість $\bar{v}$ відносять або до середини відповідного часового інтервалу ($\tau = \frac{\tau_1 + \tau_2}{2}$) або до середньої концентрації вихідного реагенту в цьому інтервалі ($c = \frac{c_1 + c_2}{2}$).

4.4 Складні реакції

Під час вивчення кінетики складних реакцій, що складаються з декількох елементарних стадій, використовують принцип незалежності хімічних реакцій: якщо в системі протікає декілька простих реакцій, кожна з них підпорядковується основному постулату хімічної кінетики незалежно від інших реакцій. Розглянемо основні типи складних реакцій (оборотні, паралельні, послідовні) для спрощення вважаючи, що елементарні стадії цих реакцій мають 1-й порядок кожна.

Оборотні реакції. Для реакції типу:



закон діючих мас записується так:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k^+ c_A - k^- c_B, \quad (4.54)$$

де k^+ і k^- – константи швидкості прямої і зворотної реакції,

Рішення цього рівняння (за $c_{0,B} = 0$) має вигляд:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k^+ + k^- = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{0,A} - c_{A,\infty}}{c_A - c_{A,\infty}} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{B,\infty}}{c_{B,\infty} - c_B}, \quad (4.55)$$

де $c_{0,A}$, c_A і $c_{A,\infty}$ – відповідно початкова, поточна (на момент часу τ) та рівноважна концентрації вихідного реагенту А;

$c_{B,\infty}$ і c_B – рівноважна та поточна концентрації продукту реакції В.

Стан рівноваги, в який приходить система впродовж деякого часу, характеризується константою рівноваги K , пов'язаною з рівноважними концентраціями учасників реакції ($c_{A,\infty}$ та $c_{B,\infty}$) та константами швидкості прямої k^+ та зворотної реакцій k^- співвідношенням (4.56):

$$K = \frac{c_{B,\infty}}{c_{A,\infty}} = \frac{k^+}{k^-}. \quad (4.56)$$

Вирішенням системи рівнянь (4.55–4.56) можна визначити значення k^+ , k^- і K для досліджуваної реакції.

Паралельні реакції. Для паралельних реакцій:



кінетичне рівняння, з урахуванням принципу незалежності реакції, записується як:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 c_A + k_2 c_A = (k_1 + k_2) c_A, \quad (4.58)$$

де k_1 та k_2 – константи швидкості реакцій утворення речовин В та D відповідно.

Рішення цього рівняння має той же вигляд, що й для необоротних реакцій 1-го порядку:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{0,A}}{c_A}. \quad (4.59)$$

Для паралельних реакцій відношення концентрацій продуктів у будь-який момент часу постійне і дорівнює відношенню констант швидкостей відповідних реакцій:

$$\frac{c_B}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (4.60)$$

Розв'язання системи рівнянь (5.59–5.60) дозволяє знайти константи швидкості паралельних реакцій k_1 та k_2 .

Послідовні реакції. Якщо утворення речовини D з речовини A протікає у дві стадії – через утворення проміжного продукту (напівпродукту) B:



то, застосовуючи до цієї системи закон діючих мас та принцип незалежності хімічних реакцій, можна записати:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A; \quad (4.62)$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B; \quad (4.63)$$

$$\frac{dC_D}{d\tau} = k_2 C_B, \quad (4.64)$$

де k_1 і k_2 – константи швидкості 1-ї (утворення речовини В) та 2-ї стадії (утворення речовини D) відповідно.

Вирішуючи систему рівнянь (5.62–5.64) за умови, що у початковий момент часу речовини В і D в реакційній суміші відсутні ($C_{0,B} = C_{0,D} = 0$), отримаємо:

$$C_A = C_{0,A} \exp(-k_1 \tau); \quad (4.65)$$

$$C_B = C_{0,A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 \tau) - \exp(-k_2 \tau)]; \quad (4.66)$$

$$C_D = C_{0,A} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 \tau) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 \tau) \right]. \quad (4.67)$$

Концентрація проміжного продукту В досягає максимуму за:

$$\tau_{\text{макс.}} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}. \quad (4.68)$$

Величина максимуму визначається співвідношенням констант k_1 та k_2 : якщо $k_1 > k_2$, то проміжний продукт швидко накопичується та повільно витрачається; якщо $k_2 > k_1$, то напівпродукт не встигає накопичуватися, та його концентрація будь-якої миті часу мала.

4.5 Залежність швидкості та константи швидкості хімічної реакції від температури. Правило Вант-Гоффа

З експериментальних даних відомо, що швидкість більшості хімічних реакцій збільшується зі зростанням температури. Аналіз рівняння (4.8) для швидкості хімічної реакції вказує на те, що зміна швидкості реакції може бути обумовлена зміною константи швидкості, концентрацій учасників реакції або

порядку реакції. Як правило, концентрації реагентів мало змінюються за зміни температури; зміна порядку реакції під впливом температури – теж досить рідкісне явище. Внаслідок цього в хімічній кінетиці зміну швидкості реакції під впливом температури зазвичай пов'язують із зміною константи швидкості реакції.

Відповідно до емпіричного правила Вант-Гоффа, за збільшення температури на 10 К (в області температур, близьких до кімнатної) швидкість (і константа швидкості) хімічної реакції збільшується у 2–4 рази:

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 - 4 = \gamma, \quad (4.69)$$

де γ – температурний коефіцієнт швидкості (або константи швидкості) хімічної реакції, яка називається **температурним коефіцієнтом Вант-Гоффа**.

Величину γ можна знайти за значеннями констант швидкості хімічної реакції за двох різних температур T_1 та T_2 :

$$\gamma^p = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \text{ де } p = \frac{T_2 - T_1}{10}. \quad (4.70)$$

Правило Вант-Гоффа є наближеним, воно виконується не для всіх реакцій і не дотримується за високих температур (коефіцієнт γ зменшується зі зростанням температури).

4.6 Рівняння Арреніуса. Енергія активації хімічної реакції, її експериментальне визначення

Більш точну залежність швидкості (і константи швидкості) хімічної реакції від температури виражає рівняння Арреніуса, диференціальна форма запису якого має вигляд:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}, \quad (4.71)$$

звідки легко перейти до інтегральних форм запису рівняння Арреніуса:

$$k = Ae^{\frac{E_A}{RT}}; \quad (4.72)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}; \quad (4.73)$$

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (4.74)$$

де k – константа швидкості хімічної реакції;

A – передекспоненціальний множник, який має ту ж розмірність, що і константа швидкості реакції (залежно від порядку реакції n);

E_A – енергія активації хімічної реакції, Дж/моль;

R – універсальна газова постійна, $R = 8,314$ Дж/(моль·К);

T – абсолютна температура, К.

Енергія активації E_A є мінімальною надлишковою енергією порівняно із середньою енергією молекул за даної температури (у розрахунку на 1 моль), яку повинні мати реагуючі молекули, щоб зіткнення між ними привело до хімічної реакції, тобто перетворення молекул вихідних реагентів у молекули продуктів реакції. Це визначення має сенс тільки для простих реакцій. У випадку складних реакцій, що протікають у кілька стадій, енергія активації має вказаний зміст тільки для окремих стадій.

Слід зазначити, що існують реакції, енергія активації яких дорівнює нулю. До таких реакцій відносяться, зокрема, реакції рекомбінації вільних радикалів.

Фізичний сенс енергії активації можна пояснити за допомогою схем зміни енергії системи під час переходу її з початкового (вихідні реагенти) у кінцевий (продукти реакції) стан. Приклади таких схем наведені на рисунку 4.12. Згідно з сучасними теоріями хімічної кінетики, перетворення вихідних реагентів (ВР) у продукти реакції (ПР) протікає через проміжний стан, який називається **активованим комплексом (АК)**. У цьому стані енергія системи є максимальною.

Розглянемо докладніше схеми, зображені на рисунку 4.12. Для того щоб відбулася перша реакція, молекули реагуючих речовин повинні речовин повинні подолати енергетичний бар'єр, тобто перейти зі стану ВР до ПР через активований комплекс (АК). Для цього молекули повинні мати надлишок

енергії $E_{A,1}$, який, згідно з вищенаведеним визначенням, є енергією активації прямої реакції.

Для протікання зворотної реакції, тобто переходу речовин зі стану ПР у ВР, молекули ПР повинні подолати енергетичний бар'єр $E_{A,2}$, що є енергією активації зворотної реакції.

Різниця між сумою енергій продуктів реакції ПР та сумою енергій вихідних реагентів ВР за $p = \text{const}$ є тепловим ефектом хімічної реакції, яка протікає екзотермічно ($\Delta H < 0$), якщо в ході реакції енергія речовин зменшується (рис. 4.12, а), або ендотермічною ($\Delta H > 0$), якщо під час реакції енергія речовин збільшується (рис. 4.12, б).

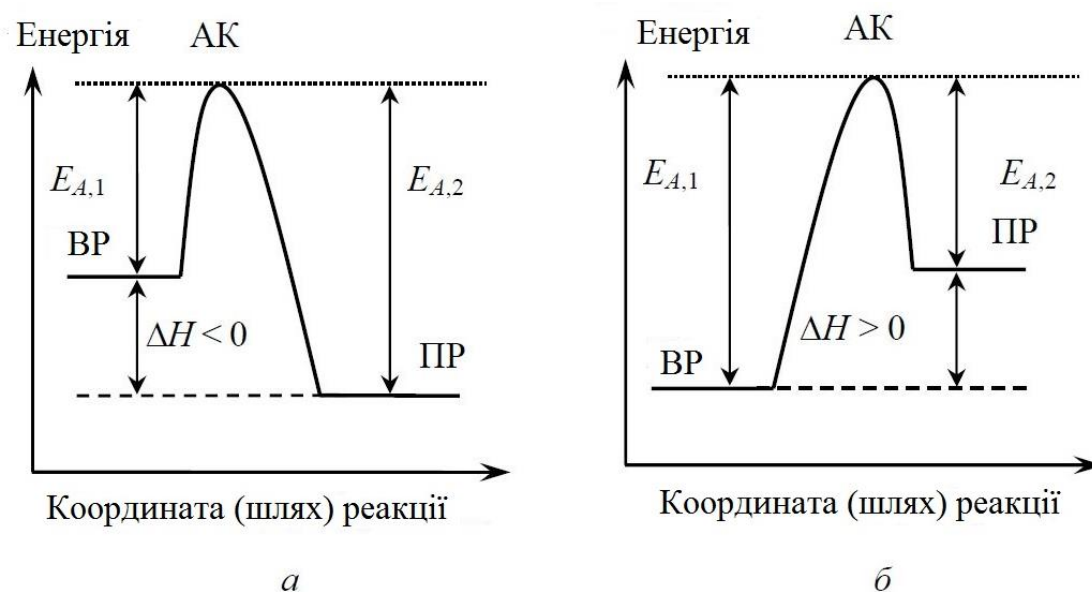


Рисунок 4.12 – Визначення фізичного сенсу енергії активації E_A , а також взаємозв'язок енергій активації прямої $E_{A,1}$ та зворотної $E_{A,2}$ реакцій з тепловим ефектом ΔH екзо- (а) та ендотермічної (б) реакції:

ВР – вихідні реагенти; ПР – продукти реакції; АК – активований комплекс

Як видно з рисунку 4.12, між енергіями активації прямої $E_{A,1}$ та зворотної $E_{A,2}$ реакцій та між сумарним тепловим ефектом хімічної реакції (ΔH) є простий зв'язок:

$$\Delta H = E_{A,1} - E_{A,2}, \quad (4.75)$$

тобто тепловим ефектом хімічної реакції є різниця між енергіями активації прямої та зворотної реакцій.

У випадку екзотермічних реакцій ($\Delta H < 0$) $E_{A,1} < E_{A,2}$, тобто енергія активації прямої реакції менша, ніж зворотної (інакше кажучи, пряма реакція протікає з меншими енергетичними труднощами, ніж зворотна). Для ендотермічних реакцій ($\Delta H > 0$) ситуація протилежна: $E_{A,1} > E_{A,2}$, тобто енергія активації прямої реакції більша, ніж зворотної (інакше кажучи, пряма реакція протікає з більшими, ніж зворотна, енергетичними труднощами).

Рівняння (4.75) має глибокий фізичний зміст, оскільки пов'язує термодинамічні параметри – тепловий ефект хімічної реакції ΔH – з кінетичними – енергіями активації хімічних реакцій. Таким чином, формула (4.75) є одним з численних містків, що поєднують хімічну термодинаміку з хімічною кінетикою.

Експериментальне визначення енергії активації хімічної реакції проводять з використанням рівняння Арреніуса у вигляді (4.73) або (4.74). У першому випадку E_A знаходять графічно з залежності $\ln k = f(1/T)$, яку будують за експериментально знайденими значеннями константи швидкості хімічної реакції k за різних температур T (рис. 4.13). За допомогою даного графіка можна визначити також величину передекспоненційного множника в рівнянні Арреніуса – за величиною відрізка, що відсікається прямою $\ln k = f(1/T)$ на осі ординат.

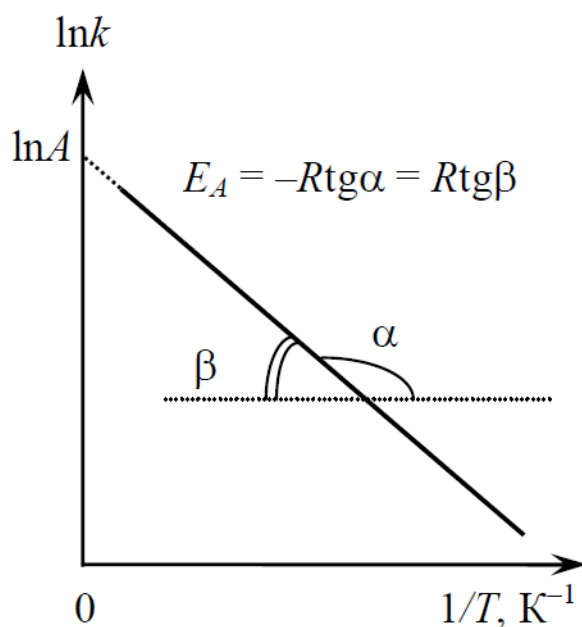


Рисунок 4.13 – Графічне визначення енергії активації хімічної реакції E_A

У іншому випадку E_A визначають аналітично, підставляючи рівняння (4.74) значення констант швидкості хімічної реакції (k_{T_1} і k_{T_2}) за двох різних температур (T_1 і T_2). Перетворивши рівняння (4.74) до виду:

$$k_{T_3} = k_{T_1} \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) \right], \quad (4.76)$$

або:

$$k_{T_3} = k_{T_1} \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{T_3 - T_1}{T_1 T_3} \right) \right], \quad (4.77)$$

за його допомогою можна розрахувати константу швидкості хімічної реакції k_{T_3} за температури T_3 , для чого необхідно знати величину E_A , а також значення k_{T_1} за будь-якої температури T_1 .

4.7 Теорія активних зіткнень та теорія активованого комплексу

На величину швидкості реакції впливає як енергія активації реакції, так і розміри, форма і взаємна орієнтація молекул під час їх зіткнень, що враховується у **теорії активних зіткнень (ТАС)**. За невигідної орієнтації зіткнення молекул з енергією, що дорівнює або більша E_A , може не привести до їхньої хімічної взаємодії. Відносне число зіткнень, за яких молекули мають відповідну орієнтацію, визначається фактором ймовірності P , який також називається **стеричним фактором** ($P < 1$).

Значення константи швидкості реакції у ТАС розраховується так:

$$k = P N_A z e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (4.78)$$

у якому z – число зіткнень частинок (молекул) 1 і 2 в одиницю часу в одиниці об'єму, яке відповідно до законів статистичної механіки дорівнює:

$$\begin{aligned} z &= (r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{1/2} n_1 n_2 = \\ &= (r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8\pi k_B T (m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \right)^{1/2} n_1 n_2 \end{aligned} \quad (4.79)$$

де N_A – число Авогадро;

r_1 і r_2 – радіуси часток, що стикаються;

k_B – постійна Больцмана;

T – абсолютна температура;

μ – наведена маса;

m_1 і m_2 – маси часток, що стикаються;

n_1 та n_2 – кількість частинок (молекул) в одиниці об'єму.

Рівняння (4.78) іноді називають рівнянням Траутца – Льюїса.

Зіставляючи формули (4.72) і (4.79), можна побачити, що величина передекспоненційного множника A в рівнянні Арреніуса визначається числом зіткнень частинок, які реагують у одиницю часу z та стеричним фактором P :

$$A = PN_A z = PN_A (r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8k_B T}{\mu} \right)^{1/2} n_1 n_2. \quad (4.80)$$

Спочатку теорія активних зіткнень була розроблена для газофазових реакцій, проте в деяких випадках може бути використана і для опису рідкофазових реакцій. Так, для великої кількості реакцій другого порядку в розчинах деякі експериментальні значення констант швидкості виявляються близькими до значень, передбачених ТАС.

