

Лекция 3

Основы химической термодинамики

- Предмет химической термодинамики
- Основные понятия химической термодинамики
- Термодинамические потенциалы
- Химическое равновесие
- Основные понятия электрохимии

Предмет химической термодинамики

Химическая термодинамика изучает переходы энергии из одной формы в другую, от одной системы к другой; энергетические эффекты, сопровождающие различные физические или химические процессы, зависимость их от условий; возможность протекания, направление и пределы самопроизвольного протекания самих процессов в рассматриваемых условиях.

Термодинамика базируется на двух основных законах, называемых первым и вторым началами термодинамики, которые были установлены на основании опыта человечества.

Начала термодинамики являются аксиомами, основанными на обобщении известных эмпирических фактов, представленных позднее в математической форме.

Основные понятия

Система — это тело или группа тел, которые находятся во взаимодействии и условно обособлены от *окружающей среды*.

Изолированная система - если она не обменивается веществом и энергией с окружающей средой (т.е. ее энергия и объем постоянны),

Закрытая - если обмен происходит только энергией.

Открытая - если обмен с окружающей средой происходит и энергией, и веществом.

Обмен энергией между системой и внешней средой может происходить двумя способами: в виде теплоты и в виде работы. Работа может быть механической и немеханической (например, химической).

Состояние системы - Совокупность свойств системы. Свойства, которые однозначно определяют состояние системы, называются термодинамическими *параметрами*.

Экстенсивные свойства - пропорциональны массе системы. Изменение массы системы приводит к пропорциональному изменению экстенсивных свойств (внутренняя энергия, энтропия, объем, теплоемкость).

Интенсивные свойства - не зависят от массы системы (температура, давление).

Энергия любого вида может быть представлена в виде произведения, в котором один из сомножителей является величиной экстенсивной, а другой — интенсивной.

Например, в изобарно-изотермических условиях ($p, T=const$), механическая работа расширения газа A равна произведению $p dv$, где давление p — фактор интенсивности, а изменение объема dv — изменение фактора экстенсивности (фактора емкости).

Параметры системы связаны между собой уравнением состояния:

$$F(p, v, T)=0.$$

Состояние системы называется **равновесным**, если параметры системы во времени самопроизвольно не изменяются и сохраняют одинаковое значение в пределах каждой фазы.

Процесс — это изменение состояния системы.

Процесс может протекать в равновесных условиях, когда при бесконечно малых воздействиях со стороны внешней среды происходят бесконечно малые изменения параметров.

Процесс характеризуется изменениями параметров ΔT , Δp и т.д., которые не зависят от того, каким образом система пришла к данному состоянию. Т.е. если система после протекания в ней ряда процессов вернулась в первоначальное состояние, то все ее параметры принимают первоначальное значение.

Величины, зависящие только от природы веществ и состояния системы, называют ***функциями состояния***.

Величины, зависящие от того, каким путем система перешла от начальных условий к конечным, называют ***функциями процесса***.

Самопроизвольные - происходящие в системе процессы, не требующие затраты энергии извне системы.

Несамостоятельные процессы - требуют для своего протекания подвод энергии извне системы.

Термодинамические потенциалы

Состояние системы определяется *термодинамическими параметрами состояния* – температурой, давлением, концентрацией, объемом и т. д.

А также такими свойствами как **внутренняя энергия U** , **Энтальпия H** , **энтропия S** , **энергия Гиббса G** . Их изменение в ходе химических реакций характеризует энергетику системы. Они зависят от температуры, давления, концентрации, но не зависят от пути процесса и определяются только конечным и начальным состоянием системы, поэтому называются *функциями состояния (термодинамическими потенциалами)*.

Внутренняя энергия системы U складывается из энергии движения и взаимодействия молекул, энергии связи в молекулах, энергии движения и взаимодействия электронов и ядер и т. п. Зависит от природы вещества, его массы и от параметров состояния системы. Абсолютная величина внутренней энергии не может быть определена, но ее изменение при переходе системы из начального состояния в конечное определить можно.

Если система получает некоторое количество тепла Q_p при постоянном давлении P , оно расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU и совершение работы $A = P\Delta V$ против внешних сил:

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V.$$

Это **закон сохранения энергии** или **первое начало термодинамики**.

1. Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.
2. В любой изолированной системе общий запас энергии сохраняется постоянным.
3. Механизм, который давал бы возможность получать работу, не затрачивая энергии (вечный двигатель 1-го рода), невозможен.

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V.$$

Закон сохранения для различных процессов:

Адиабатический процесс – квазистатическое расширение или сжатие газа в сосуде с теплонепроницаемыми стенками (Q_p)=0.

$$A = P\Delta V = -\Delta U$$

Изотермический процесс – квазистатическое расширение или сжатие вещества, находящегося в контакте с тепловым резервуаром, ($T = \text{const}$). Так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры (закон Джоуля), то

$$Q = A = P\Delta V$$

Изохорный процесс ($v=\text{const}$; $dv=0$): поглощение или выделение тепла (тепловой эффект) связано только с изменением внутренней энергии:

$$Q_v = \int_1^2 (dU + pdv) = \int_1^2 dU + 0 = U_2 - U_1 = \Delta U.$$

Химические процессы - обычно **изобарические процессы** ($P = \text{const}$), тепловой эффект ИП (количество тепла, выделяющееся и поглощаемое при протекании процесса) называют **изменением энтальпии системы** или **энтальпией процесса**:

$$Q_p = \int_1^2 (dU + pdv) = \int_1^2 d(U + pv) = \int_1^2 dH = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.7)$$

Величина $H=U+pv$ называется *энтальпией*. Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния ($\oint dH = 0$).