Інший теорією, що дозволяє теоретично передбачати величину константи швидкості реакції є **теорія активованого комплексу**. У цій теорії передбачається, що активований комплекс (АК) є реальним проміжним продуктом, що існує впродовж дуже короткого часу. Також передбачається, що між активованим комплексом та вихідними реагентами (А та В) встановлюється хімічна рівновага:



де $(A \dots B)$ – активований комплекс.

Константа рівноваги K' реакції (4.81) виражається співвідношенням:

$$K' = \frac{C_{(A \dots B)}}{C_A C_B}. \quad (4.82)$$

Утворений за реакцією (4.81) активований комплекс швидко розпадається з утворенням продуктів реакції. Швидкість розпаду АК (і, як наслідок, швидкість утворення продуктів реакції) велика, оскільки зв'язки у ньому дуже слабкі.

Відповідно до закону діючих мас (4.8), швидкість утворення продуктів реакції буде пропорційна концентрації активованого комплексу:

$$v = K' c_{(A...B)}, \quad (4.83)$$

де K' – константа швидкості реакції, яка у рамках теорії активованого комплексу (ТАК) визначається рівнянням:

$$K' = \frac{k_B T}{h}, \quad (4.84)$$

у якому k_B і h – постійні Больцмана та Планка відповідно;

T – абсолютна температура.

Підставляючи (4.84) та (4.82) у формулу (4.83), отримаємо рівняння для швидкості реакції:

$$v = \frac{k_B T}{h} c_{(A...B)} = \frac{k_B T}{h} K' c_A c_B. \quad (4.85)$$

Відповідно до формули (2.29) константа рівноваги K' реакції (4.81) виражається як:

$$K' = e^{\frac{\Delta G'}{RT}}, \quad (4.86)$$

де $\Delta G'$ – зміна енергії Гіббса в ході утворення активованого комплексу.

Враховуючи співвідношення (1.93), $\Delta G'$ можна виразити як:

$$\Delta G' = \Delta H' - T \Delta S', \quad (4.87)$$

де $\Delta H'$ і $\Delta S'$ – теплота та ентропія утворення активованого комплексу.

Підставляючи рівняння (4.86), (4.87) у (4.84), отримаємо рівняння для закону діючих мас:

$$v = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S'}{R}} e^{-\frac{\Delta H'}{RT}} c_A c_B, \quad (4.88)$$

Порівнюючи рівняння (4.8) і (4.88), можна побачити, що, відповідно до ТАК, константа швидкості реакції може бути знайдена з рівняння (4.89), який називається **рівнянням Ейрінга**:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S'}{R}} e^{-\frac{\Delta H'}{RT}}. \quad (4.89)$$

Використовуючи формульний апарат теорії активованого комплексу, можна прогнозувати значення констант швидкості різних реакцій, а також визначати термодинамічні характеристики процесу утворення активованого комплексу.

4.8 Каталіз, його види. Причини каталітичної дії

Каталізом називається процес, що полягає у збільшенні або зменшенні швидкості хімічної реакції за присутності речовин, які в ході реакції не змінюються і після закінчення реакції залишаються у реакційній системі в тій же кількості, в якій вони були поміщені в реакційну систему з самого початку. Такі речовини називають **каталізаторами**.

Каталітичні реакції широко поширені в природі: більшість біохімічних процесів каталізується ферментами. Багато каталітичних реакцій мають промислове застосування: близько 90 % всієї промислової продукції одержують у результаті каталітичних реакцій (полімеризації, крекінга та ін.). Каталізаторами служать різні речовини (кислоти, солі та основи, метали та оксиди металів, органічні сполуки) у різних агрегатних станах (твердому, рідкому та газоподібному). Каталітичну дію можуть здійснювати продукти реакції, а також поверхня апарату в якому протікає реакція.

Каталіз може бути позитивним та негативним. **Негативний каталіз** характеризується зменшенням швидкості хімічної реакцій під дією деяких речовин – **негативних каталізаторів** або **інгібіторів**. За позитивного каталізу швидкість хімічної реакції зростає. Зазвичай, якщо не оговорюють спеціально,

під терміном «каталіз» мають на увазі саме позитивний каталіз. Прикладами позитивного та негативного каталізу може бути реакція розкладання гідроген пероксиду. У присутності манган(IV) оксиду розкладання гідроген пероксиду різко прискорюється (позитивний каталіз). Додавання до гідроген пероксиду невеликої кількості натрію станату уповільнює реакцію розкладання, розчин гідроген пероксиду стає стійким і може зберігатися практично без змін протягом тривалого часу.

Розрізняють гомогенний та гетерогенний каталіз. **Гомогенний каталіз** має місце тоді, коли каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в одній фазі. До гомогенних каталітичних реакцій можна віднести процеси окислення карбон(II) оксиду CO до карбон(IV) оксиду CO₂ за присутності парів води H₂O, а також окиснення SO₂ до SO₃ за присутності нітроген(II) оксиду NO.

Якщо каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в різних фазах, говорять про **гетерогенний каталіз**. Зазвичай каталізатором є тверде тіло, а реагуючі речовини знаходяться в рідкому або газоподібному станах, а сама реакція відбувається на поверхні каталізатора. Прикладом гетерогенного каталізу є розкладання гідроген пероксиду за присутності платини. Іноді має місце **мікрогетерогенний каталіз**, його особливість полягає у каталітичній дії деяких речовин у колоїдному (нанорозмірному) стані.

Окремим випадком каталітичних реакцій є **автокаталітичні реакції (автокаталіз)**. У автокаталітичних реакціях каталізатором є один із продуктів реакції. Приклади таких реакцій – відновлення ферум(II) оксиду воднем, омилення етилацетату.

Також існує **ферментативний каталіз**, який характеризується тим, що каталізаторами є молекулярні і надмолекулярні структури, що складаються з молекули білка (апоферменту) та коферменту. Кофермент має небілкову природу, який, з'єднуючись з апоферментом, утворює каталітично активну структуру – **холофермент**. Якщо коферментом є іон металу, його називають **кофактором**. Ферментативний каталіз має велике значення у природних біологічних системах, а також у промисловості. Під дією ферментів здійснюються процеси бродіння, ферменти знаходять застосування під час виготовлення амінокислот, вітамінів, органічних кислот.

Вплив каталізаторів на швидкість хімічних реакцій полягає в тому, що у присутності каталізатора енергія активації реакції суттєво знижується (рис. 4.14), що приводить до підвищення швидкості реакції.

Важливо пам'ятати, що каталізатор змінює лише швидкість термодинамічно можливої реакції, але ніяк не впливає на положення

термодинамічної рівноваги (тобто не приводить до зміни константи рівноваги хімічної реакції та рівноважного складу реакційної суміші).

Каталізатор однаково прискорює як пряму, так і зворотну реакції. Каталізатор має **вибіркову (селективну) дію**, тобто кожен каталізатор прискорює лише певні реакції. Так, нікель (Ni) каталізує реакції гідрування, але не реакції окислення. Ванадій(V) оксид V_2O_5 , навпаки, здатний до каталізу реакцій окислення, але не гідрування. Найбільш яскраво специфічність дії проявляється у ферментів (так, фермент, що діє на сахарозу, не гідролізує крохмаль). Необхідно враховувати, що застосування каталізатора може не тільки прискорювати хімічну реакцію, але і приводити до зміни напрямку процесу (до утворення інших продуктів реакції).

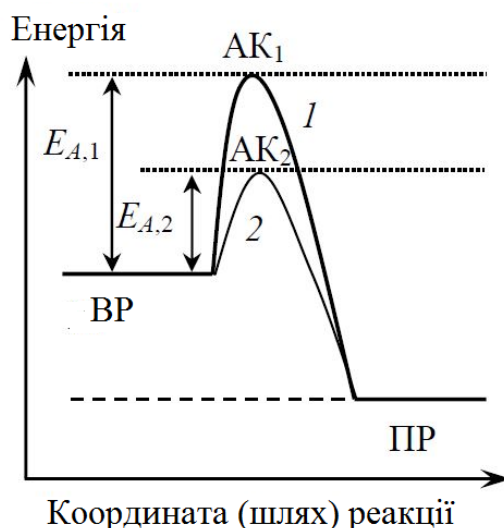


Рисунок 4.14 – Вплив каталізатора на величину енергії активації хімічної реакції: шлях 1 – реакція без каталізатора ($E_{A,1}$); шлях 2 – реакція з каталізатором ($E_{A,2}$); ВР - вихідні реагенти; ПР – продукти реакції; АК1, АК2 – активовані комплекси

Так, з карбон(II) оксиду та водню утворюється метанол за умови, що як каталізатор виступає мідь: $CO + H_2 = CH_3OH$ (Cu; $p = 30$ МПа). За присутності лугу з цих вихідних речовин будуть утворюватися вищі спирти: $CO + H_2 = C_nH_{2n+1}OH$ (Cu; луг; $p = 30$ МПа). Якщо як каталізатор використовувати нікель, то продуктами реакції є метан і вода: $CO + H_2 = CH_4 + H_2O$ (Ni; $T = 523$ К).

Каталізатор зазвичай використовується в дуже невеликих кількостях. Одна молекула каталізатора може змусити вступити в реакцію велика кількість молекул вихідних речовин за одиницю часу. Так, у виробництві сульфатної

кислоти на одна масова частина каталізатора припадає на 10^4 масових частин реагуючих речовин. У виробництві нітратної кислоти на одну частину каталізатора в процесі окислення аміаку перетворюється 10^6 масових частин вихідних речовин.

У гетерогенному каталізі велике значення має ступінь дисперсності каталізатора. Збільшення ступеня дисперсності (зменшення розміру частинок) каталізатора сприяє підвищенню його каталітичної активності (до певних меж, якщо розміри частинок каталізатора зменшити до субнанометрових, то первинна гетерогенна система перетвориться на істинний розчин).

Активність каталізатора може змінюватися за присутності сторонніх речовин, що не приймають участі в реакції. Речовини, здатні посилювати дію каталізатора, називають **промоторами**. Як промотор в реакції синтезу аміаку виступає калію оксид, каталізатором цієї реакції є залізо.

Речовини, що знижують активність каталізатора, називаються **каталітичними отрутами**. До таких речовин відносяться сполуки сульфуру, фосфору, плюмбуму, гідраргіруму, а також чадний газ, галогени. Отрути прискорюють процес старіння каталізатора, який характеризується зменшенням кількості активних центрів на поверхні каталізатора з часом.

Деякі каталітичні реакції йдуть зі зміною об'єму реагуючої системи. На швидкість таких реакцій позитивно впливає зміна тиску. Так, реакції синтезу вищих спиртів не можуть йти за нормальному тиску, проте добре протікають за підвищеного тиску.

4.9 Дифузія. Закони Фіка

Відповідно до закону діючих мас (рівняння (4.8)), швидкість хімічної реакції залежить від концентрацій речовин, що беруть участь у цій реакції. На практиці концентрації учасників хімічної реакції (як вихідних реагентів, так і продуктів реакції) в зоні протікання реакції можуть відрізнятися, причому часом досить значно, від середньої концентрації цих речовин у реакційній системі:

$$c_{BP}^{3P} = c_{BP}, c_{PP}^{3P} \neq c_{PP}, \quad (4.90)$$

c_{BP}^{3P}, c_{PP}^{3P} – середні концентрації вихідних реагентів (BP) та продуктів реакції (PP) у зоні реакції;

$c_{\text{ВР}}$ і $c_{\text{ПР}}$ – середні концентрації вихідних реагентів (ВР) та продуктів реакції (ПР) у реакційній системі загалом.

Подібна неоднорідність складу реакційної системи обумовлена, зокрема, різними швидкостями дифузії реагентів. Дифузія являє собою самочинне перенесення речовини з області з більшою в область з меншою концентрацією цієї речовини, яка приводить до вирівнювання концентрації речовини у системі.

Якщо швидкість дифузії речовин у реакційній системі набагато перевищує швидкість хімічної реакції, то градієнт концентрацій у системі відсутній і концентрації учасників реакції у зоні протікання реакції будуть такими ж, як і в системі в цілому:

$$c_{\text{ВР}}^{\text{ЗР}} \approx c_{\text{ВР}}, \quad c_{\text{ПР}}^{\text{ЗР}} \approx c_{\text{ПР}}. \quad (4.91)$$

У цьому випадку кажуть, що реакція протікає у **кінетичній області**. Якщо ж, навпаки, швидкість дифузії у реакційній системі набагато менша швидкості хімічної реакції (дифузія ускладнена), то виконуються умови (4.90) і швидкість утворення продуктів реакції визначатиметься не швидкістю хімічного перетворення реагентів, а швидкістю дифузії (масоперенесення) вихідних реагентів у зону реакції (а також швидкістю дифузії продуктів із зони реакції). У таких випадках говорять, що реакція в системі лімітується дифузією, або вона протікає у **дифузійній області**.

Якщо дифузія речовини протікає за сталості градієнта концентрацій у системі ($\frac{dc}{d\tau} = \text{const}$), то говорять про **стаціонарну дифузію**, якщо градієнт концентрацій реагентів змінюється з плином часу ($\frac{dc}{d\tau} \neq \text{const}$), то дифузія є **нестаціонарною**.

Кількісно стаціонарна та нестаціонарна дифузія описуються відповідно першим та другим законами Фіка, які для одномірної дифузії мають вигляд:

$$J = -D \frac{dc}{dx}; \quad (4.92)$$

$$\frac{dc}{dx} = D \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (4.93)$$

де J – потік дифузії, що показує, скільки речовини проходить (дифундує) через поперечний переріз площиною 1 м^2 за 1 с , моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$);

D – коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

c – концентрація дифузного реагенту, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Значення коефіцієнтів дифузії у рідині становлять $10^{-8} \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для іонів (молекул) і можуть бути знайдені за допомогою **рівняння Ейнштейна**:

$$D = \frac{RT}{N_A B}, \quad (4.94)$$

де B – коефіцієнт тертя, $\text{кг} \cdot \text{с}^{-1}$, який для сферичних частинок, що переміщуються в безперервному середовищі, може бути знайдений за допомогою **закону Стокса**:

$$B = 6\pi\eta r, \quad (4.95)$$

де η – в'язкість рідини, $\text{Па} \cdot \text{с}$;

r – радіус дифундуючи частинок, м .

Після підстановки (4.94) до (4.93), отримаємо **рівняння Стокса – Ейнштейна**:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}, \quad (4.96)$$

яке застосовують для розрахунку коефіцієнта дифузії сферичних частинок у безперервному рідкому середовищі.

Незважаючи на те, що рух молекул і іонів у розчині відрізняється від руху сферичних частинок у суцільному середовищі, рівняння (4.96) добре описує залежність коефіцієнта дифузії від різних чинників, зокрема від температури.

В'язкість рідини експоненційно зменшується зі зростанням температури:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_\eta}{RT}}, \quad (4.97)$$

де η_0 – коефіцієнт, який можна вважати незалежним від температури;

E_η – енергія активації в'язкого течіння рідини, Дж/моль .

Після підстановки (4.97) у (4.96), отримаємо:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}}; \quad (4.98)$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_D}{RT} \cdot \frac{1}{T}, \quad (4.99)$$

де E_D – енергія активації дифузії, $E_D \approx E_\eta$;

D_0 – передекспоненційний множник:

$$D_0 = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}. \quad (4.100)$$

Експериментальні дані підтверджують лінійну залежність $\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

За зміни температури на 1 К величина коефіцієнта дифузії багатьох речовин у рідині змінюється на 3–4 %.

РОЗДІЛ 5 ЕЛЕКТРОХІМІЯ

5.1 Предмет електрохімії. Сильні та слабкі електроліти.

Закон розведення Оствальда

Електрохімія є розділом фізичної хімії, в якому розглядаються процеси, пов'язані з перенесенням заряду в різних фізико-хімічних системах (розчини, розплави, тверді електроліти), а також явища, що виникають під час перенесення заряду через межу розділу двох фаз. Іншими словами, електрохімію можна визначити як науку, що вивчає фізико-хімічні процеси, що супроводжуються виникненням електричного струму або ті, що відбуваються під дією електричного струму.

Наприкінці XIX ст. шведським фізико-хіміком Сванте Арреніусом була розроблена теорія електролітичної дисоціації, згідно якої деякі речовини, що отримали назву **електролітів** під час розчинення у воді розпадаються на позитивно і негативно заряджені іони, які відповідно називають **катионами** та **аніонами**. Сума зарядів іонів, які утворюються в результаті дисоціації речовини, однакові, тому розчин у цілому залишається електронейтральним. Більш загальним є визначення електролітів (іонних провідників або провідників II роду) як речовин, у яких перенесення електричного струму здійснюється іонами. Розрізняють тверді електроліти, розчини електролітів та іонні розплави.