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Все рассмотренные выше термодинамические величины (ΔU , Q , A , ΔH) измеряются в единицах энергии (Дж, кДж) и имеют следующие знаки:

$\Delta U > 0$, если $U_2 > U_1$ — энергия системы возрастает.

$\Delta H > 0$, если $H_2 > H_1$ — энтальпия системы возрастает.

Q (или ΔQ) > 0 , если теплота сообщается системе.

A (или ΔA) > 0 , если работа совершается над системой.

Закон Гесса, применение для расчетов тепловых эффектов химических реакций

Тепловой эффект - количество тепла, выделяющееся и поглощаемое при протекании процесса. При этом принимается, что температуры исходных веществ и продуктов одинаковы и любая другая работа, кроме механической, не совершается. Тогда из первого начала термодинамики следует:

$$Q_v = \Delta H \quad \text{и} \quad Q_p = \Delta H$$

т. е. тепловые эффекты изохорных и изобарных процессов, равные изменению функций состояния U и H , не зависят от пути проведения процесса.

Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла, независимо от того, происходит ли образование непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов

Если в химическом процессе теплота выделяется (экзотермический процесс), то $\Delta H < 0$), поглощение системой теплоты соответствует эндотермическому процессу, $\Delta H > 0$

Стандартной теплотой (энтальпией) образования называется тепловой эффект реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ, взятых в том состоянии, в котором они устойчивы при *стандартных условиях*, т.е. при $p=1 \text{ атм}$ ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$). В большинстве случаев справочные стандартные тепловые эффекты отнесены к температуре $298,15 \text{ К}$ (25 °С); они обозначаются

$$\Delta H_{298}^{\circ}$$

А для теплот образования —

$$\Delta H_{f, 298}^{\circ}$$

Теплота образования простых веществ равна нулю.

Следствия из закона Гесса:

Энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий образования конечных и начальных участников реакций с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{обр.конечн}} - \sum \Delta H_{\text{обр.нач}}$$

Энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий сгорания начальных и конечных реагентов с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{сгор.нач}} - \sum \Delta H_{\text{сгор.конечн}}$$

Энтальпия реакции равна разности сумм энергий связей $E_{\text{св}}$ исходных и конечных реагентов с учетом их стехиометрических коэффициентов.

В ходе химической реакции энергия **затрачивается** на разрушение связей в исходных веществах ($\sum E_{\text{исх}}$) и **выделяется** при образовании продуктов реакции ($-\sum E_{\text{прод}}$).

$$\Delta H^\circ = \sum E_{\text{исх}} - \sum E_{\text{прод}}$$

Экзотермический эффект реакции свидетельствует о том, что образуются соединения с более прочными связями, чем исходные. В случае эндотермической реакции, наоборот, прочнее исходные вещества.

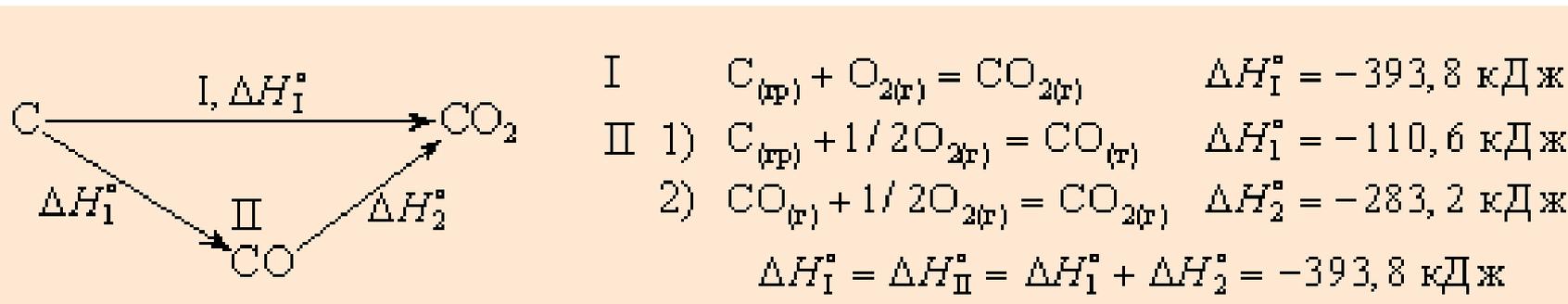
При определении энтальпии реакции по энергиям связей уравнение реакции пишут с помощью структурных формул для удобства определения числа и характера связей.

Энтальпия реакции образования вещества равна энтальпии реакции разложения его до исходных веществ с обратным знаком.

$$\Delta H_{\text{обр}} = -\Delta H_{\text{разл}}$$

закон Гесса позволяет обращаться с термохимическими уравнениями как с алгебраическими, т. е. складывать и вычитать их, если термодинамические функции относятся к одинаковым условиям.

Например, диоксид углерода можно получить прямым синтезом из простых веществ (I) или в две стадии через промежуточный продукт (II):



Термодинамически необратимые и обратимые (квазистационарные) процессы

Многие процессы в природе протекают самопроизвольно (спонтанно) без затраты энергии извне: расширение газа в пустоту, смешение газов, химические реакции (горения, нейтрализации кислот щелочами и т. д.). Процессы, самопроизвольно идущие только в одном направлении — в сторону выравнивания интенсивных параметров (давлений, температур, концентраций и т. д.) — и ведущие к более равномерному распределению энергии и вещества, называются *диссипативными*. Самопроизвольные процессы являются термодинамически необратимыми - после их протекания систему и внешнюю среду нельзя одновременно вернуть в исходное состояние.

Термодинамически обратимыми называются процессы, которые можно реализовать как в прямом, так и в обратном направлении, таким образом, чтобы ни в системе, ни в окружающей ее внешней среде не осталось изменений.

Истинно обратимых процессов в природе не бывает, но к ним приближаются *квазистатические* процессы, проводимые так, что в каждой из бесконечно большого количества стадий изменение интенсивного свойства системы будет бесконечно мало, а отклонение системы от равновесия будет также бесконечно малым.

К обратимым приближаются процессы фазовых переходов (например, плавление твердого тела при температуре плавления).

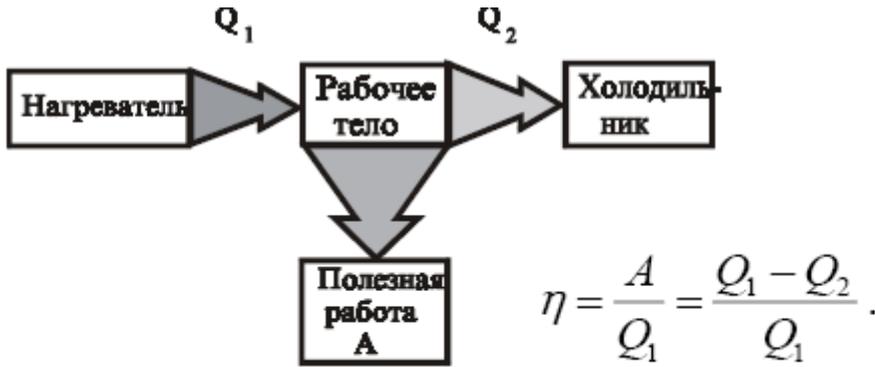
Суть второго начала термодинамики.

Клаузиус: «Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому».

Томсон: «Теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы».

«Машина, все действие которой сводилось бы к производству работы и, соответственно, охлаждению теплового источника (вечный двигатель 2-го рода), невозможна».

Работа тепловой машины



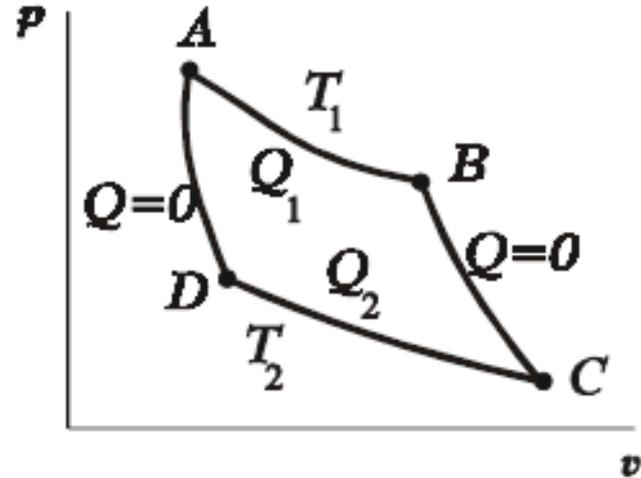
$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}; \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Алгебраическая сумма приведенных (деленных на температуру) теплот в обратимых циклах равна нулю.

Для бесконечно малых обратимых циклов:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр.}}}{T} = 0,$$



Обратимый цикл тепловой машины: изотермическое расширение (AB), адиабатическое расширение (BC), изотермическое сжатие (CD) и адиабатическое сжатие (DA).

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр.}}}{T}$$

Величина по интегралом - энтропия

Тепловая энергия может быть представлена в виде произведения

$$\delta Q = TdS$$

где температура T — фактор интенсивности, а изменение энтропии dS — изменение фактора экстенсивности (фактора емкости). Энтропия - функция состояния, не зависит от способа проведения процесса, а только от начального и конечного состояний:

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \Delta S .$$

Энтропия измеряется в Дж/К или, если она отнесена к одному молю вещества, в Дж/(моль·К).

Для необратимых процессов $\delta A_{\text{необр.}} < \delta A_{\text{обр.}}$

Следовательно: $\delta Q_{\text{необр.}} < \delta Q_{\text{обр.}}$

Т.к. $\delta Q = dU + \delta A$, а dU не зависит от способа проведения процесса, то

$$\frac{dQ_{\text{обр.}}}{T} = dS > \frac{\delta Q_{\text{необр.}}}{T}$$

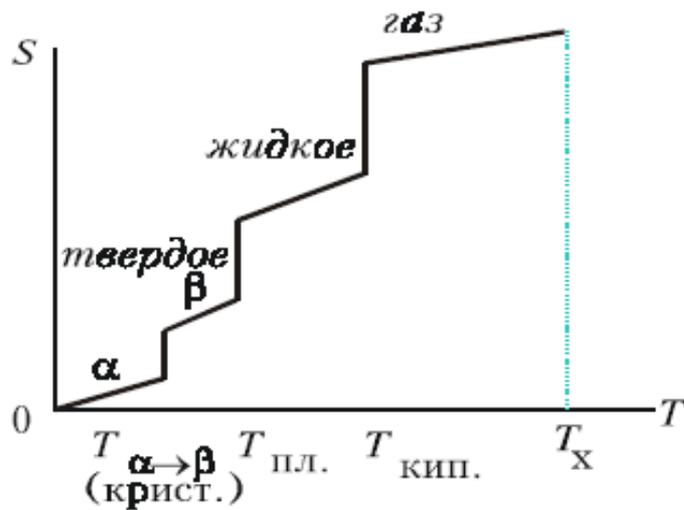
знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства — к необратимым.