Розрізняють сильні та слабкі електроліти. **Сильними електролітами** називають речовини, які за розчинення у воді повністю дисоціюють на іони (NaCl , H_2SO_4 , NaOH та ін.). **Слабкі електроліти** є речовинами, які за розчинення у воді дисоціюють на іони лише частково (CH_3COOH , NH_4OH , H_2CO_3 , H_2S та ін.).

Для опису властивостей розчинів слабких електролітів використовують поняття **ступеня дисоціації α** :

$$\alpha = \frac{n}{N}, \quad (5.1)$$

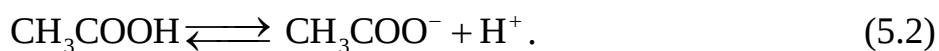
де n – кількість молей (молекул) розчиненої речовини (електроліту), що розпався на іони;

N – вихідна кількість молей (молекул) розчиненої речовини.

Ступінь дисоціації слабкого електроліту залежить від природи цього електроліту, природи розчинника, температури та концентрації розчиненої речовини. Так як $n < N$, то для слабких електролітів $\alpha < 1$.

Не слід змішувати поняття розчинності електроліту та його сили (здатність до дисоціації). Речовина може бути погано розчинно у воді і бути сильним електролітом (наприклад, барію сульфат BaSO_4 у воді), і навпаки, добре розчинятися, але практично не дисоціювати у розчиннику (наприклад, етанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ у воді).

У розчинах слабких електролітів між іонами молекулами, які не продисоціювали, встановлюється рівновага. Розглянемо цю рівновагу на прикладі процесу дисоціації оцтової кислоти:



Кількісною характеристикою процесу дисоціації є **константа дисоціації K_d** . Для процесу (5.2) константа дисоціації може бути виражена наступним чином:

$$K_d = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \quad (5.3)$$

де c_{H^+} та $c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ – рівноважні концентрації іонів H^+ та CH_3COO^- , що утворилися у результаті дисоціації молекул CH_3COOH , моль/л;

$c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – рівноважна концентрація недисоційованих молекул CH_3COOH , моль/л.

З рівняння (5.3) слідує, що константа дисоціації є концентраційною константою рівноваги ($K_c = K_d$) процесу дисоціації слабкого електроліту, величина якої залежить від природи розчинника та розчиненої речовини, від температури і не залежить від концентрації слабкого електроліту в розчині (строго кажучи, тільки за малих концентрацій розчинів; за великих концентрацій для опису дисоціації слід застосовувати поняття активності – див. розд. 5.3).

Виведемо рівняння, що зв'яже ступінь дисоціації α та константу дисоціації K_d слабкого електроліту (на прикладі CH_3COOH).

З (5.1) з урахуванням (5.2) слідує, що $c_{\text{H}^+} = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \alpha c_0$ (c_0 – вихідна концентрація CH_3COOH , моль/л), тоді $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1 - \alpha)c_0$. Підставляючи ці співвідношення у рівняння (5.3) отримаємо формулу:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha c_0 \cdot \alpha c_0}{(1 - \alpha)c_0} = \frac{\alpha^2 c_0^2}{(1 - \alpha)c_0} = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (5.4)$$

де $V = \frac{1}{c_0}$ – розведення розчину (величина, обернена концентрації розчину), л/моль.

Рівняння (5.4) є математичним виразом **закону розведення Оствальда**. Якщо ступінь дисоціації слабкого електротроліту в розчині невелика ($\alpha \ll 1$), то, враховуючи, що за малих ступеня дисоціації α ($\alpha \ll 1$) знаменник дробу в (5.4) близький до одиниці ($(1 - \alpha) \approx 1$) та рівняння (4.4) можна записати у більш простому вигляді:

$$K_{\text{д}} \approx \alpha^2 c_0. \quad (5.5)$$

На практиці таке спрощення можна використовувати, якщо $\alpha \leq 0,01$. Виражаючи з (5.5) ступінь дисоціації α , отримуємо:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{c_0}} \approx \sqrt{K_{\text{д}} V}. \quad (5.6)$$

Як впливає з рівняння (5.6), ступінь дисоціації слабкого електроліту α тим більший, чим більше розведення розчину V ; з цієї причини рівняння (5.4) отримало назву закону розведення Оствальда.

Залежність $\alpha = f(c)$ має вид, зображений на рисунку 5.1. Як видно з формули (5.6) та рисунку 5.1, ступінь дисоціації слабкого електроліту α зменшується зі збільшенням концентрації цього електроліту у розчині. Використовуючи (5.6), легко показати, що дисоціація слабкого електроліту змінюється в межах від 0 до 1:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \alpha = 1, \quad \lim_{c \rightarrow \infty} \alpha = 0. \quad (5.6)$$

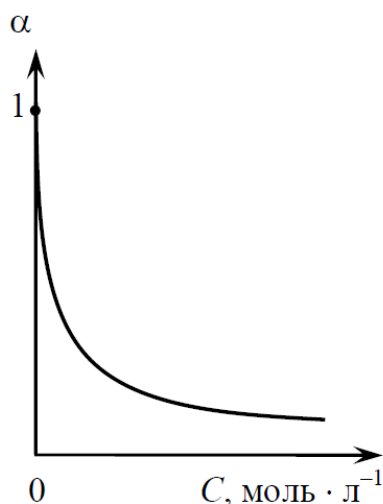


Рисунок 5.1 – Залежність ступеня дисоціації слабкого електроліту α від його концентрації у розчині c

За допомогою теорії електролітичної дисоціації Арреніуса можна якісно пояснити найважливіші властивості розчинів електролітів, проте ця теорія має низку недоліків: у ній не враховується взаємодія між іонами (внаслідок цього теорія придатна для опису тільки розбавлених розчинів, в яких цими взаємодіями можна знехтувати), взаємодія іонів з молекулами розчинника (сольватація; у водних розчинах – гідратація іонів), а також не пояснюються причини, що викликають дисоціацію.

Ці та інші недоліки були усунені у ході розробки теорії сильних електролітів іншими дослідниками (Б'єррум, Бренстед, Алексєєв, Семенченко, Дебай, Гюккель, Онзагер та ін.).

5.2 Активність, середня іонна активність та середній іонний коефіцієнт активності сильного електроліту. Іонна сила розчину

Концентрація заряджених частинок (катіонів та аніонів) у розчинах сильних електролітів велика (порівняно з розчинами слабких електролітів тієї ж концентрації), тому під час опису їх властивостей необхідно враховувати електростатичну взаємодію (тяжіння або відштовхування) між іонами (навіть в області сильно розведених розчинів).

У розчинах електролітів між іонами існує електростатична взаємодія, що приводить до того, що навколо катіонів вище вірогідність знаходження аніонів, а навколо аніонів – катіонів, причому в цілому розчин є електронеутральним. Сумарний заряд сфери, описаної з центру, де знаходиться певний іон, має надлишковий заряд, протилежний за знаком заряду центральному іону, але

дорівнює йому за величиною. Сфера, в якій переважає заряд, протилежний за знаком центральному іону, називається **іонною атмосферою**. Щільність іонної атмосфери максимальна у центрального іона і зменшується у міру віддалення від нього, причому характер розподілу іонів у іонній атмосфері постійно змінюється внаслідок їх участі в тепловому русі.

Для врахування цієї взаємодії для опису розчинів сильних електролітів використовують поняття **активності**:

$$a = f_c c, a = f_m m, a = f_x x, \quad (5.7)$$

де a – активність, тобто та концентрація, яку мав розчин, якби він поведився як ідеальний;

f_c , f_m та f_x – виражені через молярність, моляльність та молярну частку коефіцієнти активності;

c , m і x – молярна та моляльна концентрації розчину, а також молярна частка розчиненої речовини у розчині.

Коефіцієнт активності f характеризує сили міжіонної взаємодії, він показує, наскільки властивості реального розчину відрізняються від властивостей ідеального розчину.

На практиці для опису властивостей розчинів сильних електролітів використовують молярну концентрацію. Активності катіонів та аніонів розраховують за формулами:

$$a_+ = f_+ m_+ = f_+ \nu_+ m, \quad a_- = f_- m_- = f_- \nu_- m, \quad (5.8)$$

де f_+ та f_- – молярні коефіцієнти активності катіона та аніона;

m_+ та m_- – моляльні концентрації катіона та аніона;

ν_+ та ν_- – іонні стехіометричні коефіцієнти катіона і аніона, які показують, скільки іонів утворюється за дисоціації однієї молекули електроліту (яка кількість молей катіонів і аніонів утворюється під час дисоціації 1 моля електроліту).

Експериментально неможливо визначити активності (a_+ та a_-) або коефіцієнти активності (f_+ та f_-) окремих іонів, оскільки неможливо отримати розчини, що містять тільки позитивні або негативні іони.

Для того, щоб обійти це ускладнення, вводять поняття **середньої іонної активності** $a_{\pm}$, яку розраховують як середнє геометричне активностей катіону та аніону:

$$a_{\pm} = \left(a_+^{v_+} a_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}}. \quad (5.9)$$

Величину середньої іонної активності $a_{\pm}$ можна розрахувати за рівнянням:

$$a_{\pm} = f_{\pm} m_{\pm} = f_{\pm} v_{\pm} m, \quad (5.10)$$

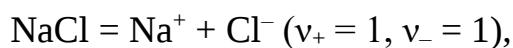
де m – середня іонна молярність ($m_{\pm} = v_{\pm} m$);

$f_{\pm}$ – середній іонний коефіцієнт активності;

$v_{\pm}$ – середній іонний стехіометричний коефіцієнт, який можна розрахувати за формулою:

$$v_{\pm} = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}}, \quad (5.11)$$

Так, наприклад, для натрій сульфату та натрій хлориду, які дисоціюють у воді за рівняннями:



величини середнього іонного стехіометричного коефіцієнту складають:

$$v_{\pm, \text{Na}_2\text{SO}_4} = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}} = \left(2^2 \cdot 1^1 \right)^{\frac{1}{2+1}} = \sqrt[3]{4} \approx 1,59,$$

та:

$$v_{\pm, \text{NaCl}} = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}} = \left(1^1 \cdot 1^1 \right)^{\frac{1}{1+1}} = \sqrt{1} = 1,$$

відповідно.

Значення середнього іонного коефіцієнта активності $v_{\pm}$ можна визначити за довідником або розрахувати за допомогою **граничного закону Дебая – Гюккеля (Хюккеля)**:

$$\lg f_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}, \quad (5.12)$$

де A – коефіцієнт, який залежить від температури і діелектричної проникності ϵ розчинника:

$$A = \frac{1,823 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{\frac{3}{2}}}, \quad (5.13)$$

$A = 0,509$ для водних розчинів за $T = 298$ К;

z_+ і z_- – заряди катіона и аніона;

I – іонна сила розчину, розрахована за формулою:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2, \quad (5.14)$$

де m_i і z_i – молярна концентрація і заряд i -го іона, $m_i = \nu_i m$ ($m_+ = \nu_+ m$, $m_- = \nu_- m$).

Так, іонна сила 0,002 М калію фосфату ($m(\text{K}_3\text{PO}_4) = m = 0,002$ моль/кг H_2O) розраховується за формулою:

$$I_{\text{K}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{2} (m_{\text{K}^+} z_{\text{K}^+}^2 + m_{\text{PO}_4^{3-}} z_{\text{PO}_4^{3-}}^2),$$

і, оскільки $m_{\text{K}^+} = 3m_{\text{K}_3\text{PO}_4}$, $z_{\text{K}^+} = 1$, $m_{\text{PO}_4^{3-}} = m_{\text{K}_3\text{PO}_4}$, $z_{\text{PO}_4^{3-}} = 3$, то:

$$I_{\text{K}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{2} (3 \cdot m \cdot 1^2 + m \cdot 3^2) = 6m = 0,012.$$

Рівняння (5.12) або граничний закон Дебая – Гюккеля, представляє собою математичне вираження першого приближення теорії Дебая – Гюккеля, в якому не враховується розмір центрального іона; дане наближення задовільно описує властивості розчинів, іонна сила яких невелика ($I < 0,02$). Для опису властивостей більш концентрованих розчинів сильних електролітів ($I > 0,02$) приходить враховувати розміри іонів; величина $f_{\pm}$ розраховується за рівнянням:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}, \quad (5.15)$$

де a – середній ефективний діаметр іона або середня відстань, на яку зближуються іони;

B – коефіцієнт, значення якого за температури 298 К для водних розчинів становить $3,3 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$.

Для багатьох іонів величина $a \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, тому $a \cdot B \approx 1$; внаслідок цього рівняння (5.13) зазвичай записують у вигляді:

$$\lg f_{\pm} = - \frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (5.16)$$

яке застосовують для опису властивостей розчинів сильних електролітів, іонна сила яких лежить в межах $0,02 < I < 0,10$.

Рівняння (5.15) і (5.16) є математичним записом **другого наближення теорії Дебая – Гюккеля**.

Якщо іонна сила розчину вища 0,1, то величину середнього іонного коефіцієнта активності сильного електроліту розраховують за **третім наближенням теорії Дебая – Гюккеля** (5.17), которое враховує зменшення діелектричної проникності середовища (розчину) в області, яка безпосередньо прилягає до центрального іону:

$$\lg f_{\pm} = - \frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + C', \quad (5.17)$$

де C' – коефіцієнт, що визначається експериментально з залежності середнього іонного коефіцієнта активності від концентрації (іонної сили) розчину сильного електроліту.

За розбавлення розчину сили межіонної взаємодії внаслідок збільшення відстані між іонами зменшуються і у бескінечно розбавленому розчині, коли іони знаходяться на великих відстанях один від одного, енергія взаємодії між іонами наближається до нуля. Тоді:

$$\lim_{m \rightarrow 0} f_{\pm} = 1, \quad \lim_{m \rightarrow 0} a = m.$$

У розчинах слабких електролітів концентрація іонів мала і енергія взаємодії між іонами невелика. Внаслідок цього для опису властивостей розчинів слабких електролітів можна використовувати поняття концентрації, а

не активності. Так, наприклад, розрахунок водневого показника розчинів слабких кислот та основ проводять за формулами:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg(\alpha c_0); \quad (5.18)$$

$$\text{pOH} = -\lg c_{\text{OH}^-} = -\lg(\alpha c_0), \quad (5.19)$$

а константу дисоціації (константу рівноваги процесу дисоціації) слабого електроліту часто виражають через рівноважні концентрації (формула (5.3)).

Разом з тим для строгого опису дисоціації слабких електролітів необхідно враховувати взаємодію між іонами в розчині і константу рівноваги реакції дисоціації слід виражати через активності її учасників. Так, наприклад, термодинамічна константа рівноваги K_a реакції (5.1) виражається як:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}; \quad (5.20)$$

де a_{H^+} , $a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ та $a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – рівноважні активності іонів H^+ , CH_3COO^- , що утворилися під час дисоціації молекул CH_3COOH , і рівноважна активність молекул CH_3COOH , що не продісоціювали.

Термодинамічна константа рівноваги K_a залежить тільки від природи учасників реакції та температури і не залежить від активностей учасників реакції дисоціації (за будь-яких концентрацій розчинів). Якщо концентрація розчину слабого електроліту невелика, можна прийняти, що $K_a \approx K_c$, і застосовувати для опису цього процесу $K_c = K_d$ (див. підрозділ 5.1).

За необхідності використання у розрахунках активностей окремих іонів (катіонів або аніонів) приймають, що:

$$a_+ \approx a_- \approx a_{\pm}, \quad (5.21)$$

тобто виражають активність окремих іонів через середню іонну активність.

Так, наприклад, розрахунок водневого показника розчинів сильних кислот (HCl , H_2SO_4 та ін.) та основ (NaOH та ін.) проводять за формулами:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\pm} = -\lg(f_{\pm} v_{\pm} m); \quad (5.22)$$

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} = -\lg a_{\pm} = -\lg(f_{\pm} v_{\pm} m). \quad (5.23)$$

Нагадаємо, що для водних розчинів за температур, близьких до кімнатної, виконується співвідношення:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (5.24)$$

5.3 Питома, молярна та еквівалентна електричні провідності. Закон Кольрауша. Емпіричне рівняння Кольрауша

Під **електропровідністю** або **електричною провідністю** χ розуміють здатність речовини (або розчину) проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля; електропровідність – величина, зворотна електроопору R :

$$\chi = \frac{1}{R}, [\chi] = \text{См (Сіменс) або } \text{Ом}^{-1}. \quad (5.25)$$

Питома електрична провідність κ є провідністю стовпчика розчину, розміщеного між двома однаковими паралельними електродами, розташованими на відстані 1 м один від одного та мають площу 1 м² кожен; κ – величина, зворотна питому електричному опору ρ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, [\kappa] = \text{См} \cdot \text{м}^{-1} (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}). \quad (5.26)$$

Електроопір R пов'язаний з питомим електроопором ρ співвідношенням:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (5.27)$$

де l і S – довжина і площа поперечного перетину проводника.