Это уравнение - аналитическое выражение второго начала термодинамики.

Физический смысл энтропии: она определяет меру упорядоченности системы: чем больше неупорядоченность в системе, т. е. чем большим числом способов можно расположить составляющие систему микрочастицы (атомы или молекулы), тем больше ее энтропия.

Альтернативное определение энтропии: энтропия пропорциональна натуральному логарифму термодинамической вероятности состояния системы M :

$$S = R \ln M$$



Энтропия идеально кристаллического тела при абсолютном нуле равна нулю, поскольку $M = 1$.

Зависимость энтропии от температуры

Энтропия отдельных тел может и увеличиваться, и уменьшаться, но при необратимых процессах энтропия **изолированной системы** всегда растет, а при обратимом — не изменяется.

Вывод:

В изолированной системе самопроизвольно совершаются только те процессы, в результате которых энтропия возрастает; при этом энтропия стремится к некоторому достижимому при данных условиях максимуму, при котором наступает равновесие.

Критерием самопроизвольно протекающего процесса в изолированной системе является соотношение $dS > 0$, а критерием равновесия $dS = 0$ (при $d^2S < 0$ и $S = S_{\max}$).

В неизолированных системах за счет увеличения энтропии окружающей среды могут происходить процессы, для которых $dS < 0$.

Энтропия системы при нормальных условиях обозначается через $S^\circ(T)$ и называется стандартной энтропией. Наличие табличных значений стандартных энтропий позволяет вычислять изменение энтропии $\Delta S^\circ(T)$ в различных процессах.

Самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса характеризуется двумя факторами: энтальпийным, связанным с уменьшением энтальпии системы (ΔH), и энтропийным $T\Delta S$. Поскольку ΔH и $T\Delta S$ являются функциями состояния, то и разность этих термодинамических факторов является функцией состояния. Эта разность называется свободной энергией Гиббса (G , кДж):

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

Физический смысл свободной энергии Гиббса: это максимальная возможная работа, которую система может произвести при протекании процесса обратимо и при постоянных температуре и давлении. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то всегда $\Delta G < 0$ и реакция возможна при любой температуре. Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то всегда $\Delta G > 0$, и реакция с поглощением теплоты и уменьшением энтропии невозможна ни при каких условиях. В остальных случаях ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ и $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$) знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$.

Стандартными условиями протекания термодинамических процессов являются давление 1 атм. и температура 298 К.

Значения термодинамических функций при стандартных условиях называются стандартными состояниями.

Стандартное состояние термодинамической функции, например, энтальпии обозначается верхним и нижним индексами: ΔH_{298}° (ΔH°).

Стандартная энтальпия образования ΔH_f° – тепловой эффект реакции образования одного моль вещества из составляющих его простых веществ, находящихся в стандартных состояниях.

Аналогично определяются стандартные состояния других термодинамических функций.

Стандартную свободную энергию формирования можно найти через стандартную энтальпию формирования и стандартную энтропию:

$$\Delta G_f^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} - T\Delta S_f^{\circ}$$

Стандартную энергию Гиббса химической реакции тогда можно найти как разность между стандартными энергиями формирования продуктов и исходных веществ:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{f \text{ прод}}^{\circ} - \Delta G_{f \text{ исх}}^{\circ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \longrightarrow \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Т.е. энтальпия реакции включает **свободную энергию Гиббса** и «**несвободную**» **энергию $T\Delta S$** . Энергия Гиббса равна максимальной полезной работе. Уменьшаясь с течением химического процесса, ΔG достигает минимума в момент равновесия ($\Delta G = 0$). $T\Delta S$ (энтропийный фактор) представляет ту часть энергии системы, которая при данной температуре не может быть превращена в работу. Эта энергия способна лишь рассеиваться в окружающую среду в виде тепла.

В зависимости от условий протекания в системе квазистатического процесса, максимальная полезная работа **W** равна убыли термодинамических функций U, H, G. При постоянных энтропии и объеме, **W**=- ΔU , при постоянных энтропии и давлении **W**=- ΔH , при постоянных давлении и температуре **W**=- ΔG .

По аналогии с механикой, где работа равна уменьшению потенциала функции состояния U, H, G называются термодинамическими потенциалами. U - изохорно – изоэнтропийный потенциал, энтальпию H – изобарно – изоэнтропийный потенциал, энергия Гиббса – изобарно – изотермический потенциал.

Если вещество находится в газовой смеси, то энергия Гиббса, приходящаяся на 1 моль индивидуального вещества в смеси называется химическим потенциалом μ , т.е. химический потенциал – это парциальная молярная энергия Гиббса.

Химическое равновесие

Как найти изменение энергии Гиббса в условиях, отличных от стандартных?

Подставляя $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

в $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Получим $\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$

Для квазистатического процесса с можно записать

$$dG = dU + dPV + PdV - dTS - TdS$$

Предположим, что реакция протекает при постоянной температуре ($T = \text{const}$) и обратимо ($\Delta Q = TdS$). Тогда в ходе процесса будет совершаться только работа расширения (PdV) и уравнение сократится до вида:

$$dG = VdP$$

Если относить все ТД потенциалы к 1 молю в-ва, то это будут молярные энергии. Для 1 моля идеального газа: $V=RT/P$, тогда

$$dG = RTdP / P = RTd(\ln P)$$

Интегрируя и полагая, что постоянная интегрирования равна G° – т.е энергия Гиббса в стандартном состоянии получаем :

$$G = G^{\circ} + RT \ln(P / P^{\circ})$$

Отсюда, зная молярную энергию Гиббса идеального газа G° , имеющего парциальное давление P° , в смеси газов, находящейся в СС ($P=1$ атм., $T=298$ К) вычислить молярную энергию Гиббса G при парциальном давлении P .

Уравнение применимо и к необратимым процессам, поскольку G является функцией состояния.

Отношение $\alpha=P/P^{\circ}$ называется активной концентрацией (активностью) вещества в смеси газов (можно использовать и для растворов): активная концентрация вещества определяется как отношение концентрации этого вещества при заданных условиях к его концентрации в стандартном состоянии $\alpha = C/C^{\circ}$. Можно переписать в классическом виде:

$$G = G^{\circ} + RT \ln a$$

Рассмотрим химическую реакцию: $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons cC + \delta D$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{f \text{ прод}}^{\circ} - \Delta G_{f \text{ исх}}^{\circ} \quad G = G^{\circ} + RT \ln a$$

изменение энергии Гиббса будет равно: $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_C^c a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} a_B^{\beta}}$

В ходе реакции концентрации реагентов и продуктов реакции будут изменяться. Равновесие будет достигнуто, когда $\Delta G = 0$. При этом установятся равновесные значения активных концентраций.

Установление равновесия означает не отсутствие реакции, а равенство скоростей прямой и обратной реакций.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{a_C^c a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} a_B^{\beta}} \quad \Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

Где K - отношение произведения равновесных активностей продуктов к произведению активностей исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов, -константа равновесия

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{a_C^c a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} a_B^{\beta}} \quad \text{Закон Вант-Гоффа}$$

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^{\delta}}{[A]^{\alpha} [B]^{\beta}}$$

$$K_P = \frac{p_C^c p_D^{\delta}}{p_A^{\alpha} p_B^{\beta}}$$

Константы равновесия, выраженные через концентрации и парциальные давления

Растворы

Раствор: однородная смесь, состоящая из двух, или более веществ, состав которой может непрерывно меняться в некоторых пределах.

Твердые растворы образуются при кристаллизации жидких расплавов, или при растворении газов в твердом теле. Твердые растворы делятся на растворы замещения, внедрения и вычитания.

Твердые **растворы замещения**: кристаллическая решетка растворителя остается неизменной, но часть атомов или ионов в этой решетке замещаются на атомы или ионы другого вещества.

Растворы внедрения образуются при проникновении при проникновении одного вещества в междоузлия другого. (размеры частицы растворяемого вещества существенно меньше размеров частиц растворителя).

Твердые **растворы вычитания** образуются при выпадении некоторых атомов из кристаллической решетки. Такие растворы встречаются достаточно редко.

Электрохимия имеет дело, в основном с жидкими растворами. При образовании жидкого раствора, растворенное вещество может находиться в растворе в виде отдельных молекул, ассоциатов нескольких молекул, а может полностью диссоциировать на ионы.

Концентрация растворов

Способы выражения концентрации:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad x_i \% = \frac{n_i}{\sum n_i} 100$$

Молярная доля (x_i), или молярное содержание ($x_i\%$) i -го компонента – отношение числа молей i -го компонента раствора n_i к сумме молей всех компонентов:

$$W_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad W_i (\%) = \frac{m_i}{\sum m_i} 100$$

Массовая доля (W_i), Или массовое содержание ($W_i\%$) – отношение массы i -го компонента m_i к массе всего раствора

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

Молярная концентрация (c_i) – количество i -го компонента в молях в 1 дм³ раствора

$$m_i = \frac{n_i}{m} 1000$$

Моляльность (m_i) – количество i -го компонента в молях в 1000 г. Растворителя (m – масса растворителя, г).

Сольватация

Жидкие растворы могут быть получены при растворении газов, жидкостей или твердых тел в жидком растворителе.

При образовании ЖР изменяются характеристики растворителя, в частности, структура и межмолекулярное взаимодействие. Практически все жидкости обладают некоторым подобием кристаллической структуры.

Образование жидких растворов обычно сопровождается процессом **сольватации** (каждая частица растворенного вещества (ион, атом, молекула) окружена молекулами растворителя, связанными с ней каким-либо типом связей).

Первичная сольватная оболочка состоит из молекул растворителя, находящихся в непосредственной близости от частицы растворимого вещества и движущихся в растворе вместе с частицей. Число молекул растворителя в ней называется **координационным числом** сольватации данной частицы. Во вторичную сольватную оболочку входят молекулы растворителя, находящиеся дальше от растворенной частицы, но взаимодействующие с молекулами первичной сольватной оболочки.

Сольватация в водных растворах называется **гидратацией** и оказывает сильное влияние на свойства растворов, особенно электролитов.

Термодинамическая устойчивость сольватов определяется изменением энергии Гиббса при сольватации (ΔG_{solv}), которая составляет порядка 1 – 10 кДж/моль.

Парциальные молярные величины

Термодинамические свойства раствора тоже делятся на экстенсивные и интенсивные. Экстенсивные свойства пропорциональны массе системы. Интенсивные свойства (T , P) не зависят от массы системы. Экстенсивные термодинамические свойства объем (V), внутреннюю энергию (U), энтальпию (H), энергию Гиббса (G), энтропию (S) относятся к раствору в целом, а не к отдельным составляющим. Для того, чтобы определить вклад отдельных компонентов в эти функции, используются парциальные молярные величины.