Підставляючи (5.25) та (5.27) у (5.26), отримаємо:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \chi \frac{l}{S}. \quad (5.28)$$

Згідно закону Ома:

$$U = IR. \quad (5.29)$$

Підставляючи R із (5.29) у (5.28), отримаємо:

$$\kappa = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{S} = \frac{I}{S} \cdot \frac{l}{U} = \frac{j}{E}. \quad (5.30)$$

З (5.30) слідує, що величина питомої електропровідності κ чисельно дорівнює густині струму j (А/м²), який протікає через розчин за напруженості електричного поля E , яка дорівнює 1 В/м.

Еквівалентна електрична провідність (λ_e або λ) є електропровідністю розчину, розміщеного між двома однаковими паралельними електродами, які розташовані на відстані 1 м один від одного; площа електродів має бути такою, щоб об'ємі розчину між ними містив 1 моль·екв розчиненої речовини:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_N} = \kappa V, \quad [\lambda] = (\text{См} \cdot \text{м}^2) / (\text{моль} \cdot \text{екв}). \quad (5.31)$$

де c_N – нормальна концентрація розчину, (моль·екв)/м³;

V – розведення (величина, зворотня концентрація, м³/(моль·екв)).

Якщо виражати концентрацію c_N у (моль·екв)/л, то, щоб зв'язати κ , виражену у См/м, і λ , виражену в (См·м²)/(моль·екв) рівняння (5.31) записують у вигляді:

$$\lambda = \frac{\kappa}{10^3 c_N} = \kappa V, \quad [\lambda] = (\text{См} \cdot \text{м}^2) / (\text{моль} \cdot \text{екв}). \quad (5.32)$$

Зі збільшенням розведення розчинів електролітів еквівалентна електрична провідність зростає і в області розбавлених розчинів прагне до граничного значення:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \lambda = \lambda_0 \quad \text{або} \quad \lim_{V \rightarrow \infty} \lambda = \lambda_{\infty}.$$

Гранична еквівалентна електрична провідність λ_0 – це електрична провідність нескінченно розведеного розчину, яка характеризується відсутністю сил електростатичної взаємодії між іонами. Величина граничної еквівалентної електропровідності розчину електроліту є сумою незалежних граничних еквівалентних електричних провідностей катіону λ_0^+ та аніону λ_0^- :

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (5.33)$$

Рівняння (5.33) справедливе для будь-яких (сильних та слабких) електролітів і називається **законом Кольрауша**, який іноді формулюють наступним чином: **у нескінченно (гранично) розведеному розчині іони рухаються незалежно один від одного.**

Молярна електрична провідність λ_m або μ є електропровідністю розчину, розміщеного між двома однаковими паралельними електродами, які розташовані на відстані 1 м один від одного; площа електродів повинна бути такою, щоб в об'ємі розчину між ними містився 1 моль розчиненої речовини:

$$\mu = \frac{\kappa}{c_m}, [\mu] = (\text{См} \cdot \text{м}^2) / \text{моль} \quad (5.34)$$

Еквівалентна та молярна електричні провідності пов'язані між собою простим співвідношенням:

$$\mu = \lambda n, \quad (5.35)$$

де n – кількість молей еквівалентів у 1 молі речовини.

Вочевидь, що для електролітів типу HCl , CH_3COOH , KCl $n = 1$ та $\mu = \lambda$ (чисельно).

Питома κ , еквівалентна λ та молярна μ електропровідності як сильних, так і слабких електролітів залежать від природи цих електролітів, їх концентрації у розчині, а також від природи розчинника та температури.

Розглянемо вплив кожного із зазначених параметрів на κ та λ .

1. Концентрація розчину електроліту. Як видно з рисунку 5.2, κ еквівалентна електропровідність розчинів електролітів зменшується зі зростанням концентрації розчинів. Причини цієї залежності для сильних та слабких електролітів різні.

Збільшення концентрації сильного електроліту у розчині приводить до пропорційного збільшення концентрації у розчині іонів цього електроліту (сильний електроліт на іони дисоціює повністю). Сили електростатичної взаємодії між іонами збільшення їх кількості підвищуються, внаслідок чого зменшується рухливість (швидкість руху) іонів і еквівалентна електропровідність.

Мірою сил електростатичної взаємодії між іонами у розчинах сильних електролітів є коефіцієнт електропровідності f :

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_0} \text{ або } f_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_{0,i}}, \quad (5.36)$$

що показує, у скільки разів еквівалентна електрична провідність i -го іону в розчині з певною концентрацією електроліту λ_i менша еквівалентної електричної провідності цього іона в нескінченно розведеному розчині $\lambda_{0,i}$.

Коефіцієнт f зі зростанням концентрації сильного електроліту в розчині зменшується, хоч і повільніше, ніж α слабого електроліту. За накладення електричного поля іон починає рухатися в один бік, а іонна атмосфера, що має протилежний заряд, – у зворотному напрямку. Рух сольватованих іонів різних зарядів у протилежних напрямках створює додаткове тертя між шарами розчинника, що зменшує швидкість руху іонів. Цей ефект гальмування називається **електрофоретичним**. За збільшення концентрації електроліту щільність іонної атмосфери зростає, внаслідок чого збільшується і гальмівний електрофоретичний ефект. Крім того, за руху під дією електричного поля іон залишає свою іонну атмосферу і безперервно під час руху створює нову. Процес руйнування старої та утворення іонної атмосфери протікає швидко, але не миттєво, через що за руху іона порушується симетричність іонної атмосфери, причому її щільність вище позаду іона, що рухається. Таким чином, позаду іона завжди знаходиться деякий надлишок частинок із зарядом протилежного знака, що також викликає гальмування цього іона. Цей ефект отримав назву **релаксаційного**.

Слабкі електроліти у розчині дисоціюють на іони лише частково, причому ступінь їх дисоціації різко зменшується зі зростанням концентрації електроліту (рис. 5.1, рівняння (5.6)), тому концентрація іонів у розчинах слабких електролітів за будь-яких їх концентрацій невелика, і електростатичною взаємодією між цими іонами можна знехтувати ($f = 1$). Зменшення λ зі зростанням концентрації для розчинів слабких електролітів

обумовлено саме тим, що α цих речовин зі зростанням концентрації зменшується:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}. \quad (5.37)$$

Комбінуючи рівняння (5.36) та (5.37), можна отримати рівняння, що зв'язує λ і λ_0 для будь-яких електролітів:

$$\lambda = \alpha f \lambda_0, \quad (5.38)$$

яке для сильних електролітів ($\alpha = 1$) перетворюється на формулу (5.36), а для слабких ($f = 1$) – у формулу (5.37).

Як видно із рисунку 5.2, б, залежність $\alpha = f(c)$ носить екстремальний характер, зростає зі зростанням концентрації за малих c (область I), досягає максимального значення ($\alpha_{\max}$) і зменшується за подальшого збільшення концентрації (область II).

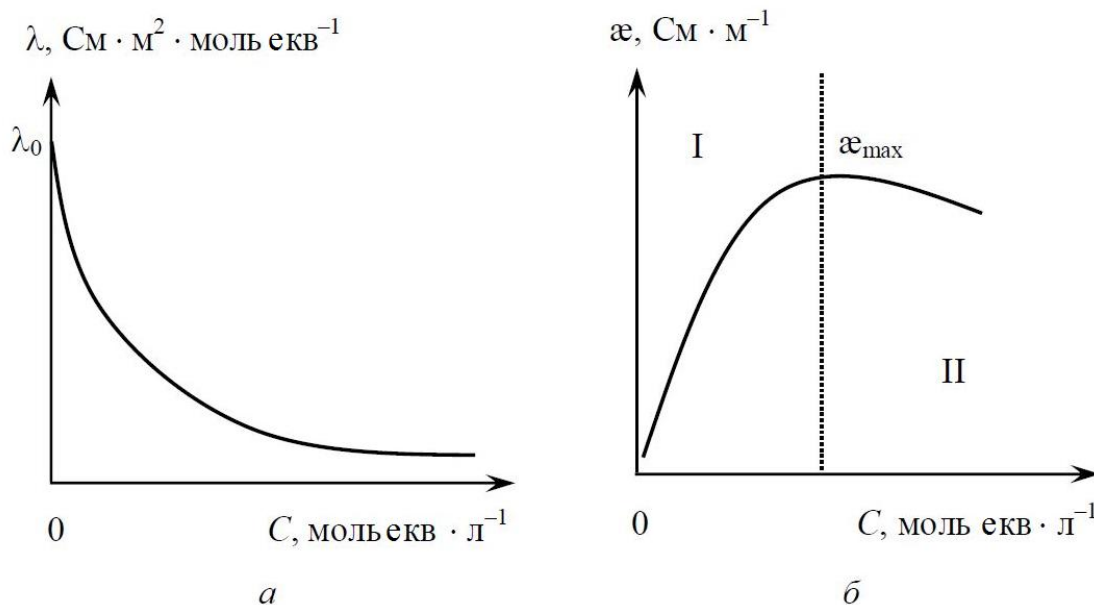


Рисунок 5.2 – Залежність еквівалентної (а) та питомої (б) електричної провідності розчину електроліту від концентрації цього розчину

Виражаючи α через λ , підставимо (5.38) у (5.31) і отримаємо:

$$\alpha = \lambda c = \alpha f \lambda_0 c. \quad (5.39)$$

Враховуючи (5.39), збільшення питомої електропровідності зі зростанням концентрації електроліту області I можна пояснити тим, що в даному випадку вирішальний вплив на величину питомої електропровідності має збільшення концентрації іонів електроліту, що здійснюють перенесення заряду в розчині.

У II області зменшення еквівалентної електричної провідності, обумовлене або гальмуванням іонів (для сильних електролітів), або зменшенням ступеня дисоціації (для слабких електролітів), переважає над зростанням концентрації електроліту в розчині, що і призводить до зменшення питомої електропровідності κ зі зростанням концентрації у II області.

2. Природа електроліту. Оскільки ступінь дисоціації α слабких електролітів залежить від концентрації сильніше, ніж коефіцієнт електропровідності f сильних електролітів, залежність $\lambda = f(c)$ для сильних електролітів (рис. 5.3, а, криві 1–3) більш пологі, ніж для слабких (рис. 5.3, а, крива 4). Іншими словами, еквівалентна електрична провідність для слабких електролітів зі зростання концентрації зменшується швидше, ніж для сильних.

Зауважимо, що в області малих концентрацій (за $c \rightarrow 0$) питома електропровідність розчинів електролітів не дорівнює 0, а питомої електропровідності розчинника ($\kappa_{\text{розчину}} \rightarrow \kappa_{\text{розчинника}}, \kappa \neq 0$).

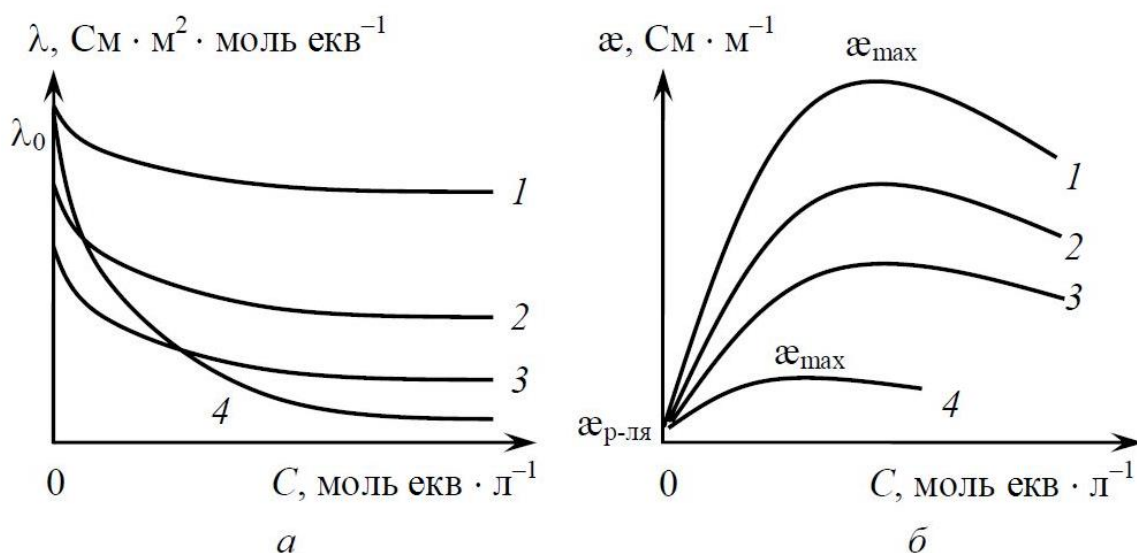


Рисунок 5.3 – Концентраційні залежності еквівалентної (а) та питомої (б) електричної провідності розчинів електролітів: 1 – сильні кислоти; 2 – сильні основи (луги); 3 – солі; 4 – слабкі кислоти

У водних розчинах еквівалентна електрична провідність іонів H^+ (H_3O^+) і OH^- мають аномально високі значення:

$$\lambda_{0, \text{H}^+} > \lambda_{0, \text{OH}^-} \gg \lambda_{0, i},$$

де $\lambda_{0, i}$ – гранична еквівалентна електрична провідність будь-якого, крім H^+ чи OH^- іона.

Внаслідок цього для різних груп сполук, як правило, спостерігається наступне співвідношення величин еквівалентних електричних провідностей (для однакових концентрацій розчинів електролітів):

$$\lambda_{\text{кислота}} > \lambda_{\text{основа}} > \lambda_{\text{сіль}},$$

що ілюструється рисунком 5.3, а (криві 1–3).

Оскільки питома κ та еквівалентна електричні провідності λ розчинів електролітів пов'язані співвідношенням (5.39), очевидно, що питомі електропровідності сильних електролітів (кислот, основ, солей) співвідносяться так само, як і їх еквівалентні електричні провідності (за однакових c): $\kappa_{\text{кислота}} > \kappa_{\text{основа}} > \kappa_{\text{сіль}}$, що ілюструється рисунком 5.3, б (криві 1–3).

Внаслідок того, що концентрація іонів у розчинах слабких електролітів значно нижча, ніж у розчинах сильних електролітів тієї ж концентрації, величина κ для слабких електролітів набагато менша, ніж для сильних. Як видно із рисунку 5.3, б, екстремальний характер залежності $\kappa = f(c)$ для слабких електролітів виражений менш інтенсивно, ніж для сильних, причому максимум питомої електропровідності для них спостерігається за менших концентрацій електроліту в розчині.

Значення граничної еквівалентної електричної провідності іонів у розчині залежать від їхнього радіусу та заряду. Для іонів з однаковим за величиною зарядом рухливість тим більша, що менше їх розмір (радіус). Необхідно враховувати, що у водних розчинах іони гідратовані і, відповідно, мова йде про розмір (радіус) гідратованого іона.

Зважаючи на те, що маленькі іони гідратуються сильніше, ніж більш великі, співвідношення радіусів гідратованих іонів зворотне співвідношенню радіусів самих іонів:

$$R_{\text{K}^+} > R_{\text{Na}^+} > R_{\text{Li}^+},$$

але:

$$R_{K^+ (\text{гідр.})} > R_{Na^+ (\text{гідр.})} > R_{Li^+ (\text{гідр.})},$$

внаслідок чого:

$$\lambda_{0, K^+} > \lambda_{0, Na^+} > \lambda_{0, Li^+}.$$

Близькість розмірів однозарядних органічних аніонів:

$$R_{CH_3COOH^- (\text{гідр.})} \approx R_{CH_2CNCOO^- (\text{гідр.})} \approx R_{HOCCCOO^- (\text{гідр.})},$$

обумовлює близькість значень їх граничної еквівалентної електричної провідності:

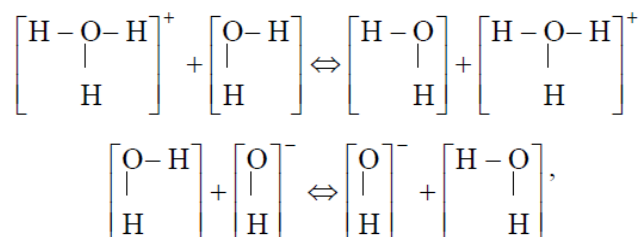
$$\lambda_{CH_3COOH^-} \approx \lambda_{CH_2CNCOO^-} \approx \lambda_{HOCCCOO^-}.$$

Збільшення заряду іона має приводити до збільшення його рухливості, проте в даному випадку слід враховувати той факт, що зі збільшенням заряду іона збільшується розмір його гідратної оболонки. Останнє негативно позначається на рухливості іону і призводить до того, що значення граничної еквівалентної електропровідності багатозарядних іонів близькі до величин λ_0 однозарядних іонів, а іноді навіть нижче останніх:

$$\lambda_{0, Fe^{3+}} > \lambda_{0, Fe^{2+}} > \lambda_{0, Na^+}, \text{ але } \lambda_{0, Al^{3+}} \approx \lambda_{0, Ag^+} \text{ та } \lambda_{0, Cu^{2+}} < \lambda_{0, Cs^+}.$$

Згадувана аномально висока рухливість іонів H^+ (H_3O^+) та OH^- у водних розчинах обумовлена тим, що переміщення цих іонів в розчині відбувається за особливим, так званим естафетним механізмом.