Парциальной молярной величиной данного компонента i раствора называют частную производную от экстенсивного свойства раствора по числу молей этого компонента (n_i) при постоянстве температуры, давления и числа молей всех остальных компонентов раствора. Нижний индекс - номер компонента раствора, номером 1 обозначается растворитель. Так, парциальная молярная энергия Гиббса, (называется также химическим потенциалом раствора):

$$\mu = \bar{G}_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j}$$

АКТИВНОСТЬ

Раствор называют идеальным, если зависимость химических потенциалов (парциальных энергий Гиббса) компонентов раствора имеет вид:

$$\bar{G}_{i,ид} = \bar{G}_{i,x}^o + RT \ln x_i$$

x_i – молярная доля вещества i .

Все термодинамические уравнения, выведенные для идеальных растворов, неадекватно описывают свойства реальных растворов, но для того, чтобы сохранить формы выведенных уравнений предложено заменить в них концентрацию на активность (a). С учетом этого, выражение для химического потенциала компонента реального раствора запишется в виде:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_{i,x}^o + RT \ln a_{i,x}$$

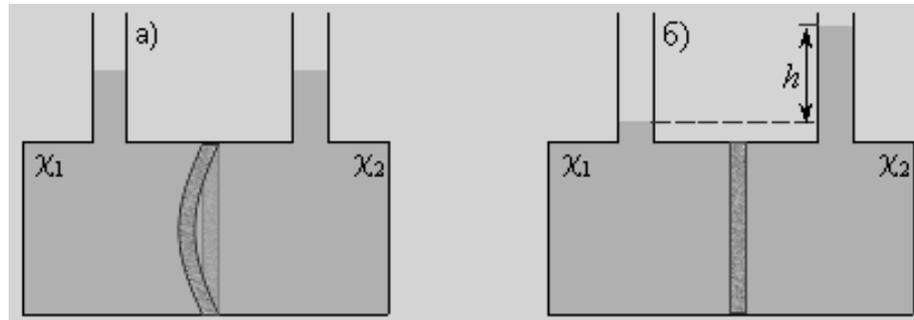
Вычитая получим $\Delta\mu_i = \Delta\bar{G}_i = RT \ln \frac{a_{i,x}}{x_i} = RT \ln \gamma_{i,x}$

$\gamma_{i,x} = a_{i,x} / x_i$ - коэффициент активности

Осмоз

Если система, разделенная мембраной, представляет собой растворы, в которых через мембрану способны проходить только молекулы растворителя, то свойства ее будут определяться разностью мольных долей (концентраций) растворителя по обе стороны мембраны. Явление, связанное со способностью проходить через мембрану, в частности, только молекул растворителя, называется осмосом, а вызываемое им изменение давления по обе стороны мембраны – осмотическим давлением. Поскольку мольные доли растворителя по обе стороны мембраны не совпадают, то стремление их к выравниванию приведет к переходу части растворителя в ту часть сосуда, где концентрация растворенного вещества больше.

$$\pi V = RT$$



Вант-Гофф: осмотическое давление раствора численно равно тому газовому давлению, которое имело бы растворенное вещество, будучи переведенным в газообразное состояние в том же объеме и при той же температуре (C – концентрация):

$$\pi = CRT$$

Растворы электролитов

Первая теория электролитической диссоциации - Аррениус (1883 г.) Основная идея: молекулы кислот, оснований, солей при растворении распадаются (диссоциируют) на противоположно заряженные ионы.

Процесс диссоциации обратим, т.е. одновременно с образованием ионов из молекул происходит и обратный процесс - образования молекул из ионов, т.е. устанавливается равновесие.

Раствор электролита - смесь молекул растворителя, молекул и ионов электролита.

Взаимодействия между растворенным веществом и растворителем отсутствуют.

Электролитами называются вещества, которые в растворе или расплаве самопроизвольно распадаются на способные длительно существовать ионы. Поскольку распадается на ионы электронейтральное вещество, то раствор электролита сохраняет электронейтральность, а число ионов определяется стехиометрическими коэффициентами.

Способность к электролитической диссоциации имеется у веществ, образующих ионные кристаллы, или состоящие из молекул с высокополярной ковалентной связью при их растворении в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью.

В кристаллах с ионной связью (NaCl) ионы располагаются в узлах кристаллической решетки. При внесении кристалла в воду, ионы Na^+ и Cl^- переходят в раствор в результате взаимодействия с полярными молекулами воды, ведущего к гидратации ионов.

При растворении полярных веществ (H_2SO_4) в растворителях, имеющих высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon=81$ для воды), происходит ослабление в ϵ раз связей в молекуле, что также приводит к образованию гидратированных ионов.

Вода является уникальным растворителем, поскольку имеет высокую диэлектрическую проницаемость и высокую полярность молекул.

-Ионы в растворе сольватированы, т.е. окружены молекулами растворителя, ориентированными так, чтобы скомпенсировать заряд иона. Эти молекулы прочно удерживаются около иона и участвуют вместе с ним в тепловом движении, или направленном движении под действием электрического поля.

-Энергия ион-дипольных взаимодействий соизмерима с энергией химических связей. Энтальпия и энергия Гиббса сольватации ионов тем больше, чем выше заряд иона и меньше его радиус. Наличие вокруг иона сольватной оболочки является главным фактором, препятствующим рекомбинации ионов.

Другим важным фактором, приводящим к диссоциации электролита, является способность молекул растворителя образовывать различные связи с частицами электролита. Молекулы воды могут образовывать водородные связи между собой, и с другими молекулами, содержащими электроотрицательные атомы (F, Cl, O и др.).

При растворении HCl в воде, молекулы H₂O за счет образования водородной связи между атомами кислорода воды и атомами водорода HCl, вызывают диссоциацию молекулы HCl на ионы H⁺ и Cl⁻. В результате образуется ион Cl⁻ и ион гидроксония H₃O⁺.

Протеканию этого процесса способствует высокая диэлектрическая проницаемость воды, ослабляющая энергию связи H-Cl.

Важной характеристикой электролитов служит **степень диссоциации α** :

$$\alpha = \frac{\text{число продиссоциировавших молекул}}{\text{общее число молекул}} \cdot 100 \%$$

Величина α может меняться от 0 при отсутствии диссоциации до 1 при полной диссоциации. Степень диссоциации зависит от природы растворителя, концентрации электролита, температуры, присутствия других электролитов в растворе.

По величине степени диссоциации электролиты делятся на слабые и сильные. Для **сильных электролитов**, (некоторые минеральные кислоты и щелочи, большинство солей), $\alpha > 30 \%$. К слабым относят некоторые минеральные кислоты (HNO_2 , HCN , H_2SO_3), большинство оснований, практически все органические кислоты.

Чем меньше сила притяжения водорода к кислотному остатку, тем сильнее электролит. Например, в ряду HF-HCl-HBr-HI сила электролита увеличивается слева направо, т.к. радиус галогена увеличивается, сила взаимодействия с ионом водорода уменьшается, а диссоциация возрастает. Вода -слабый электролит - диссоциирует на ион гидроксония H_3O^+ и ион гидроксила OH^- в реакции:



Важнейшей характеристикой слабого электролита является *константа диссоциации*. Рассмотрим равновесную реакцию диссоциации слабого электролита НАн:



Константа равновесия K_r этой реакции и есть K_d :

$$K_d = \frac{C_{A^+} C_{B^-}}{C_{AB}}$$

C_i – концентрации ионов A^+ , B^- и концентрация молекул АВ, соответственно. Если C – концентрация молекул электролита, а α – степень диссоциации, то равновесные концентрации частиц будут соответственно равны:

$$K_d = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Это закон разведения Оствальда. При небольших α , что $1 - \alpha \approx 1$, тогда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$$

При малых α степень диссоциации обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации электролита. При бесконечном разбавлении степень диссоциации α стремится к единице.

Константы диссоциации слабых кислот и оснований – очень малые величины.

Для уксусной кислоты $K_{\text{СН}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$.

Поэтому их выражают через отрицательный десятичный логарифм: $-\lg K_{\text{дисс}} = \text{p}K_{\text{дисс}}$. Тогда $\text{p}K$ уксусной кислоты $\text{p}K_{\text{СН}_3\text{COOH}} = 4,73$.

Чем слабее электролит (т.е. чем сильнее связаны между собой ионы в молекуле электролита), тем меньше константа диссоциации, и тем больше смещено влево равновесие реакции диссоциации.

Если слабый электролит является многоосновной кислотой или основанием, например H_3PO_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, то диссоциация протекает ступенчато и каждой ступени диссоциации соответствует своя константа диссоциации.

Реакция	Константа диссоциации K_d	Степень диссоциации α
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$	$\alpha = 27 \%$
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	$\alpha = 0,15 \%$
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$	$\alpha = 0,005 \%$

Растворы сильных электролитов

Принципиальное отличие сильных электролитов от слабых - равновесие диссоциации сильных электролитов полностью смещено вправо:



Теория Аррениуса - объяснила многие экспериментально наблюдаемые свойства растворов слабых электролитов малой концентрации. Но описать поведение концентрированных растворов слабых электролитов и растворов сильных электролитов оказалось невозможным.

Дальнейшее развитие теория электролитической диссоциации получила в работах Оствальда, Нернста и др. Было показано, что свойства электролитов существенно отличаются от свойств идеальных растворов и отклонения от идеальности в растворах электролитов более значительны, чем в растворах неэлектролитов той же концентрации.

Это объясняется увеличением числа частиц в растворе электролита за счет диссоциации и появлением электростатического взаимодействия между ионами.

Вант-Гофф: осмотическое давление растворов электролитов π подчиняется уравнению

$$\pi = iCRT$$

i - изотонический коэффициент Вант-Гоффа характеризует во сколько раз изменилось общее число частиц в растворе в результате диссоциации. Если электролит с концентрацией C моль/л имеет степень диссоциации α и из его молекулы при диссоциации образуется ν ионов, то:

$$i = \frac{C(1-\alpha) + \nu C\alpha}{C} = 1 + \alpha(\nu - 1)$$

В числителе - общее число частиц в растворе: ионов $\nu C\alpha$ и оставшихся недиссоциированными молекул $C(1-\alpha)$, а в знаменателе - число молекул, введенных в раствор.

При $\alpha=0$ (в отсутствии диссоциации) $i=1$, а для сильных электролитов, когда $\alpha=1$, изотонический коэффициент должен быть равен числу ионов, на которые распадается молекула при диссоциации $i=\nu$.

Теория Дебая и Хюккеля:

1. Электролит полностью диссоциирует лишь в сравнительно разбавленных растворах (до концентраций $C = 0,01$ моль·л⁻¹).
2. Каждый ион окружен оболочкой из ионов противоположного знака. В свою очередь, каждый из этих ионов сольватирован. Это окружение называется ионной атмосферой.
3. При электростатическом взаимодействии ионов противоположных знаков необходимо учитывать влияние ионной атмосферы. При движении катиона в электростатическом поле ионная атмосфера деформируется; она сгущается перед ним и разрежается позади него. Эта асимметрия ионной атмосферы оказывает тем более тормозящее действие движению катиона, чем выше концентрация электролитов и чем больше заряд ионов. В этих системах само понятие концентрации становится неоднозначным и должно заменяться активностью.