Між іонами гідроксонію H_3O^+ та молекулами води, а також між молекулами води та іонами OH^- безперервно відбувається обмін протонами H^+ за рівняннями:



причому ці процеси відбуваються з величезною швидкістю (середній час життя іону H_3O^+ становить близько 10^{-11} с).

У електричному полі перескок протона H^+ (естафета), наприклад, від іона гідроксонію до молекули води, набуває направленого характеру. За такої естафети скорочується відстань, яку має подолати катіон H^+ у своєму русі від позитивного електрода до негативного.

У інших розчинниках аномально високі значення еквівалентної електропровідності мають іони, утворені за дисоціації цього розчинника (внаслідок кооперативного механізму їх перенесення у розчині), наприклад, у розчині рідкого аміаку найбільшу рухливість матимуть іони NH_4^+ та NH_2^- .

3. Природа розчинника. Відповідно до емпіричного правила Вальдена – Писаржевського, для будь-якого іона чи електроліту:

$$\lambda_0 \eta_0 = \text{const}, \quad (5.40)$$

де η_0 – в'язкість чистого розчинника.

Таким чином, еквівалентна, а отже, і питома електрична провідність розчинів електролітів зворотно пропорційна в'язкості розчинника η_0 , інакше кажучи, збільшення в'язкості розчинника η_0 призводить до зменшення електропровідності розчинів на його основі.

Гранична еквівалентна електрична провідність розчину електроліту λ_0 , в'язкість розчинника η_0 та його діелектрична проникність ϵ пов'язані співвідношенням:

$$\lambda_0 \eta_0 = A e^{-\frac{B}{\epsilon}}, \quad (5.41)$$

де A та B – емпіричні константи.

Як видно із співвідношення (5.41), величина еквівалентної (і питомої) електричної провідності розчину зростає за збільшення діелектричної проникності (полярності) розчину. Рівняння (5.40) і (5.41) застосовують тільки для великих іонів у розведених розчинах, коли електростатична взаємодія між іонами невелика і практично нею можна знехтувати.

4. Вплив температури. В'язкість розчинника експоненційно зменшується зі зростанням температури:

$$\eta_{0,T} = a e^{\frac{b}{T}}, \quad (5.42)$$

де $\eta_{0,T}$ – в'язкість розчинника за температури T ;

a – передекспоненційний множник;

b – константа, яка залежить від природи розчинника.

Внаслідок цього за підвищення температури іони можуть переміщатися у розчині з меншими енергетичними витратами і для температурної залежності граничної еквівалентної електропровідності виконується співвідношення:

$$\lambda_{0,T} = A e^{-\frac{E_\lambda}{RT}}, \quad (5.43)$$

де $\lambda_{0,T}$ – гранична еквівалентна електрична провідність розчину електроліту за температури T ;

A – передекспоненційний множник;

E_λ – енергія активації еквівалентної електропровідності (рухливості іонів) електроліту в розчині.

На практиці для опису температурної залежності λ_0 часто використовують емпіричне співвідношення:

$$\lambda_{0,T} = \lambda_{0,298} (1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2). \quad (5.44)$$

За температур, близьких до кімнатної (298 K), доданком β у рівнянні (5.44) можна знехтувати і розрахувати величину $\lambda_{0,T}$ за формулою:

$$\lambda_{0,T} = \lambda_{0,298} (1 + \alpha(T - 298)), \quad (5.45)$$

де α – температурний коефіцієнт електропровідності, значення якого для водних розчинів електролітів знаходиться в межах $0,016 \leq \alpha \leq 0,022$ і зазвичай становить $\approx 0,016$, $\approx 0,019$ і $\approx 0,022$ для розчинів сильних кислот, основ і солей відповідно.

Питома електрична провідність κ розчинів електролітів, як і еквівалентна електропровідність, збільшується зі зростанням температури, причому за температур, близьких до кімнатної, ця залежність також близька до лінійної:

$$\kappa_T = \kappa_{298} (1 + \alpha(T - 298)). \quad (5.46)$$

Для сильних електролітів в області малих концентрацій залежність еквівалентної електропровідності від концентрації може бути лінеаризована у координатах $\lambda = f(\sqrt{c})$ (рис. 5.4).

Величину λ_0 сильних електролітів визначають, використовуючи емпіричне **рівняння Кольрауша**:

$$\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{c}, \quad (5.47)$$

де B – емпірична константа, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{л}^{0,5} / (\text{моль} \cdot \text{екв})^{-1,5}$, яка із залежності $\lambda = f(c)$ (рис. 5.4) визначається як $B = -\text{tg}\alpha = \text{tg}\beta$.

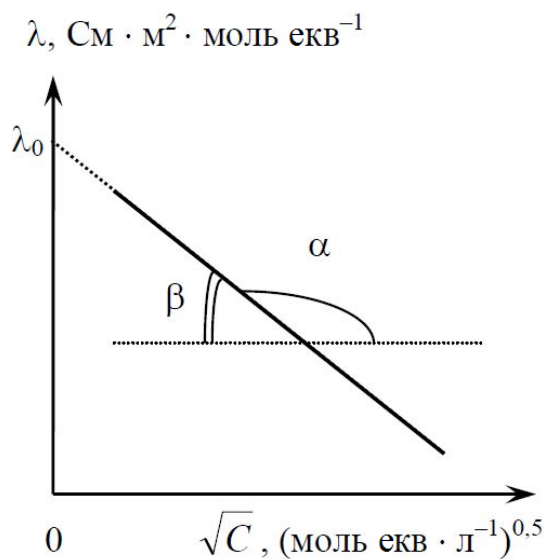


Рисунок 5.4 – Визначення граничної еквівалентної електропровідності λ_0 сильного електроліту за допомогою емпіричного рівняння Кольрауша

Оскільки величина еквівалентної електричної провідності розчинів слабких електролітів залежить від концентрації більш сильно, ніж для сильних електролітів (див. рис. 5.3, а), концентраційну залежність λ для них у координатах $\lambda = f(c)$ ліанеризувати не вдається, тобто для слабких електролітів емпіричне рівняння Кольрауша не застосовується.

Визначити граничну еквівалентну електричну провідність слабких електролітів за експериментальними даними можна, використовуючи закон розведення Оствальда. Підставивши α з (5.37) у (5.4), виразимо цей закон через λ і λ_0 :

$$K_d = c \frac{(\lambda/\lambda_0)^2}{1 - (\lambda/\lambda_0)} = c \frac{\lambda^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}. \quad (5.48)$$

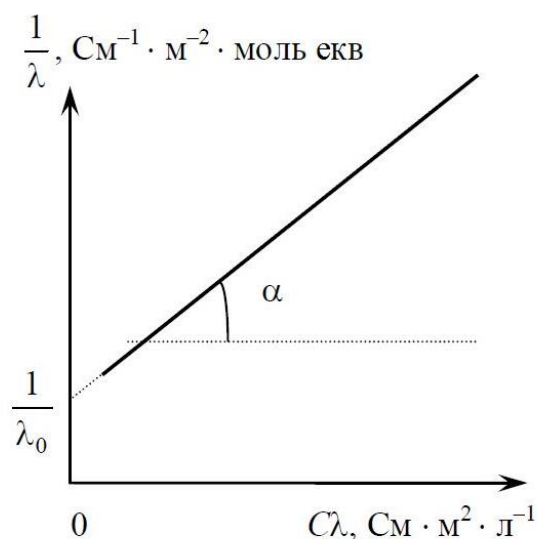


Рисунок 5.5 – Визначення еквівалентної електропровідності λ_0 слабкого електроліту і його константи дисоціації K_d

Перетворимо рівняння (5.48) у лінійний вид:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_d \lambda_0^2} c\lambda. \quad (5.49)$$

З (5.49) видно, що, якщо побудувати залежність у координатах $\frac{1}{\lambda} = f(c\lambda)$, величину λ_0 можна знайти як зворотну довжині відрізка (з урахуванням масштабу), що відсікається прямою лінією на осі ординат. З цього ж графіка (рис. 5.5), знаючи λ_0 , можна визначити і величину константи дисоціації слабкого електроліту K_d :

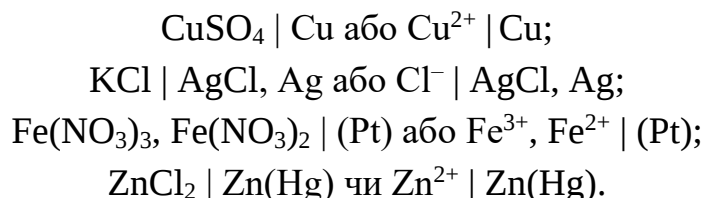
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{K_d \lambda_0^2},$$

звідки:

$$K_d = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha \lambda_0^2}.$$

5.4 Електроди. Електродний потенціал. Рівняння Нернста

Прикладом найпростішого електрода є метал (або неметал), занурений у розчин електроліту, що містить іони цього металу (або неметалу). Мідний електрод є мідною пластинкою, опущеною у розчин сульфату (або будь-якої іншої розчинної солі) міді. Записують схему електрода наступним чином (правило запису електрода):



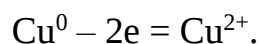
У цьому вертикальна (чи похила) риска « $\mid$ » позначає межу розділу фаз, ліворуч від неї вказуються речовини або іони, що знаходяться у розчині, праворуч – речовини, що знаходяться не у розчині (у твердій або газоподібній, іноді в рідкій фазі). Комою один від одного відокремлюються іони, що знаходяться в одному розчині, або дві конденсовані фази, або газоподібна та конденсована фази. У дужки заключають метал (наприклад, Pt) або неметал (наприклад, C, графіт), який не приймає участі в електродній реакції, але виступає у ролі провідника електронів.

Залежно від природи металу (неметалу), концентрації (активності) іонів у розчині, температури відбувається перенос іонів з твердої фази в розчин, або навпаки, з розчину в тверду фазу. Якщо з двох електродів скласти гальванічний елемент (ГЕ) (див. підрозділ 5.6), за зміни напрямку струму в зовнішньому ланцюзі якого на електродах (і у ГЕ) протікають ті ж реакції, але в протилежному напрямку, то такі електроди (і сам ГЕ) називаються **оборотними**.

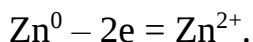
Прикладом оборотного електрода є мідний електрод: $\text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$. Якщо такий електрод входить до складу гальванічного елемента як позитивний електрод (катод), то на його поверхні протікає процес відновлення міді:



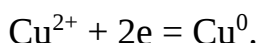
У даному випадку іони Cu^{2+} є окисленою, а металева мідь (Cu) – відновленою формою речовини. За зміни напрямку струму в зовнішньому ланцюзі гальванічного елемента на протилежний на електроді протікатиме процес окислення міді:



Прикладом незворотного електрода є цинкова пластинка, опущена в розчин міді сульфату: $\text{CuSO}_4 \mid \text{Zn}$. Якщо такий електрод входить до складу гальванічного елемента як негативний електрод (анод), то на його поверхні протікає процес окислення цинку:

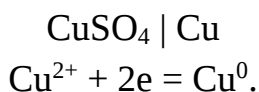


За зміни напрямку струму елемента на електроді почне протікати процес відновлення, але не іонів Zn^{2+} , а іонів Cu^{2+} :



Кожен електрод характеризують, записуючи рівняння протікаючої на ньому електродної (або потенціаловизначальної) реакції, а також вказуючи величину його електродного потенціалу.

Електродна реакція на окремо взятому електроді зазвичай записується як реакція відновлення, наприклад (правило запису електродної реакції):



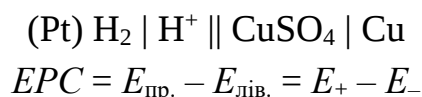
Електродним потенціалом називається різниця електричних потенціалів між точками всередині різних утворюючих електрод фаз (наприклад, металу та розчину), що виникає в результаті переходу заряджених частинок із однієї фази в іншу. Електродний потенціал позначають відповідно до електродної реакції, наприклад, потенціал вищеописаного мідного електрода записують як $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ де над рискою (ліворуч) записують все, що відноситься до окисленої форми, а праворуч – до відновленої (тобто $E_{\text{окислен. форма/відновл. форма}}$) (правило запису електродного потенціалу).

Абсолютне значення електродного потенціалу визначити неможливо, тому на практиці знаходять відносну величину електродних потенціалів, тобто електрорушійну силу (ЕРС) гальванічного елемента, складеного з даного електрода та електрода порівняння. Електрод порівняння розташовується зліва, а дифузійний потенціал (див. підрозділ 5.7) має бути усунений або зведений до мінімуму. На даний час як електрод порівняння обраний стандартний водневий електрод (СВЕ), що являє собою платинову пластинку, занурену в розчин, активність іонів водню a_{H^+} в якому дорівнює одиниці ($a_{\text{H}^+} = 1$). Через розчин

пропускається газоподібний водень під тиском $p_{\text{H}_2} = 1$ атм. Прийнято, що за будь-яких температур потенціал цього електрода ($\text{H}^+ | \text{H}_2 (\text{Pt})$) дорівнює нулю: $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ В.

Стандартні електродні потенціали усіх електродів отримані шляхом вимірювання електрорушійної сили (ЕРС) гальванічного елемента, що складається зі СВЕ та досліджуваного електрода за активності всіх учасників електродного процесу, які дорівнюють одиниці. Для запису таких гальванічних елементів СВЕ має бути записаний зліва, а досліджуваний електрод – праворуч (за цього дифузійний потенціал повинен бути усунений або зведений до мінімуму, що позначається подвійною вертикальною рискою $\parallel$). Дифузійний потенціал усувають або зводять до мінімуму за допомогою сольового містка.

Наприклад, для визначення стандартного електродного потенціалу мідного електрода збирають наступний гальванічний елемент:



Під час роботи такого електричного елемента електрони у зовнішньому ланцюзі переміщуються від стандартного водневого електродного до мідного електрода. Це означає, що на правому електроді протікає процес відновлення катіонів міді, але в лівому – процес окислення водню. У цьому випадку електрорушійна сила гальванічного елемента позитивна і потенціалу досліджуваного електрода приписують позитивний знак:

$$EPC = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > 0.$$

Під час роботи гальванічного елемента типу $(\text{Pt}) \text{H}_2 | \text{H}^+ \parallel \text{ZnSO}_4 | \text{Zn}$ електрони у зовнішньому ланцюзі переходять від цинкового електрода до стандартного водневого електрода. ЕРС такого гальванічного елемента негативна, а стандартному потенціалу цинкового електрода приписують негативний знак:

$$EPC = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} < 0.$$

Значення стандартних електродних потенціалів E^0 за температури 298 К наведені у довідкових таблицях. У цих таблицях електрод з більш високим

електродним потенціалом має більшу тенденцію до відновлення, а з менш високим – до окислення. Це означає, що за відносним положенням двох електродів у таблиці можна судити про те, чи буде один із них відновлювати інший за стандартних умов.

Величина електродного потенціалу залежить від природи електрода (природи електродної або потенціаловизначальної реакції), а також від температури та активностей (концентрацій, парціальних тисків) речовин, що беруть участь в електродній реакції.

Значення рівноважного електродного потенціалу можна розрахувати за допомогою **рівняння Нернста**:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} . \quad (5.50)$$

де E_p – електродний потенціал, В;

E^0 – стандартний електродний потенціал (тобто потенціал електрода за активності всіх учасників електродної реакції, які дорівнюють одиниці), В;

R – універсальна газова стала, $R = 8,314$ Дж/К;

T – абсолютна температура, К;

z – кількість електронів, яка приймає участь у елементарному акті електродної реакції;

F – постійна Фарадея, $F = 96485$ Кл;

a_{Ox} , a_{Red} – активності речовин відповідно у окисленій та відновленій формі.

За $T = 298$ К рівняння Нернста для електродного потенціалу (5.50) можна записати у вигляді:

$$E_p = E^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} , \quad (5.51)$$

враховуючи, що за цієї температури $2,303 \frac{RT}{F} = 0,059$.

В електродних процесах можуть приймати участь іони, які входять до складу сильних та слабких електролітів, гази, тверді та рідкі речовини постійного і змінного складу. Активності іонів (a_+ і a_-) сильного електроліту, що бере участь в електродному процесі, приймають однаковими, відповідно до (5.21), з середньою іонною активністю цього електроліту $a_{\pm}$. Для слабких електролітів концентрації іонів розраховують з урахуванням ступеня дисоціації

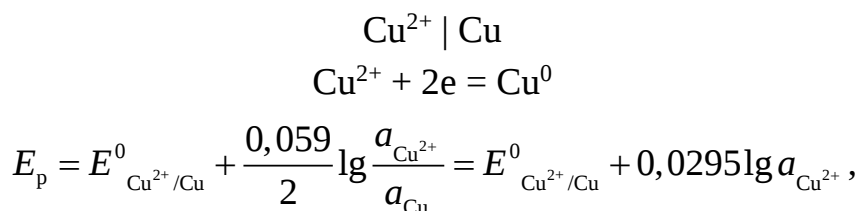
даного електроліту. Активності газоподібних учасників електрохімічного процесу за невеликих тисків приймають рівними їх парціальним тискам ($a = p$).

Слід пам'ятати, що у рівняння Нернста записують відносний тиск газу, який чисельно дорівнює парціальному тиску цього газу, вираженому в атмосферах ($a = \frac{p}{p^0}$, де $p^0 = 1$ атм). Активності індивідуальних твердих або рідких речовин, які є фазами постійного складу, дорівнюють одиниці.

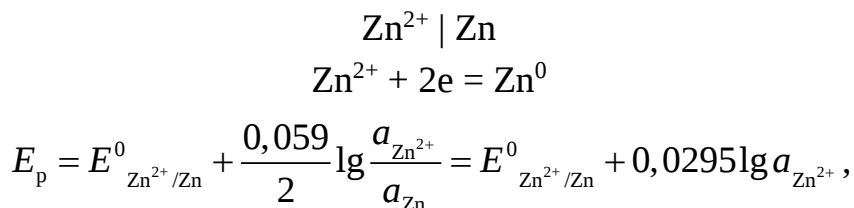
5.5 Класифікація електродів

Якщо за зміни напрямку електричного струму в зовнішньому ланцюзі гальванічного елемента у внутрішньому ланцюгу протікає та сама реакція, але у протилежному напрямку, то такий гальванічний елемент і електроди, які його складають, називаються **оборотними**. Залежно від природи електродної реакції (реакції, що протікає на електроді і визначає величину потенціалу цього електрода) серед оборотних електродів розрізняють електроди I та II роду, а також окислювально-відновлювальні електроди. До електродів I роду часто відносять також амальгамні та газові електроди, які іноді розглядають як окремі типи електродів.

Електроди I роду – це електроди, оборотні щодо катіону (або аніону). Електродами, оборотними щодо катіона, є метали, занурені у розчин солі того ж металу, наприклад мідний та цинковий електроди I роду:



оскільки $a_{\text{Cu}} = 1$ (конденсована фаза постійного складу);



оскільки $a_{\text{Zn}} = 1$ (конденсована фаза постійного складу).

Прикладом електрода I роду, оборотного щодо аніону, є селеновий електрод:

$$\begin{aligned} & \text{Se}^{2-} | \text{Se (Pt)} \\ & \text{Se}^0 + 2e = \text{Se}^{2-} \\ & E_p = E_{\text{Se/Se}^{2-}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Se}}}{a_{\text{Se}^{2-}}} = E_{\text{Se/Se}^{2-}}^0 - 0,0295 \lg a_{\text{Se}^{2-}}, \end{aligned}$$

оскільки $a_{\text{Se}} = 1$ (конденсована фаза постійного складу).

До електродів I роду відносять також амальгамні електроди, складені з амальгами (розчину металу в ртуті), яка знаходиться у контакті з розчином, що містить катіони цього ж металу. Прикладом такого електрода є калієвий амальгамний електрод:

$$\begin{aligned} & \text{K}^+ | \text{K (Hg)} \\ & \text{K}^+ + e = \text{K}^0 \\ & E_p = E_{\text{K}^+/\text{K (Hg)}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{K (Hg)}}}. \end{aligned}$$

Позначення електродного потенціалу залишається таким же, як для електрода I роду на основі відповідного чистого металу (відповідно до електродної реакції), а рівняння Нернста не спрощується, як це було показано вище для електрода I роду, оскільки амальгама є фазою змінного складу, активність калію в якій залежить від складу амальгами і не дорівнює одиниці: $a_{\text{K (Hg)}} \neq 1$. З використанням амальгам вдалося створити оборотні електроди, що містять лужні метали, і виміряти їх стандартні електродні потенціали у водяних розчинах.

До електродів I роду часто відносять також газові електроди, як приклади яких розглянемо газові водневий і хлорний електроди:

$$\begin{aligned} & \text{H}^+ | \text{H}_2 (\text{Pt}) \\ & 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2 \\ & E_p = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = 0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}}, \\ & \text{Cl}^- | \text{Cl}_2 (\text{Pt}) \\ & \text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^- \\ & E_p = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2}, \end{aligned}$$

а також газовий кисневий електрод у лужному середовищі (оборотний щодо іону гідроксилу):

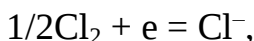
$$\begin{aligned} & \text{OH}^- | \text{O}_2 (\text{Pt}) \\ & \text{O}_2 + 4\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^- \\ & E_{\text{p}} = E^0_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^4} = E^0_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} + 0,059 \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}, \end{aligned}$$

оскільки $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$.

Оскільки величини електродних потенціалів водневого та кисневих електродів залежать від активності в розчині іонів H^+ (OH^-), за допомогою цих електродів, в принципі, можна визначати рН розчинів. Оскільки $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, $\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$ і за $T = 298 \text{ K}$ $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, отримуємо (за $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$):

$$\begin{aligned} E_{\text{H}^+/\text{H}_2} &= 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH}; \\ E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} &= E^0_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-} = E^0_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} + 0,059 \text{pH}. \end{aligned}$$

Слід також відзначити, що величина електродного потенціалу електрода не залежить від форми запису електродної реакції (коефіцієнтів у цьому рівнянні). Наприклад, якщо записати рівняння реакції, що протікає на газовому хлорному електроді у вигляді:



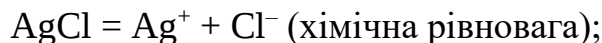
то рівняння Нернста буде мати вигляд:

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{\sqrt{p_{\text{Cl}_2}}}{a_{\text{Cl}^-}},$$

що збігається з вищеведеним рівнянням для $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$.

Типовий електрод II роду, оборотний щодо аніону, є металом, вкрити шаром важкорозчинної сполуки цього металу (наприклад, його солі або гідроксиду) і занурений у розчин, який містить аніон важкорозчинної сполуки.

Прикладом такого електрода може бути хлорид срібний електрод II роду:



Активність катіонів Ag^+ у насиченому розчині аргентум хлориду дуже мала, а активність аніонів Cl^- можна вважати такою, що дорівнює величині $a_{\pm}$ сильного електроліту KCl (насправді вона складається з активності аніонів Cl^- , що утворюються за дисоціації KCl, і дуже невеликий за величиною активності аніонів Cl^- , утворених за дисоціації важкорозчинної сполуки AgCl).

Відповідно до рівняння Нернста рівняння для електродного потенціалу даного електрода за $T = 298 \text{ K}$ має вигляд:

$$E_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-} = E^0_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}} = E^0_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-},$$

оскільки $a_{\text{Ag}} = a_{\text{AgCl}} = 1$ (конденсовані (тверді) фази постійного складу).

З останнього рівняння видно, що величина електродного потенціалу хлоридсрібного електрода II роду залежить тільки від активності аніонів Cl^- , тобто визначається концентрацією добре розчинного електроліту.

Відповідно до цього рівняння даний електрод розглядається як оборотний щодо аніону Cl^- . Враховуючи, що активності катіонів Ag^+ та аніонів Cl^- у насиченому розчині аргентум хлориду срібла пов'язані виразом $\text{ДР}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$, рівняння Нернста для хлоридсрібного електрода II роду можна записати у вигляді:

$$E_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-} = E^0_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-} - 0,059 \lg \text{ПР}_{\text{AgCl}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+},$$

розглядаючи цей електрод як оборотний щодо катіону Ag^+ . Враховуючи, що на електроді, що розглядається, відбувається процес відновлення катіонів срібла ($\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$), формально його можна описати як срібний електрод I роду.

У цьому разі рівняння Нернста для даного електрода має вигляд:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Оскільки ліві частини останніх двох рівнянь дорівнюють одна одній, то дорівнюють одна одній і праві частини:

$$E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} - 0,059 \lg \text{ПР}_{\text{AgCl}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+},$$

звідки отримуємо рівняння:

$$E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \text{ПР}_{\text{AgCl}},$$

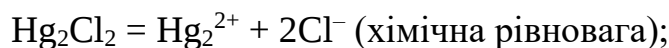
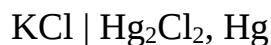
яке у загальному випадку можна записати у вигляді:

$$E^0_{\text{II}} = E^0_{\text{I}} + \frac{0,059}{z} \lg \text{ПР},$$

де E^0_{I} , E^0_{II} – стандартні електродні потенціали електрода II роду та електрода I роду, який йому відповідає;

ПР – добуток розчинності важкорозчинної сполуки, що входить до складу електрода II роду.

Широко використовується на практиці (в якості електрода порівняння) каломельний (Hg_2Cl_2 – каломель) електрод II роду:

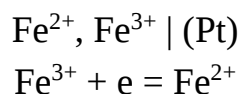


$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2} = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

оскільки $a_{\text{Hg}} = a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1$ (конденсовані фази постійного складу).

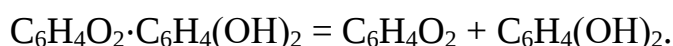
Окисно-відновлювальні електроди (або редокс(RedOx)-електроди) є пластинками з інертного металу (переносника електронів), які занурені в

розчин, що одночасно містить обидві форми (і окислену, і відновлену) основної речовини. Прикладом такого електрода може бути «залізний» окисно-відновлювальний електрод:



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

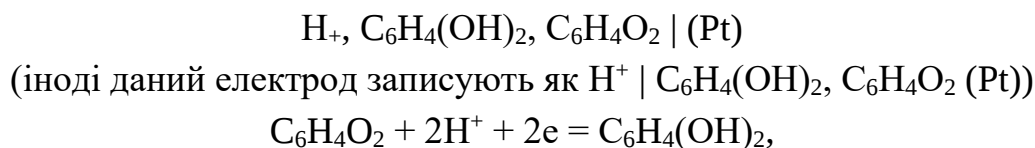
Особливий інтерес у зв'язку з широким використанням на практиці представляє окислювально-відновний хінгідронний електрод – платиновий провідник, занурений у насичений розчин гінгідрону. Хінгідрон – складна органічна речовина ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), що розпадається в розчині на еквімолярні (однакові) кількості хінону $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ та гідрохінону $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$:



Гідрохінон, будучи слабкою двоосновною кислотою, дисоціює, утворюючи аніон, однаковий за складом з хіноном:



Цей аніон може окислюватися до хінону. Нижче наведена схема електрода, електродна реакція та рівняння Нернста для розрахунку електродного потенціалу окисно-відновного хінгідронного електрода:



$$E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = E^0_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}}.$$

Хінгідрон є еквімолярною сумішшю хінону та гідрохінону, тому в їх насиченому розчині (а ці сполуки малорозчинні у воді) $a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} = a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}$, що дозволяє зпростити рівняння Нернста для даного електрода:

$$E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = E^0_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} + 0,059 a_{\text{H}^+}.$$

або, враховуючи співвідношення (5.18):

$$E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = E^0_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} - 0,059\text{pH}.$$

Хінгідронний електрод широко використовується для визначення рН кислих розчинів, однак для визначення рН лужних середовищ його не застосовують, оскільки в даному випадку рівновага електродної реакції сильно зміщується вліво та активності хінону і гідрохінону вже не дорівнюють одна одній: $a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} \neq a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}$. Для визначення рН розчину в цьому випадку необхідне додаткове визначення активностей хінону і гідрохінону, що є досить складною проблемою.

5.6 Гальванічні елементи. Електрорушійна сила гальванічного елемента

Типовий гальванічний елемент є електрохімічним пристроєм, що складається з двох (і більше) електродів, що служать для отримання електричної енергії. ГЕ прийнято зображати у вигляді схеми, яка включає в себе два електроди. У гальванічному елементі розрізняють **внутрішній ланцюг** (що складається з провідників II роду – іонних провідників), у якому відбувається перенесення речовини від одного електрода до іншого, і **зовнішній ланцюг** (що складається з провідників I роду – електронних провідників (металів або неметалів)), в яких здійснюється перенесення електронів.

Праворуч у схемі ГЕ записують електрод із більшим, ліворуч – з меншим електродним потенціалом (правило запису гальванічного елемента). На лівому (негативному) електроді (аноді) протікає процес окислення ($\text{Me}^0 - ze = \text{Me}^{z+}$ з вивільненням електронів у зовнішній ланцюг)), на правому (позитивному – катоді) – процес відновлення ($\text{Me}^{z+} + ze = \text{Me}^0$; приєднання електронів, які приходять на електрод із зовнішнього ланцюга)). Правий електрод записується відповідно до правил запису електродів, тобто зліва від вертикальної риски, що означає межу розділу фаз, записують електроліт (розчин), а праворуч – речовину електрода.

Лівий електрод зображують у схемі симетрично правому. Подвійна вертикальна риска між електродами у записі ГЕ означає, що ці електроди з'єднані за допомогою сольового ключа та дифузійний потенціал між електродами практично усунений.

Дифузійний потенціал виникає у зв'язку з дифузією електроліту з розчину з більшою активністю (концентрацією) у розчин з меншою активністю (концентрацією). Оскільки рухливості катіонів та аніонів неоднакові, то більш швидкі іони дифундують у більш розбавлений розчин з більшою швидкістю, і на межі між розчинами утворюється просторовий розподіл зарядів. Виникаюча у зв'язку з цим у шарі між двома розчинами додаткова різниця електричних потенціалів називається **дифузійним потенціалом**.

За відсутності дифузійного потенціалу електрорушійна сила гальванічного розраховується за формулою:

$$EPC = E_{\text{пр.}} - E_{\text{лів.}} = E_{+} - E_{-} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}, \quad (5.52)$$

де $E_{\text{пр.}} = E_{+} = E_{\text{к}}$ і $E_{\text{лів.}} = E_{-} = E_{\text{а}}$ – потенціали катода і анода відповідно.

EPC характеризує гальванічний елемент, процес у якому протікає термодинамічно оборотно. Це можливо, якщо електроди з'єднані провідником з нескінченно великим опором, тобто, якщо електричний струм у зовнішньому ланцюзі дуже малий і хімічна реакція у гальванічному елементі відбувається нескінченно повільно. Якщо процес у ГЕ відбувається незворотно, то такий елемент може виконувати роботу. За настання рівноваги в гальванічному елементі вироблення енергії припиняється, оскільки значення електродних потенціалів катода та анода вирівнюються ($EPC = 0$).

5.7 Класифікація гальванічних елементів

Гальванічний елемент є пристроєм, що складається з двох і більшої кількості електродів, у якому відбувається перетворення енергії хімічних процесів у електричну (у ході хімічної реакції або фізико-хімічного процесу) і який за рахунок цього здатний здійснювати роботу.

У ГЕ процеси окислення та відновлення просторово розділені. Залежно від природи електродів, що утворюють гальванічний елемент, а також від конструкційних особливостей цього елемента розрізняють хімічні та концентраційні ГЕ, а також ГЕ з перенесенням та без перенесення.

Хімічний гальванічний елемент (ХГЕ) складається з різних за своєю природою електродів; ці елементи виробляють електричну енергію за рахунок того, що в них протікає хімічна реакція.

Концентраційні гальванічні елементи складаються з електродів, однакових за своєю природою, які відрізняються активністю учасників

електродних реакцій (активності іонів у розчині, парціальний тиск газів на електродах і т. д.). У цих ГЕ енергія виробляється за рахунок вирівнювання активностей учасників електродних реакцій на аноді та катоді.

До складу гальванічного елемента з **перенесенням** входять два розчини, які розділені напівпроникною мембраною або сольовим ключем. Всередині таких елементів існує межа розділу двох рідких фаз, через яку відбувається перенесення іонів, тобто під перенесенням розуміють перенесення іонів через границю розділу двох рідких фаз. Наявність контакту двох рідких фаз обумовлює виникнення у ГЕ дифузійного потенціалу.

Наявність дифузійного потенціалу $E_{\text{диф.}}$ у ГЕ змінює величину його EPC , яка в даному випадку розраховується за рівнянням:

$$EPC = E_{\text{пр.}} - E_{\text{лів.}} + E_{\text{диф.}} = E_{+} - E_{-} + E_{\text{диф.}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} + E_{\text{диф.}}. \quad (5.53)$$

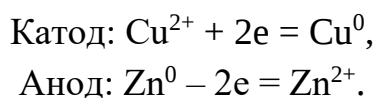
Дифузійний потенціал може бути позитивним ($E_{\text{диф.}} > 0$) і негативним ($E_{\text{диф.}} < 0$), тобто він може збільшувати або зменшувати EPC гальванічного елемента. Використання сольового ключа (насичений або одномолярний розчин KCl, загущений агар-агаром) дозволяє звести до мінімуму дифузійний потенціал гальванічних елементів з перенесенням.

На практиці EPC гальванічних елементів з перенесенням часто розраховують за формулою (5.46), вважаючи, що внаслідок використання сольового ключа дифузійний потенціал у них практично усунений.

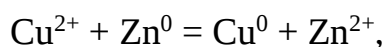
До складу гальванічних елементів **без перенесення** входить тільки один розчин (загальний для катода і анода), тобто в таких ГЕ відсутній контакт двох розчинів, і, як наслідок, немає дифузійного потенціалу. Значення EPC таких елементів розраховується за рівнянням (5.52).

Хімічний гальванічний елемент із перенесенням. Типовим прикладом хімічного гальванічного елемента з перенесенням є елемент Даніеля – Якобі, складений з двох електродів I роду – мідного та цинкового. Оскільки стандартний електродний потенціал мідного електрода ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337 \text{ В}$) більш позитивний, ніж цинкового ($E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$), то мідний електрод є позитивним (катодом), а цинковий – негативним (анодом): $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$.

На катоді в гальванічному елементі протікає реакція ввідновлення, а на аноді – реакція окислення:



Сумарне рівняння хімічної реакції, яка відбувається у гальванічному елементі, отримують шляхом додавання окремих електродних реакцій і воно має вигляд:



тобто в гальванічному елементі Даніеля – Якобі за рахунок окиснення цинку відбувається відновлення міді.

EPC елемента Даніеля – Якобі розраховують за формулою (5.49):

$$EPC = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}.$$

Враховуючи, що рівняння Нернста для катода та анода мають вигляд:

$$E_{\text{к}} = E_{\text{р}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + 0,0295 \lg a_{\text{Cu}^{2+}};$$

$$E_{\text{а}} = E_{\text{р}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0,0295 \lg a_{\text{Zn}^{2+}},$$

EPC ГЕ дорівнює:

$$EPC = (E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + 0,0295 \lg a_{\text{Cu}^{2+}}) - (E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0,0295 \lg a_{\text{Zn}^{2+}});$$

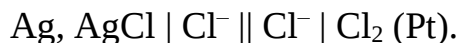
або:

$$EPC = EPC^0 + 0,0295 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

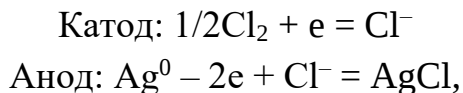
де EPC^0 – стандартна електрорушійна сила гальванічного елемента у якому активності всіх учасників електродних процесів дорівнюють одиниці; $a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$).

Іншим прикладом гальванічного елемента з перенесенням є гальванічний елемент, складений з хлоридсрібного електрода II роду та газового хлорного електрода. Оскільки потенціал газового хлорного електрода ($E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ В}$) більший, ніж хлоридсрібного ($E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = +0,222 \text{ В}$), то газовий хлорний

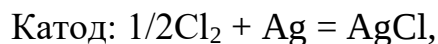
електрод буде катодом, а хлорид срібний анодом і гальванічний елемент запишеться як:



На катоді та аноді у гальванічному елементі протікають такі реакції:



а сумарне рівняння хімічної реакції має вигляд:



тобто в даному елементі сумарно відбувається окислення металевого срібла газоподібним молекулярним хлором з утворенням аргентум хлориду. Рівняння Нернста для розрахунку E_{PC} даного ГЕ має вигляд:

$$\begin{aligned} E_{PC} &= E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}; \\ E_{PC} &= E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + 0,059 \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-, \text{пр.}}} - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-, \text{лів.}}, \end{aligned}$$

де $a_{\text{Cl}^-, \text{пр.}}$, $a_{\text{Cl}^-, \text{лів.}}$ – активності іонів Cl^- на правому (газовому хлорному) та лівому (хлоридсрібному II роду) електродах.

$$E_{PC} = E_{PC}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cl}^-, \text{лів.}} p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-, \text{пр.}}},$$

де $E_{PC}^0 = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0$ – стандартна електрорушійна сила гальванічного елемента.

Як видно, E_{PC} цього гальванічного елемента залежить від активності іонів Cl^- на правому ($a_{\text{Cl}^-, \text{пр.}}$) та лівому ($a_{\text{Cl}^-, \text{лів.}}$) електродах, а також від тиску молекулярного хлору на правому електроді (p_{Cl_2}).

Хімічний гальванічний елемент без перенесення. Як було зазначено вище, до складу гальванічного елемента без перенесення входить лише один розчин (загальний для катода та анода). Такий елемент можна зібрати, наприклад, з хлоридсрібного електрода II роду та газового хлорного електрода. Схема такого ГЕ записується наступним чином: $\text{Ag, AgCl} \mid \text{Cl}^- \mid \text{Cl}_2 (\text{Pt})$.

Електродні реакції та сумарна реакція, що протікають у даному гальванічному елементі, будуть такими ж, як і для розглянутого вище гальванічного елемента з перенесенням, складеного з тих же електродів.

Рівняння Нернста в даному випадку матиме більш простий вид, оскільки $a_{\text{Cl}^-, \text{пр.}} = a_{\text{Cl}^-, \text{лів.}} = a_{\text{Cl}^-}$ (загальний розчин):

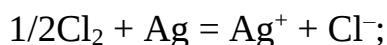
$$EPC = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{AgCl}/\text{Ag, Cl}^-}^0 + 0,059 \lg p_{\text{Cl}_2}^{1/2} = EPC^0 + 0,0295 \lg p_{\text{Cl}_2},$$

тобто електрорушійна сила даного елемента залежить тільки від тиску молекулярного хлору на правому електроді (p_{Cl_2}) і не залежить від активності іонів Cl^- (a_{Cl^-}) у розчині.

До переваг цього гальванічного елемента можна віднести той факт, що у них відсутній дифузійний потенціал та EPC таких елементів визначається лише електродними потенціалами електродів, які входять до його складу.

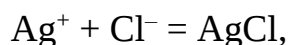
Кількість можливих гальванічних елементів без перенесення, які можна реалізувати на практиці, значно менша, ніж гальванічних елементів з перенесенням. Гальванічний елемент можна, в принципі, зібрати з будь-якої пари електродів, тоді як гальванічний елемент без перенесення може бути зібраний тільки з таких електродів, у загальному розчині яких (складеному з розчинів окремих електродів) не будуть протікати необоротні реакції (які приводять до утворення осаду або газу).

Так, наприклад, з газового хлорного електрода ($\text{KCl} \mid \text{Cl}_2 (\text{Pt})$) та срібного електрода I роду ($\text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}$) можна створити гальванічний елемент з перенесенням у якому протікатиме сумарна реакція:



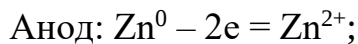
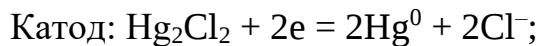
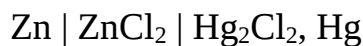
$$EPC = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{AgCl}/\text{Ag, Cl}^-}^0 + 0,059 \lg p_{\text{Cl}_2}^{1/2} = EPC^0 + 0,0295 \lg p_{\text{Cl}_2},$$

але не можна створити гальванічний елемент без перенесення, оскільки в останньому випадку в об'єднаному розчині ($\text{KCl} + \text{AgNO}_3$) замість вищенаведеної будет необоротно протікати наступна реакція:



що призводить до випадання осаду AgCl .

Типовим прикладом гальванічного елемента без перенесення з одним електролітом, активність катіонів якого визначає електродний потенціал одного електрода, а активність аніонів – електродний потенціал другого електрода, є елемент, складений з цинкового електрода I роду та каломельного електрода II роду:



$$EPC = E_{\kappa} - E_{\text{a}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}};$$

$$EPC = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} - (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}),$$

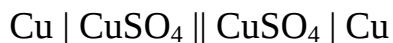
звідки, з огляду на те, що $EPC^0 = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$:

$$EPC = EPC^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2 = EPC^0 - \frac{3 \cdot 0,059}{2} \lg a_{\pm \text{ZnCl}_2},$$

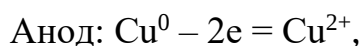
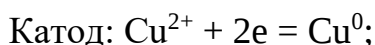
оскільки $a_{\pm \text{ZnCl}_2} = (a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2)^{1/3}$.

Концентраційний гальванічний елемент із перенесенням.

Найпростішим прикладом концентраційного гальванічного елемента з перенесенням є елемент, складений з двох мідних електродів I роду, які відрізняються активністю катіонів міді в розчинах ($a_{\text{Cu}^{2+}, \text{пр.}} \neq a_{\text{Cu}^{2+}, \text{лів.}}$):



На катоді та аноді цього гальванічного елемента протікає одна і та ж реакція, але в різних напрямках:



тому сумарна хімічна реакція відсутня. За роботи даного гальванічного елемента однакові кількості міді переходять у розчин на лівому електроді і виділяються з розчину на правому електроді. Концентрація іонів Cu^{2+} в

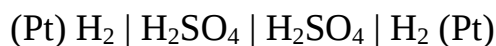
електроліті біля лівого електроду росте, але в електроліті біля правого електроду зменшується. Таким чином, сумарний процес полягає у перенесенні електроліту з більш концентрованого розчину в менш концентрований.

Рівняння Нернста для такого гальванічного елемента має вигляд:

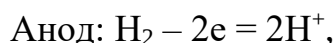
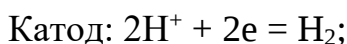
$$EPC = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}, \text{пр}}}{a_{\text{Cu}^{2+}, \text{лів}}},$$

і його EPC залежить від активностей іонів міді у розчинах; для того, щоб гальванічний елемент працював (щоб його $EPC > 0$), має дотримуватися умова $a_{\text{Cu}^{2+}, \text{пр}} > a_{\text{Cu}^{2+}, \text{лів}}$, тобто активність окисленої форми (Cu^{2+}) на катоді повинна бути більшою.

Як згадувалося вище, що електроди, які складають гальванічний елемент, можуть відрізнятися як активністю іонів у розчинах, так і тисками газів на електродах. Розглянемо складений із двох газових концентраційний елемент з перенесенням:



На катоді цього гальванічного елемента відбувається відновлення, а на аноді – окислення водню:



і рівняння Нернста для розрахунку EPC даного елемента має вигляд:

$$EPC = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+, \text{пр}}^2 \cdot p_{\text{H}_2, \text{лів}}}{a_{\text{H}^+, \text{лів}}^2 \cdot p_{\text{H}_2, \text{пр}}},$$

та його EPC залежить від активностей іонів водню в розчинах ($a_{\text{Cu}^{2+}, \text{пр}}$ і $a_{\text{Cu}^{2+}, \text{лів}}$) і тисків водню на електродах ($p_{\text{H}_2, \text{пр}}$ і $p_{\text{H}_2, \text{лів}}$).

Для того, щоб гальванічний елемент працював (щоб його $EPC > 0$), має дотримуватися умова $a_{\text{H}^+, \text{пр}}^2 \cdot p_{\text{H}_2, \text{лів}} > a_{\text{H}^+, \text{лів}}^2 \cdot p_{\text{H}_2, \text{пр}}$ або, зокрема, $a_{\text{H}^+, \text{пр}} > a_{\text{H}^+, \text{лів}}$,

тобто активність окисленої форми (H^+) на катоді має бути більшою, ніж на аноді, а відновленої (H_2) – навпаки, на аноді більша, ніж на катоді.

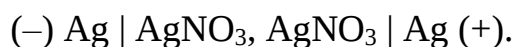
Якщо тиск водню на катоді та аноді однаковий ($p_{H_2, \text{лів.}} = p_{H_2, \text{пр.}}$), то рівняння Нернста для даного гальванічного елемента має вигляд:

$$EPC = 0,059 \lg \frac{a_{H^+, \text{пр.}}}{a_{H^+, \text{лів.}}},$$

а якщо однаковими є активності іонів водню у розчинах ($a_{H^+, \text{пр.}} = a_{H^+, \text{лів.}}$), то:

$$EPC = \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_{H_2, \text{лів.}}}{p_{H_2, \text{пр.}}}.$$

Ще одним прикладом концентраційного елемента з перенесенням є гальванічний елемент, складений з двох срібних електродів I роду, розділених напівпроникною мембраною:



Розрахунок ЕРС даного елемента можна провести за допомогою рівняння Нернста, в якому враховано дифузійний потенціал E_d :

$$EPC = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Ag^+, \text{пр.}}}{a_{Ag^+, \text{лів.}}} + E_d.$$

Розглянемо докладніше виникнення дифузійного потенціалу на прикладі останнього елемента. У загальному випадку величина дифузійного потенціалу може бути розрахована за рівнянням:

$$E_d = \frac{RT}{zF} (t_- - t_+) \ln \frac{a_{\text{пр.}}}{a_{\text{лів.}}}, \quad (5.54)$$

або:

$$E_d = \frac{RT}{zF} \left(\frac{\lambda^- - \lambda^+}{\lambda^+ + \lambda^-} \right) \ln \frac{a_{\text{пр.}}}{a_{\text{лів.}}} \quad (5.55)$$

де t_+ , t_- – числа перенесення катіона та аніона; **число перенесення** іона – це відношення кількості електрики, перенесеного даним видом іоном (q_+ або q_-), до загальної кількості електрики, перенесеної всіма іонами ($q_+ + q_-$):

$$t_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-}; \quad t_- = \frac{q_-}{q_+ + q_-}; \quad (5.56)$$

$a_{\text{лів.}}$ і $a_{\text{пр.}}$ – активності учасників електродних реакцій на правому (катод) та лівому (анод) електродах;

λ_+ , λ_- – рухливості (еквівалентні електропровідності) катіона та аніона відповідно.

За температури $T = 298$ К граничні еквівалентні електропровідності іонів, які входять до складу електроліта, становлять відповідно $\lambda_{0, \text{NO}_3^-} = 71,5 \cdot 10^{-4}$ (См·м²)/(моль·екв) та $\lambda_{0, \text{Ag}^+} = 61,9 \cdot 10^{-4}$ (См·м²)/(моль·екв).

Активність іонів Ag^+ та NO_3^- на катоді вища, ніж на аноді (для того щоб $E_{\text{РС}} > 0$, необхідно, щоб $a_{\text{H}^+, \text{лів.}} < a_{\text{H}^+, \text{пр.}}$; за цього рухливість аніонів у даному випадку вища рухливості катіонів ($\lambda_{0, \text{NO}_3^-} > \lambda_{0, \text{Ag}^+}$), тому вони переходять з правого розчину в лівий через напівпроникну мембрану швидше.

У результаті на межі розділу розчинів відбувається просторове розділення зарядів: ліворуч від мембрани переважає негативний заряд, а праворуч – позитивний.

Як впливає з наведених міркувань, а також формули (5.55), дифузійний потенціал у цьому випадку позитивний ($E_d > 0$) і збільшує величину $E_{\text{РС}}$ (у цьому випадку знак E_d збігається зі знаками електродів у даному гальванічному елементі). За іншого співвідношення активностей іонів на катоді та аноді або рухливостей катіону та аніону у розчинах дифузійний потенціал буде негативним ($E_d < 0$) і буде зменшувати величину $E_{\text{РС}}$ гальванічного елемента.

Дифузійний потенціал відносно невеликий ($E_d = 30\text{--}40$ мВ), тому за наближених розрахунків його не враховують.

Заміна напівпроникної мембрани сольовим ключем приводить до зменшення величини E_d до кількох мілівольт ($E_d = 2\text{--}3$ мВ) внаслідок

близькості рухливостей іонів K^+ та Cl^- або NH_4^+ та NO_3^- ($\lambda_{0, Cl^-} \approx \lambda_{0, K^+}$; $\lambda_{0, NH_4^+} \approx \lambda_{0, NO_3^-}$).

Концентраційний гальванічний елемент без перенесення. З електродів I (метал або неметал у розчині власної солі) або II роду такий гальванічний елемент зібрати не можна, оскільки у цьому випадку розчин буде загальним та електроди не будуть відрізнятися ні природою, ні активностями учасників електродної реакції, тому ЕРС такого елемента дорівнюватиме нулю ($EPC = 0$).

Концентраційний гальванічний елемент без перенесення можна зібрати з амальгамних або газових електродів, наприклад, на основі газового водневого електрода:



Такий елемент працюватиме за рахунок вирівнювання тисків водню на катоді та аноді і тільки в тому випадку, якщо тиск газу на лівому електроді буде вищий, ніж на правому ($p_{H_2, \text{лів.}} > p_{H_2, \text{пр.}}$).

Його ЕРС виражається рівнянням:

$$EPC = \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_{H_2, \text{лів.}}}{p_{H_2, \text{пр.}}}.$$

Іншим прикладом гальванічного елемента подібного типу є елемент, складений з двох цинкових амальгамних електродів:



Цей гальванічний елемент буде працювати за рахунок вирівнювання активностей цинку в амальгамах на катоді та аноді за умови, що $a_{Zn(Hg), \text{лів.}} > a_{Zn(Hg), \text{пр.}}$. ЕРС цього елемента розраховується за формулою:

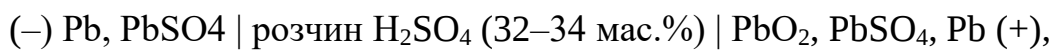
$$EPC = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Zn(Hg), \text{лів.}}}{a_{Zn(Hg), \text{пр.}}}.$$

5.8 Хімічні джерела струму. Паливні елементи

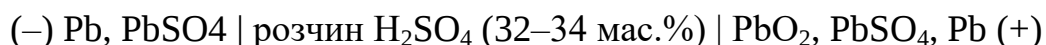
Принципово, будь-який гальванічний елемент може бути джерелом електричного струму, однак на практиці з низки причин (мала електрична ємність, низька швидкість і незворотність реакцій, що протікають у елементі, висока вартість і т. д.) у хімічних джерелах струму використовується обмежена кількість електрохімічних систем

Розрізняють хімічні джерела струму **одноразової дії (гальванічні елементи)** та **багаторазової дії (акумулятори)**. Під час пропускання через акумулятор електричного струму від зовнішнього ланцюга у ньому відбуваються хімічні зміни, і робота електричного струму акумулюється (запасається) у формі хімічної енергії продуктів реакції. Заряджений акумулятор під час розрядження виробляє електричний струм, після чого знову може бути неодноразово заряджений. На практиці широко використовуються кислотний свинцевий, лужні кадмієво-нікелевий, залізо-нікелевий, срібно-цинковий, а також літієві акумулятори.

Свинцевий акумулятор у зарядженому стані є елементом типу:



за роботи якого на лівому, правому електроді та в акумуляторі відбуваються реакції відповідно до рівнянь (5.57–5.59):



які за роботі (розряджені) акумулятора протікають зліва направо, а за зарядження акумулятора – зправа наліво.

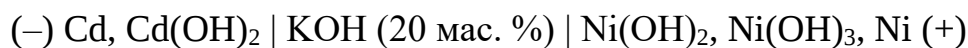
ЕРС акумулятора визначається рівнянням:

$$E_{PC} = E_{PC}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{f_{\pm}^3 m^3}{a_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (5.60)$$

де $f_{\pm}$ і m – відповідно середній іонний коефіцієнт активності та моляльність сульфатної кислоти у розчині.

Як видно з (5.60), ЕРС свинцевого акумулятора залежить від концентрації сульфатної кислоти у розчині, яка зменшується у процесі розрядження акумулятора. За зарядження акумулятора розчин стає більш концентрованим.

Лужний кадмієво-нікелевий акумулятор у зарядженому стані являє собою наступний електрохімічний елемент:



сумарна реакція в якому має вигляд:



і протікає під час роботи акумулятора (розрядження) зліва направо, а у ході зарядження – зправа наліво.

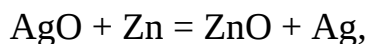
Як випливає з рівняння (5.61), ЕРС кадмієво-нікелевого акумулятора не залежить від концентрації лугу, оскільки у сумарній реакції беруть участь лише тверді речовини.

Величина ЕРС цього акумулятора становить приблизно 1,3 В. Використовуються також лужні акумулятори, у яких кадмій і кадмію гідроксид замінені залізом і ферум гідроксидом (лужні залізо-нікелеві акумулятори).

У лужному срібно-цинковому акумуляторі анодом є пориста цинкова пластинка, катодом – аргентум оксиди (Ag_2O або AgO), які отримують електролітичним окисненням металевого срібла. Електролітом є концентрований розчин KOH , насичений калій цинкатом K_2ZnO_2 . Схема зарядженого акумулятора може бути представлена таким чином:



Сумарна реакція, що протікає в такому елементі, має вигляд:



і протікає у дві стадії: AgO відновлюється спочатку до Ag_2O , а потім – до металевого срібла. ЕРС акумуляторів з катодом з AgO становить близько 1,86 В, а з катодом з Ag_2O – 1,58–1,60 В. На практиці використовується тільки друга стадія.

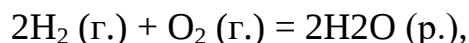
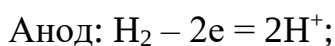
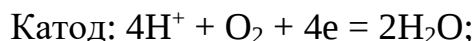
У цих акумуляторах електроліт у реакціях розрядження та зарядження участі не приймає (на відміну від свинцевих і кадмієво-нікелевих), тому його кількість дуже мала. Це дозволило створити мініатюрні акумулятори з конструкцією де електроди розміщуються впритул один до одного і розділяються тільки тонким шаром целофану, а весь електроліт знаходиться в порах електродів. Срібно-цинкові акумулятори характеризуються великою ємністю та високою питомою потужністю (потужністю на одиницю маси або об'єму), тому вони широко застосовуються там, де потрібні акумулятори невеликого розміру (маси).

Паливними елементами називаються гальванічні елементи, в яких генерування електричного струму відбувається внаслідок окислення звичайних горючих речовин (водень, вуглеводні, спирти і т. д.) киснем (у тому числі киснем повітря).

Найпростішим прикладом паливного елемента є воднево-кисневий паливний елемент, складений з газових водневого та кисневого електродів:



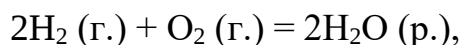
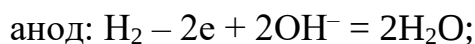
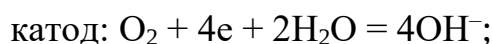
в якому протікає процес окиснення водню киснем:



що супроводжується виділенням великої кількості енергії:

$$\begin{aligned} EPC &= E_{O_2, H^+/H_2O}^0 - E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{4} \lg(p_{H_2}^2 p_{O_2}) = \\ &= \left(1,229 + \frac{0,059}{4} \lg(p_{H_2}^2 p_{O_2}) \right) \end{aligned}$$

Іншим прикладом паливного елемента є:

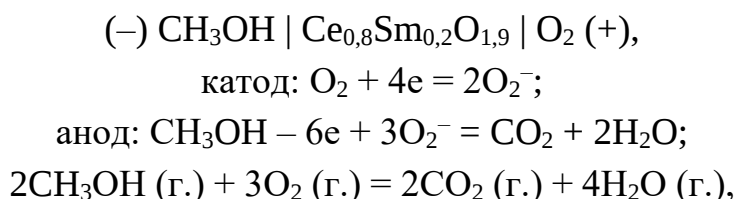


що також характеризується високим значенням ЕРС:

$$EPC = E_{O_2, H_2O/OH^-}^0 - E_{H_2O/H_2, OH^-}^0 + \frac{0,059}{4} \lg(p_{H_2}^2 p_{O_2}) =$$

$$= \left(1,229 + \frac{0,059}{4} \lg(p_{H_2}^2 p_{O_2}) \right)$$

Останнім часом широке застосування знаходять паливні елементи, в яких як паливо використовується метанол (або етанол), а в якості електроліту – кисеньоннопровідний оксид (твердий електроліт), наприклад, стабілізований оксидом ітрію діоксид цирконію ((Zr,Y)O₂ або YSZ) або легований оксидом самарію діоксид церію (Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}). Оскільки за кімнатної температури киснева провідність твердих електролітів невелика, такі паливні елементи працюють за підвищених температур (зазвичай, $T > 900$ K). Прикладом твердоелектролітного оксидного паливного елемента є такий:



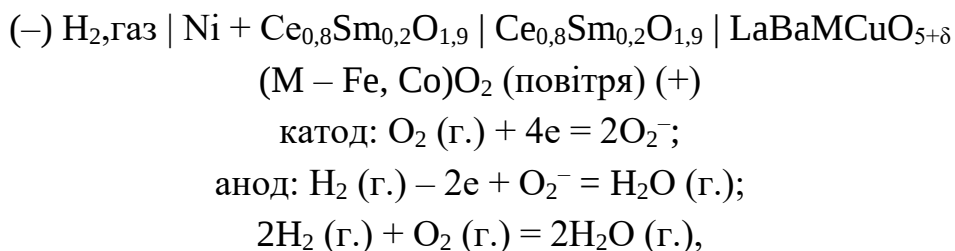
ЕРС якого виражається формулою:

$$EPC = EPC^0 + \frac{RT}{12F} \ln \frac{p_{CH_3OH}^2 p_{O_2}^3}{p_{CO_2}^2 p_{H_2O}^4}.$$

Як електродні матеріали таких елементів використовують різні оксидні матеріали, що мають змішану провідність або змішані провідники, прикладами яких є тверді розчини на основі кобальтитів або манганітів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) – (Ln, Me)MO₃ (Ln – РЗЕ; Me – Ba, Sr; М – Co, Mn) та інші складні оксиди.

Останнім часом як перспективні електродні (переважно катодні) матеріали для високо- та середньотемпературних паливних елементів (на основі кислородіонпровідних (наприклад, (Zr,Y)O₂ або Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}) або протон провідних (наприклад, (Ba,Sr)CeO₃ або Ba₃(Ca,Nb)₂O_{9-δ}) твердих електролітів) розглядаються подвійні шаруваті перовскити типу 0112 (YBaCuFeO_{5+δ}).

Прикладом такого середньотемпературного елемента є наступний:



а його ЕРС виражається формулою:

$$EPC = EPC^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}.$$

Паливні елементи працюють практично без шкідливих викидів і характеризуються високим коефіцієнтом корисної дії (ККД, η). Продуктом реакції у вищеписаному паливному елементі є вода; якщо як паливо використовувати спирти або вуглеводні, то, крім води, іншим продуктом реакції буде карбон(IV) оксид. За прямого спалювання водню (або іншого палива) на електричну енергію може бути перетворено не більше 25 % теплоти, що виділяється у ході реакції.

Так, за використання як електроліта розчину фосфатної кислоти η досягає 85 %, за використання кисневопровідних твердих електролітів $\eta = 60$ %.

5.9 Термодинаміка гальванічного елемента

Якщо реакцію в гальванічному елементі проводити оборотно і за постійних температури та тиску ($p, T = \text{const}$), то зниження енергії Гіббса $-\Delta G$ дорівнюватиме максимальній корисній роботі A' (див. підрозділ 1.10, формула (1.88)). З іншого боку, електрична робота гальванічного елемента дорівнює добутку його ЕРС на кількість перенесеної електрики Q :

$$A' = QEPC. \quad (5.62)$$

За законом Фарадея, у гальванічному елементі переноситься заряд $Q = zF$, якщо в окислювально-відновній реакції прореагує z моль екв речовин. Тоді:

$$A' = -\Delta G = zFE_{\Gamma}, \quad (5.63)$$

де E_{Γ} – ЕРС гальванічного елемента.

Якщо гальванічний елемент працює за стандартних умов (коли активності всіх учасників реакції дорівнюють одиниці), то:

$$\Delta G^0 = -zFE_{\Gamma}^0, \quad (5.64)$$

де E_{Γ}^0 – стандартна ЕРС гальванічного елемента.

Враховуючи, що, згідно (1.114):

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S, \quad (5.65)$$

підставимо (5.63) у (5.65) і отримаємо:

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial E_{\Gamma}^0}{\partial T} \right)_p = zF \frac{dE_{\Gamma}^0}{dT}, \quad (5.66)$$

а для стандартних умов:

$$\Delta S^0 = zF \left(\frac{\partial E_{\Gamma}^0}{\partial T} \right)_p = zF \frac{dE_{\Gamma}^0}{dT}, \quad (5.67)$$

де $\left(\frac{\partial E_{\Gamma}}{\partial T} \right)_p$ або $\left(\frac{dE_{\Gamma}}{dT} \right)$ та $\left(\frac{\partial E_{\Gamma}^0}{\partial T} \right)_p$ або $\left(\frac{dE_{\Gamma}^0}{dT} \right)$ – температурний коефіцієнт ЕРС гальванічного елемента і стандартної ЕРС гальванічного елемента відповідно, що показує, на скільки вольт змінюється ЕРС і стандартна ЕРС елемента за зміни температури на 1 К.

Залежно від природи елемента ця величина може бути позитивною або негативною.

Використовуючи співвідношення $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (для стандартних умов $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$), легко отримати вираз для розрахунку теплового ефекту хімічної реакції, що протікає у гальванічному елементі $\Delta H(\Delta H^0)$:

$$\Delta H^0 = -zFE_{\Gamma}^0 + TzF\left(\frac{dE_{\Gamma}^0}{dT}\right) = zF\left(T\frac{dE_{\Gamma}^0}{dT} - E_{\Gamma}^0\right); \quad (5.68)$$

$$\Delta H = -zFE_{\Gamma} + TzF\left(\frac{dE_{\Gamma}}{dT}\right) = zF\left(T\frac{dE_{\Gamma}}{dT} - E_{\Gamma}\right). \quad (5.69)$$

Врахуємо, що $\Delta H(\Delta H^0)$ – це тепловий ефект реакції, яка відбувається необоротно. І тут корисної роботи не відбувається. Кількість теплоти, що виділяється або поглинається в ході реакції, оборотно і ізотермічно протікає у гальванічному елементі, розраховується відповідно до другого закону термодинаміки:

$$Q_{\text{обор.}} = T\Delta S. \quad (5.70)$$

Підставляючи (5.64) у (5.63), з урахуванням рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, отримаємо:

$$A'_{\text{max}} = -\Delta G = T\Delta S - \Delta H = Q_{\text{обор.}} - \Delta H, \quad (5.71)$$

звідки випливає, що чим більше теплоти поглинається з оточуючого середовища ($Q_{\text{обор.}} > 0$) і виділяється в результаті хімічної реакції (ΔH), тим більшою буде величина корисної роботи, яка виробляється гальванічним елементом.

Для розрахунку термодинамічної константи рівноваги хімічної реакції, що протікає в гальванічному елементі, використовують рівняння ізотерми хімічної реакції у вигляді формули:

$$\Delta G_{\Gamma}^0 = -RT \ln K_a, \quad (5.72)$$

звідки, враховуючи співвідношення (5.64), отримаємо формули (5.73) і (5.74):

$$\ln K_a = \frac{zR}{RT} E_{\Gamma}^0; \quad (5.73)$$

$$K_a = \exp\left(\frac{zR}{RT} E_\Gamma^0\right), \quad (5.74)$$

де E_Γ^0 – стандартна ЕРС гальванічного елемента.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Яцков М. В. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. / М. В. Яцков, Н. М. Буденкова, О. І. Мисіна. – Рівне : НУВГП, 2016. – 164 с.
2. Короткова І. В. Фізична і колоїдна хімія : Лабораторний практикум / І. В. Короткова, М. М. Маренич. – Полтава : Полтавський літератор, 2018. – 224 с.
3. Physical and colloid chemistry [Text]. Textbook for students of higher schools / edited by V. I. Kabachnyy, V. I. Kabachnyy, L. K. Osipenko, L. D. Grytsan [et al.]. – Kharkiv : NUPh : Golden Pages, 2011. – 376 P.
4. Марчак Т. В. Фізична і колоїдна хімія. Словник-довідник / Т. В. Марчак, Ж. О. Румянцева. – Вінниця: ВЦ ВНАУ, 2012. – 120 с.
5. Сіренко Г. О. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка. Лабораторний практикум. – 2-ге вид., вип., допов. / Г. О. Сіренко, М. Б. Складанюк ; ДВНЗ «Прикарпатський нац. ун-т ім. В. Стефаника». – Івано-Франківськ : Супрун В. П., 2019. – 136 с.
6. Янчук О. М. Фізична хімія. Термодинаміка. Курс лекцій для студентів факультету хімії, екології та фармації / О. М. Янчук, О. В. Марчук. – Луцьк : ПП Іванюк В. П., 2023. – 145 с.

Електронне навчальне видання

ПИЛИПЕНКО Олексій Іванович

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

(для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освітньої та заочної форм навчання зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія)

Відповідальний за випуск *Т. Д. Панайотова*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *О. І. Пилипенко*

План 2023, поз. 91Л

Підп. до друку 04.02.2025. Формат 60 × 84/16.

Ум. друк. арк. 13,4.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Чорноглазівська (Маршала Бажанова), 17, Харків, 61002.

Електронна адреса: office@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.