Для бинарного 1,1-зарядного электролита АВ, диссоциирующего на ионы А⁺ и В⁻ активности катиона (α_+) и аниона (α_-) соответственно равны:

$$\alpha_+ = \gamma_+ C_{A_+}, \quad \alpha_- = \gamma_- C_{B_-}$$

где C_{A_+} и C_{B_-} – концентрации соответственно катиона и аниона, γ_+ и γ_- – их коэффициенты активности.

Коэффициент активности зависит от температуры, диэлектрической проницаемости растворителя (ϵ) и ионной силы (I), которая служит мерой интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе.

Для данного электролита коэффициент активности выражается уравнением Дебая–Хюккеля:

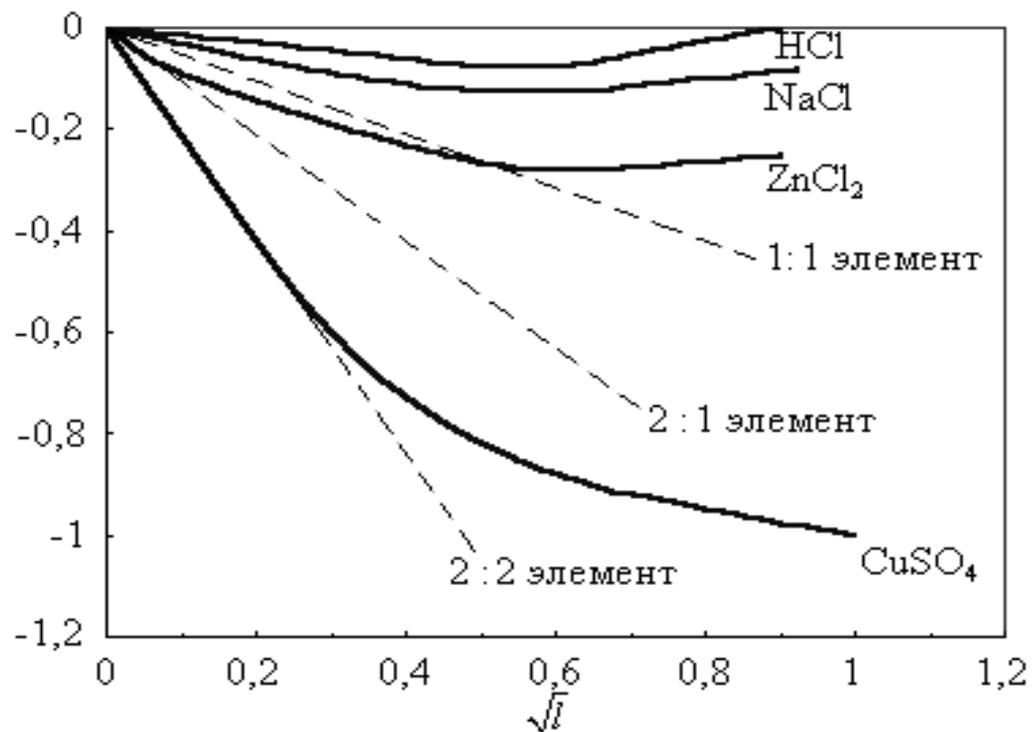
$$\lg \gamma = -0,51z^2 \sqrt{I}$$

Ионная сила равна:

$$I = 1/2 \sum C_i z_i^2$$

C – аналитическая концентрация, z – заряд катиона или аниона. Для 1,1-зарядного электролита ионная сила совпадает с концентрацией.

NaCl и Na_2SO_4 при одинаковых концентрациях будут иметь разные ионные силы.



Зависимость коэффициента активности от ионной силы.

Пунктирные прямые - по уравнению Дебая-Хюккеля.

Типы окислительно-восстановительных реакций

Все химические реакции, в которых электроны переходят от одного вещества или его части (восстановителя) к другому веществу или к другой части одного и того же вещества (окислителю), называются окислительно-восстановительными реакциями, или **редокс** процессами.

Любому веществу-окислителю (Ox_1) соответствует восстановленная форма (Red_1), а любому восстановителю (Red_2) – окисленная форма (Ox_2), вместе они образуют сопряженную окислительно-восстановительную пару (полуреакцию):



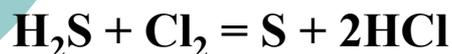
Сложение обеих полуреакций позволяет записать в общем виде окислительно-восстановительную реакцию:



Если передача электронов от восстановителя к окислителю происходит во всем объеме раствора, то энергия химического взаимодействия рассеивается в окружающую среду в виде тепла ($\Delta H < 0$).

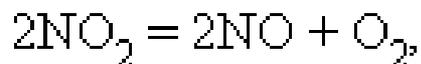
В зависимости от того, находятся ли атомы, выполняющие в реакции функцию окислителя (акцептора электронов) и восстановителя (донора электронов) в одном или в различных веществах, все *окислительно-восстановительные процессы* можно разделить на :
межмолекулярные,
внутримолекулярные
диспропорционирования.

В *межмолекулярных (межатомных)* реакциях окислительные функции выполняют одни вещества, а восстановительные – другие. Например, в реакции



электроны от восстановителя – иона S^{2-} – переходят к окислителю – молекуле Cl_2 .

В реакциях *внутримолекулярного* окисления-восстановления одна часть молекулы – окислитель, другая – восстановитель. Пример - реакции термического разложения вещества:



Реакции *диспропорционирования* (самоокисления-самовосстановления) протекают с одновременным уменьшением и увеличением степени окисления атомов одного и того же элемента. Они характерны для соединений или простых веществ, состоящих из промежуточных степеней окисления данного элемента:

