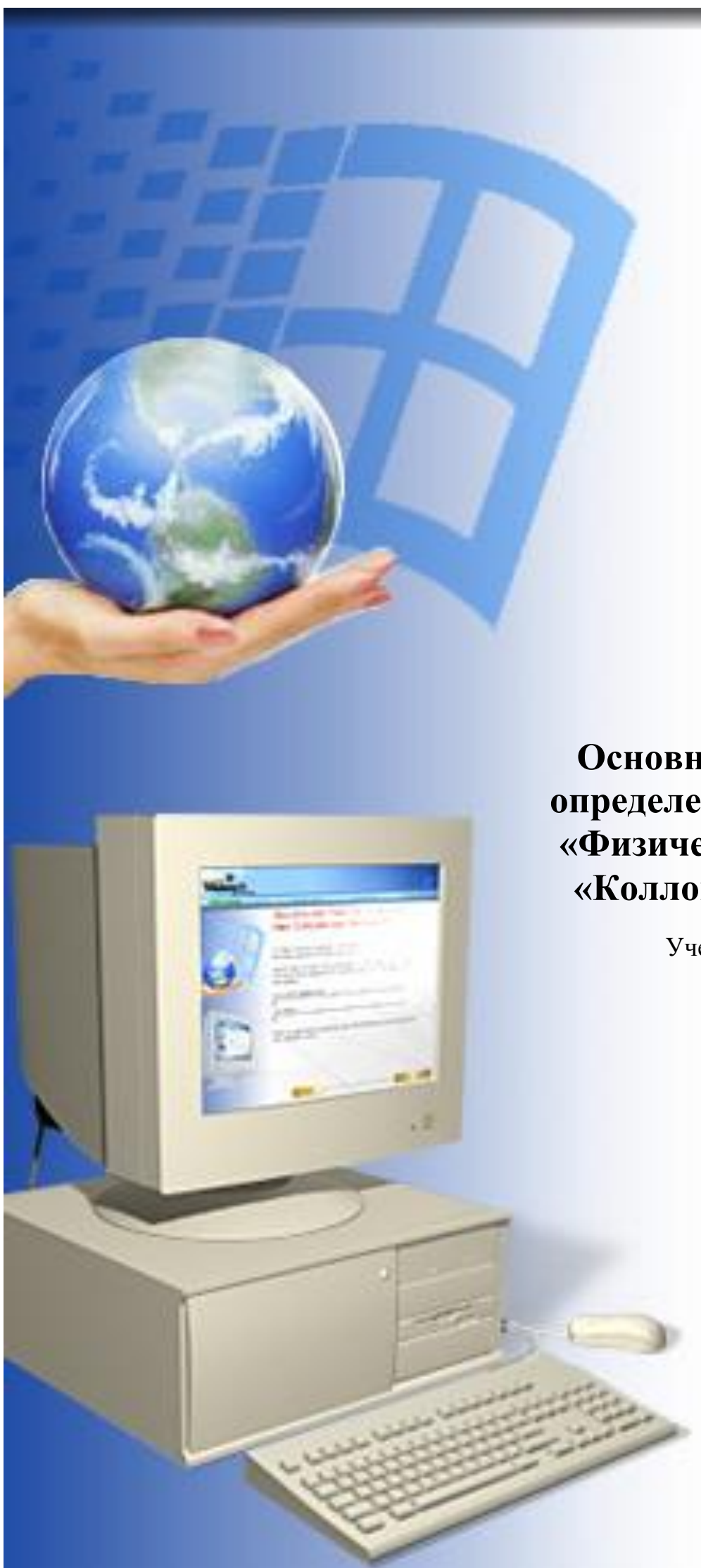




**О.В.ЛЕФЕДОВА
М.П. НЕМЦЕВА
А.С. ВАШУРИН**

**Основные понятия и
определения дисциплин
«Физическая химия» и
«Коллоидная химия»**

Учебное пособие

Иваново
2017

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

О.В. Лефедова, М.П. Немцева, А.С. Вашурин

**ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ДИСЦИПЛИН «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
И «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»**

Учебное пособие

Иваново 2017

Лефедова, О.В.

Основные понятия и определения дисциплин «Физическая химия» и «Коллоидная химия» : учеб. пособие / О.В. Лефедова, М.П. Немцева, А.С.Вашурин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2017. – 110 с.

Учебное пособие предназначено для самостоятельного изучения курса «Физическая химия» и «Коллоидная химия» студентами направлений «Химическая технология» и «Химия» Ивановского государственного химико-технологического университета.

В учебном пособии приведены формулировки основных законов и понятий, используемых в курсах физической и коллоидной химии, приведены основные уравнения, необходимые при решении практических задач, с пояснениями входящих в них величин.

При написании пособия использованы материалы учебников «Физическая химия» под редакцией проф. К.С. Краснова, «Физическая химия» проф. А.В. Вишнякова, проф. Н.Ф. Кизима, проф. В.В. Буданова «Химическая кинетика и катализ», допущенных УМО по классическому университетскому образованию и рекомендуемых для студентов высших учебных заведений. В пособие частично включены материалы методических указаний преподавателей кафедры физической и коллоидной химии.

Материал, изложенный в настоящем пособии, может быть полезен иностранным студентам для более быстрого освоения предмета и студентам выпускных курсов бакалавриата и магистратуры при выполнении квалификационных работ и подготовке их к защите, а также аспирантам и молодым преподавателям, специализирующимся в области физической и коллоидной химии.

Библиогр.: 21 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор М.В. Ключев (Ивановский государственный университет); доктор химических наук, профессор А.П. Ильин (Ивановский государственный химико-технологический университет)

© Лефедова, О.В., М.П. Немцева, А.С.Вашурин 2017

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Физическая химия как наука</i>	5
1. Химическая термодинамика. Химическое равновесие	6
2. Гетерогенные равновесия	26
3. Электрохимия	32
4. Кинетика и катализ	39
5. Молекулярные спектры.	51
6. Статистическая термодинамика.	60
Библиографический список	61
<i>Коллоидная химия как наука</i>	63
1. Основные понятия	64
2. Золи. Строение двойного электрического слоя.	77
3. Адсорбция.	87
4. Реологические свойства дисперсных систем	99
Библиографический список	109



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА

Физическая химия занимает центральное место в подготовке специалистов в области химии и химической технологии. Данный учебный курс, с одной стороны, интегрирует материал, изложенный в курсах физики, общей, неорганической, аналитической и органической химии, с другой – является общетеоретическим фундаментом для последующих профильных и специальных дисциплин.

Физическая химия рассматривает свойства и строение различных веществ, их зависимости от химического состава и условий существования, взаимодействия между частицами и веществами, физические эффекты, их сопровождающие, механизм превращений, влияние внешних воздействий на фазовое и химическое равновесие в физико-химических системах.

Термин «физическая химия» вошел в лексикон науки в середине XVIII века, когда М.В. Ломоносов определил физическую химию как *«науку, объясняющую на основании положений и опытов физических причину того, что происходит через химические операции в сложных телах»*. Это утверждение имело декларативный характер, но его можно рассматривать как провидческое определение новой сферы научного познания. Прогресс в этой области стал возможен только после разработки основ термодинамики, понимания существа электрических и магнитных явлений, т.е. когда сформировалось единство предмета науки и методов, с помощью которых стало возможным объяснить *«причину того, что происходит через химические операции в сложных телах»*. Основными теоретическими методами физической химии являются классическая и статистическая термодинамика и положения квантовой механики.

Как учебная дисциплина физическая химия утвердилась в первой четверти XX века, когда появились первые общепризнанные учебники для классических и технических университетов. В США наибольшую известность приобрела книга Ф. Гетмана «Общие положения теоретической химии» для студентов Массачусетского технологического института, переиздававшаяся четыре раза в период 1913-1927 гг. Учебник продолжает переиздаваться разными авторами: Ф. Даниэльс, Ф. Даниэльс и Р. Алберти, Р. Алберти и Р. Силби, Р. Силби, Р. Алберти и М. Бэннети – до настоящего времени.

В Советском Союзе первый учебник физической химии был написан А.В. Раковским в 1938-1939 гг. В последние годы широкую известность получили книги А. И. Бродского, В.А. Киреева и Я.И. Герасимова.

Наибольшую мировую известность получили переводные издания «Физической химии» П. Эткинса, вышедшие в 1980 г. и 2008 г.

В настоящее время подготовка химиков-технологов базируется на учебниках и учебных пособиях, обобщающих опыт преподавания в ведущих вузах России.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Активность компонента (a_i) – величина, которую нужно подставить в выражение для *химического потенциала компонента** в идеальном растворе, чтобы получить действительное значение химического потенциала данного i -го компонента (μ_i) в неидеальном растворе: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, где μ_i^0 – стандартный химический потенциал, $a_i = \gamma_i c_i$, γ_i – коэффициент активности i -го компонента в растворе; c_i – концентрация i -го компонента в растворе, моль/л. Активность имеет размерность концентрации. Активность вещества в стандартном состоянии $a_i^0 = 1$, безразмерная, относительная величина.

Вечный двигатель первого рода – машина, которая производила бы механическую работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.

Вечный двигатель второго рода – машина, которая производила бы работу только за счет поглощения теплоты из окружающей среды, без передачи части теплоты холодильнику.

Высокотемпературные составляющие энтальпии ($[H^0(T) - H^0(298)]$, $[H^0(T) - H^0(0)]$) – величины, рассчитанные на основе экспериментальных данных спектроскопии и по теплоемкости индивидуальных веществ. Высокотемпературные составляющие энтальпии используются при расчете тепловых эффектов химических реакций при $T \neq 298$ К и для различных веществ приведены в справочной литературе.

Газ идеальный – газообразное состояние вещества, когда между молекулами отсутствуют силы взаимодействия, размеры молекул пренебрежимо малы и их соударения происходят как соударения упругих шаров. Внутренняя энергия такой системы зависит только от температуры. Состояние системы в этом случае описывается уравнением Менделеева–Клапейрона: $PV = nRT$, где R – универсальная газовая постоянная $R = 8,314$ Дж/(моль·К); n – число моль газа.

Гесса закон – тепловой эффект химической реакции ($\Delta_r H(T)$ или $\Delta_r U(T)$) не зависит от пути процесса и определяется только начальным и конечным состоянием термодинамической системы.

Гиббса-Дюгема уравнения – устанавливают взаимосвязь между характером изменения парциальных мольных величин (ПМВ) с составом для различных компонентов, образующих раствор:

* Курсивом выделены термины, смысл которых рассмотрен в данном глоссарии.

$L = \sum (n_i \bar{L}_i)_{P,T}$, тогда : $dL = \sum (\bar{L}_i dn_i) + \sum (n_i d\bar{L}_i)$ – первое уравнение Гиббса – Дюгема.

Для любого состава :

$$dL = \sum (\bar{L}_i dn_i)$$

и при P и T постоянных для равновесного раствора будем иметь :

$$dL = \sum (\bar{L}_i dn_i) = 0 \text{ – второе уравнение Гиббса – Дюгема.}$$

Разделив левую и правую части уравнения на $\sum n_i$ получим:

$$x_1 d\bar{L}_1 + x_2 d\bar{L}_2 = 0$$

Анализ приведенного выше уравнения приводит к выводу, что изменение ПМВ с составом для различных компонентов не является независимым.

Гиббса-Гельмгольца уравнения – уравнения, связывающие *тепловой эффект* ($\Delta_r H(T)$ или $\Delta_r U(T)$) с изменением *термодинамического потенциала*, и *теплотой обратимого процесса* ($T\Delta_r S(T)$):

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) - T\Delta_r S(T) \text{ или } \Delta_r A(T) = \Delta_r U(T) - T\Delta_r S(T).$$

Так как *энергия Гиббса* (G) и *энергия Гельмгольца* (A) являются явными и *характеристическими функциями* независимых параметров P , T и V , T соответственно, то уравнения Гиббса–Гельмгольца можно представить в виде:

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) + T \left[\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right]_P \text{ или } \Delta_r A(T) = \Delta_r U(T) + T \left[\frac{\partial \Delta_r A}{\partial T} \right]_V.$$

Известно, что максимально полезная работа – W' равна: $-\Delta_r G(T) = W'$ или $-\Delta_r A(T) = W'$, то уравнения Гиббса-Гельмгольца можно записать в виде:

$$W' = \Delta_r H(T) + T \left[\frac{\partial W'}{\partial T} \right]_P \text{ или } W' = \Delta_r U(T) + T \left[\frac{\partial W'}{\partial T} \right]_V.$$

Давление относительное ($\tilde{P}$) – безразмерная величина, определяемая как отношение общего давления в *системе* или *парциального давления* i -го компонента к *стандартному давлению*:

$$\tilde{P}_{\text{общ}} = \frac{P_{\text{общ}}}{P^0} \text{ или } \tilde{P}_i = \frac{P_i}{P^0}.$$

Давление парциальное (P_i) – давление i -го *компонента* (индивидуального вещества) в газовой смеси можно рассчитать по соотношению $P_i = x_i P_{\text{общ}}$, где x_i – мольная доля i -го компонента; $P_{\text{общ}}$ – общее давление в *системе*. Сумма парциальных давлений компонентов смеси равна общему давлению: $P_{\text{общ}} = \sum P_i$.

Давление стандартное (P^0) – давление, равное $1,0133 \cdot 10^5$ Па, или 760 мм рт. ст. или 1 атм.

Закон термодинамики первый (первое начало термодинамики, постулат) – количество *теплоты*, подведенное к системе (Q), расходуется на изменение *внутренней энергии* (ΔU) и совершение *работы* (W): $Q = \Delta U + W$. Для бесконечно малых элементарных *процессов* можно записать: $\delta Q = dU + \delta W$. Согласно первому закону термодинамики создание *вечного двигателя первого рода* невозможно.

Закон термодинамики второй (второе начало термодинамики, постулат) – никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению *теплоты* (Q) в *работу*, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процессов. Второй закон термодинамики рассматривает понятие *энтропии* (S) как меру той энергии, которая не может быть переведена в полезную работу и рассеивается в ходе процесса. Для процесса с бесконечно малыми изменениями *параметров* математическая запись второго начала термодинамики имеет вид:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

Согласно приведенному выражению энтропию также называют приведенной теплотой. Знак равенства относится к *равновесным (квазистатическим) процессам*, а знак « $\geq$ » – к *неравновесным, нестатическим процессам*. Для *изолированной системы* второй закон термодинамики принимает вид: $dS \geq 0$.

Согласно второму закону термодинамики невозможно создание *вечного двигателя второго рода*.

Закон термодинамики третий – см. *Планка постулат*.

Законы термодинамики – объединенное уравнение – выражение, которое объединяет математически *первый и второй законы термодинамики*:

$$TdS \geq dU + PdV + \delta W' \text{ или } \delta W' \leq TdS - dU - PdV,$$

где S – *энтропия*; U – *внутренняя энергия*; W' – *полезная работа*, которая максимальна для *квазистатических процессов*.

Полный дифференциал для термодинамической системы будет равен:

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$$

Из уравнения следует, что:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V$$

В общем случае, если система кроме механической работы совершает и полезную работу, то для обратимого процесса будем иметь:

$$dU = TdS - PdV - \delta W'$$

Закон действующих масс – уравнение, согласно которому *стандартная константа равновесия* (K^0) определяется отношением произведений *относительных равновесных парциальных давлений* газообразных продуктов реакции и исходных веществ ($\tilde{P}_i = x_i \tilde{P}_{\text{общ}}$) в степенях, равных их *стехиометрическим коэффициентам* (ν_i). Для реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$, все участники которой находятся в газовой фазе, выражение для K^0 запишется в виде:

$$K^0 = \frac{\tilde{P}_3^{\nu_3} \tilde{P}_4^{\nu_4}}{\tilde{P}_1^{\nu_1} \tilde{P}_2^{\nu_2}} = \prod \left(\tilde{P}_i^{\nu_i} \right),$$

где x_i – *мольная доля* i -го компонента в момент *равновесия*; $\tilde{P}_{\text{общ}}$ – *относительное общее давление* в системе.

Закон действующих масс записывается также и в других формах:

$$K_P = \frac{P_3^{\nu_3} P_4^{\nu_4}}{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2}} = \prod \left(P_i^{\nu_i} \right); \quad K_x = \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} = \prod \left(x_i^{\nu_i} \right);$$

$$K_C = \frac{C_3^{\nu_3} C_4^{\nu_4}}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2}} = \prod \left(C_i^{\nu_i} \right); \quad K_a = \frac{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}} = \prod \left(a_i^{\nu_i} \right),$$

где K_P , K_x , K_C , K_a – *практические константы равновесия*, которые рассчитываются по экспериментально определяемым значениям *равновесных парциальных давлений* (P_i), *мольных долей* (x_i), *концентраций* (C_i) или *активностей* (a_i).

Практические константы равновесия связаны с термодинамической константой равновесия следующими соотношениями:

$$K_P = K^0 (P^0)^{\Delta \nu}; \quad K_x = K^0 (\tilde{P}_{\text{общ}})^{-\Delta \nu}; \quad K_C = K^0 \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{-\Delta \nu}.$$

Константа равновесия K_a используется при расчете *электродвижущей силы*.

Кирхгофа уравнение – уравнение, описывающее зависимость *теплового эффекта* реакции от температуры, которое в дифференциальной форме записывается в виде:

$$\frac{d[\Delta_r H(T)]}{dT} = \Delta_r C_p(T) \quad \text{и} \quad \frac{d[\Delta_r U(T)]}{dT} = \Delta_r C_v(T).$$

Влияние температуры на тепловой эффект химической реакции определяется знаком *изменения теплоемкости* в химической реакции $\Delta_r C_p(T)$. Если $\Delta_r C_p(T) > 0$, то с ростом температуры тепловой эффект реакции ($\Delta_r H(T)$) увеличивается, а если $\Delta_r C_p(T) < 0$ – уменьшается. При $\Delta_r C_p(T) = 0$ тепловой эф-

фект реакции не зависит от температуры. Связь между $\Delta_r C_v(T)$ и $\Delta_r U(T)$ аналогична. В интегральной форме уравнение Кирхгофа записывается в виде:

$$\Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p(T) dT.$$

При практических расчетах уравнение Кирхгофа часто используют в виде:

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p(T) dT.$$

Константа равновесия стандартная или термодинамическая K^0 – постоянная для данной реакции величина, которая является количественной характеристикой *равновесия*. Физический смысл K^0 определяется выражением:

$$K^0 = \exp(-\sum \mu_i^0 \nu_i / RT),$$

из которого следует, что константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ (μ_i и ν_i – *химический потенциал* и *стехиометрический коэффициент i -го компонента* в реакционной смеси соответственно). Выражение для K^0 записывается по *закону действующих масс* и включает *парциальные относительные равновесные давления* веществ, находящихся только в газообразном состоянии. Стандартная константа равновесия при различных температурах может быть рассчитана по *уравнению нормального сродства*, по *уравнению Темкина-Шварцмана* или по *приведенной энергии Гиббса*.

Коэффициент активности (γ_i) – отношение *активности i -го компонента* в растворе (a_i) к его концентрации:

$$\gamma_{i,c} = a_i / c_i, \quad \gamma_{i,m} = a_i / m_i, \quad \gamma_{i,x} = a_i / x_i,$$

где c_i – молярность раствора, m_i – моляльность раствора, x_i – мольная доля растворенного вещества.

Величина $\ln \gamma_i$ характеризует работу по переносу 1 моль вещества из идеального раствора в реальный с той же концентрацией. Значения для растворов различных веществ приведены в справочной литературе.

Коэффициент летучести, летучесть – см. фугитивность.

Критерии возможности самопроизвольного процесса и равновесия – возможность протекания *самопроизвольного процесса* в *закрытой системе* оценивается по знаку изменения *термодинамического потенциала*. Если при определенных условиях это изменение отрицательно (т.е.) $W' < 0$, то процесс протекает самопроизвольно:

$$(\Delta U)_{v,s} < 0; \quad (\Delta H)_{p,s} < 0; \quad (\Delta G)_{p,T} < 0; \quad (\Delta A)_{v,T} < 0.$$

Если это изменение равно нулю (т.е. $\mathbf{W}' = \mathbf{0}$), то в *системе* установилось *равновесие*: $(\Delta U)_{v,s} = 0$; $(\Delta H)_{p,s} = 0$; $(\Delta G)_{p,T} = 0$; $(\Delta A)_{v,T} = 0$.

В *изолированной системе* критерием самопроизвольного протекания процесса и равновесия является изменение *энтропии*: если $\Delta S > 0$, то протекает самопроизвольный процесс, если $\Delta S = 0$, то установилось равновесие.

Методы расчета стандартных тепловых эффектов – существует несколько методов расчета стандартных тепловых эффектов.

По высокотемпературным составляющим энтальпии – метод расчета $\Delta_r H^0(T)$ при $T \neq 298$ К с использованием *высокотемпературных составляющих энтальпии*:

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(0) + \Delta_r [H^0(T) - H^0(0)] \text{ или}$$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta_r [H^0(T) - H^0(298)],$$

где $\Delta_r [H^0(T) - H^0(0)]$ и $\Delta_r [H^0(T) - H^0(298)]$ – изменение в ходе химической реакции высокотемпературной составляющей энтальпии, которое рассчитывается на основе *второго следствия из закона Гесса*; $\Delta_r H^0(0)$ и $\Delta_r H^0(298)$ – *стандартные тепловые эффекты* реакции при 0 К и 298 К, соответственно, которые могут быть определены по *следствиям из закона Гесса*.

По средним теплоемкостям – метод расчета $\Delta_r H^0(T)$ при $T \neq 298$ К с использованием *средних теплоемкостей*:

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta_r \bar{C}_p (T - 298),$$

где $\Delta_r H^0(298)$ – *стандартный тепловой эффект* реакции при 298 К; $\Delta_r \bar{C}_p$ – изменение средней теплоемкости реагентов в ходе химической реакции, которое рассчитывается по *второму следствию из закона Гесса*.

По температурным рядам теплоемкости – метод расчета $\Delta_r H^0(T)$ при $T \neq 298$ К с использованием *температурных рядов теплоемкости*:

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta_r a (T - 298) + \\ + \frac{\Delta_r b}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta_r c}{3} (T^3 - 298^3) - \Delta_r c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right),$$

где $\Delta_r H^0(298)$ – *стандартный тепловой эффект* реакции при 298 К; $\Delta_r a$, $\Delta_r b$, $\Delta_r c$, $\Delta_r c'$ – изменение в ходе реакции коэффициентов температурных ря-

дов теплоемкости реагентов, которые рассчитываются по *второму следствию из закона Гесса*.

По температурной зависимости константы равновесия – метод определения *стандартного теплового эффекта* химической реакции $\Delta_r H^0(\text{ср})$ среднего в заданном интервале температур, основанный на *уравнении изобары*:

$$\Delta_r H^0(\text{ср}) = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T} \right)_P = -R \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial (1/T)} \right)_P = -R \text{tg} \alpha.$$

$\Delta_r H^0(\text{ср})$ можно определить по тангенсу угла наклона (α) зависимости $\ln K^0 = f(1/T)$.

Мольная (молярная) доля компонента (x_i) – концентрация *компонента*, определяемая как отношение числа моль данного компонента (n_i) к сумме числа моль всех компонентов, составляющих систему ($\sum n_i$): $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$.

Параметры состояния системы – наименьшее число термодинамических свойств, достаточное для полного описания *состояния системы*, которые легко определить экспериментально: температура (T), давление (P), объем (V) и концентрация (c_i).

Парциальная мольная величина (свойство). ПМВ – термодинамическое свойство раствора, связанное с конкретным компонентом – $\bar{L}_i$. Вклад i -го компонента в общее экстенсивное свойство раствора будет при заданном составе раствора и фиксированных параметрах состояния (p, T), вычисляться как произведение $n_i \bar{L}_i$, а сумма произведений для всех компонентов раствора будет равна экстенсивному свойству раствора – $L = \sum (n_i \bar{L}_i)_{p,T}$. Таким образом *величина любого экстенсивного свойства раствора является аддитивной относительно парциальных мольных величин всех компонентов, образующих раствор*. ПМВ определяют в результате математической обработки экспериментальных данных о зависимости экстенсивного свойства раствора от его состава, используя *метод касательных* или *метод пересечений* [11, с.240-246].

Переменная химическая – см. *пробег химической реакции*.

Планка постулат (третий закон термодинамики) – положение, согласно которому при абсолютном нуле значение энтропии любого индивидуального идеального бездефектного кристалла равно нулю.

Потенциалы термодинамические – *функции состояния* (U, H, G, A) убыль которых при определенных условиях приведения квазистатического процесса равна максимальной полезной *работе*, совершаемой *системой*:

изохорно-изоэнтروпийный потенциал ($V = \text{const}, S = \text{const}$) $W' = -(\Delta U)_{v,s}$; изобарно-изоэнтروпийный потенциал ($P = \text{const}, S = \text{const}$) $W' = -(\Delta H)_{p,s}$; изобар-

но-изотермический потенциал ($P = \text{const}; T = \text{const}$) $W' = -(\Delta G)_{p,T}$; изохорно-изотермический потенциал ($V = \text{const}; T = \text{const}$) $W' = -(\Delta A)_{v,T}$.

Термодинамические потенциалы служат *критериями возможности самопроизвольного* протекания процесса и *равновесия* в *закрытых* системах.

Потенциал химический (μ_i) – парциальная молярная энергия Гиббса (G) индивидуального вещества в реакционной газовой системе или *изобарно-изотермический потенциал*, приходящийся на 1 моль i -го компонента смеси:

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

В *идеальной газовой* смеси химический потенциал компонента μ_i определяется по соотношению:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{P}_i = \mu_i^{0'} + RT \ln x_i,$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал при $\tilde{P}_i = 1$; $\mu_i^{0'} = \mu_i^0 + RT \cdot \ln \tilde{P}$;

$\tilde{P}$ – *относительное общее давление* в системе; $\tilde{P}_i$ и x_i – *относительное парциальное давление* и *молярная доля* i -го компонента смеси соответственно.

Пробег химической реакции – если в реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$, ν_1 моль вещества A_1 прореагирует с ν_2 моль вещества A_2 с образованием ν_3 моль вещества A_3 и ν_4 моль вещества A_4 , то реакция совершит один пробег. В общем случае, число пробегов реакции называется *химической переменной* (ξ),

которая определяется по соотношению: $\xi = \pm \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$, где Δn_i – изменение количества реагирующих веществ. Знак «–» относится к исходным веществам, знак «+» – к продуктам реакции. Для стехиометрической смеси ($n_{0i} = \nu_i$) $\xi = \alpha$, где α – *равновесная степень превращения*.

Расчет состава равновесной смеси на примере реакции: $2A + B = 2C$.

В начальный момент времени имеем число моль, n_i^0 :

К моменту равновесия будем иметь равновесное

число моль, $\bar{n}_i$:

Общее число моль к моменту равновесия $\sum \bar{n}_i$:

Равновесная молярная доля каждого вещества

составит, $\bar{x}_i$:

Константа равновесия, выраженная через равновесные молярные доли K_x , будет иметь вид:

$$K_x = \frac{(\xi)^2 (3-2\xi)(3-2\xi)^2}{(3-2\xi)^2 (1-\xi)(2-2\xi)^2} = \frac{(\xi)^2 (3-2\xi)}{(1-\xi)(2-2\xi)^2} = \frac{(\xi)^2 (3-2\xi)}{4(1-\xi)^3}$$

Вывод о влиянии температуры на состав равновесной смеси можно сделать на основании уравнения изобары химической реакции, анализ влияния общего давления на состав равновесной смеси можно сделать на основании выражения, показывающего взаимосвязь между термодинамической константой равновесия K_x и K^0 .

Процесс квазистатический (равновесный) – предельно замедленный процесс, непрерывно проходящий через бесконечное множество состояний, которые бесконечно близки к равновесным.

Процесс необратимый – процесс, после протекания которого систему и окружающую среду одновременно нельзя вернуть в исходное состояние.

Процесс несамопроизвольный (отрицательный) – процесс, который требует затрат энергии из окружающей среды для своего осуществления.

Процесс обратимый – процесс, после протекания которого и систему, и окружающую среду можно вернуть в исходное состояние. При этом в обратном процессе система пройдет через те же промежуточные состояния, что и в прямом направлении.

Процесс самопроизвольный (положительный) – процесс, который протекает без затрат энергии извне.

Процесс термодинамический – любое изменение состояния системы, связанное с изменением хотя бы одного (или нескольких) термодинамических параметров. Процесс, протекающий с изменением химического состава системы, называют химической реакцией.

Работа (W) – способ передачи энергии путем упорядоченного движения большого числа частиц системы под действием каких-либо сил. Конечное количество теплоты – W , а бесконечно малое – δW . Размерность работы в системе СИ – Дж. Работа не является функцией состояния системы, а зависит от пути процесса. При определенных условиях проведения процесса работа может приобретать свойства функции состояния: например, для адиабатического процесса ($\Delta Q = 0$) $dU = -\delta W$. В термодинамических процессах общая работа системы складывается из работы расширения (W_p) и полезной работы (W').

Работа расширения (W_p) – работа, совершаемая системой против внешнего давления (P); $\delta W_p = PdV$. Величину совершаемой работы можно рассчитать, так для изохорного процесса – $W_p = 0$; в изобарном – $W_p = P\Delta V$; в изотермическом – $W_p = RT\ln(V_2/V_1)$.

Сольватация – совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе при взаимодействии частиц растворенного вещества и молекул растворителя.

Система закрытая – *система*, которая не обменивается с окружающей средой веществом, но может обмениваться энергией.

Система изолированная – *система*, не обменивающаяся с окружающей средой ни энергией, ни веществом. *Изолированная система* — это абстрактное понятие и в природе таких систем не существует. Для изолированной системы $U = \text{const}$, $dU = 0$.

Система открытая – *система*, которая может обмениваться с окружающей средой энергией и веществом.

Системы стандартных состояний – введены для учета природы процессов, происходящих при образовании раствора и эффектов, связанных с диссоциацией и ионизацией растворенного вещества при переходе его в состояние раствора.

Симметричная система стандартных состояний (растворы неэлектролитов, металлические сплавы). При симметричной системе стандартных состояний коэффициент активности (γ) каждого из компонентов бинарного раствора стремится к единице при его концентрации, приближающейся к единице и к – некоторому постоянному (не равному $\pm\infty$) значению при концентрации, стремящейся к нулю:

$$\nu_1 \rightarrow 1 \text{ при } x_1 \rightarrow 1 \text{ и при } \nu_1 \rightarrow \text{const при } x_1 \rightarrow 0$$

$$\nu_2 \rightarrow 1 \text{ при } x_2 \rightarrow 1 \text{ и при } \nu_2 \rightarrow \text{const при } x_2 \rightarrow 0$$

Система симметрична как в отношении идентичности формы существования компонентов (в обоих случаях чистое вещество), так и в отношении характера зависимости коэффициента активности от концентрации.

Несимметричная система стандартных состояний (растворы электролитов). При несимметричной системе стандартных состояний для растворителя в качестве стандартного состояния берут чистое вещество, а для растворенного вещества – его состояние в гипотетическом бесконечно разбавленном растворе:

$$\nu_1 \rightarrow 1 \text{ при } x_1 \rightarrow 1$$

$$\nu_2 \rightarrow 1 \text{ при } x_2 \rightarrow 0$$

В гипотетическом, одномоляльном растворе, обладающем свойствами бесконечно разбавленного раствора, активность растворенного вещества совпадает с концентрацией, а коэффициент активности равен 1.,

Следствие из закона Гесса первое – *тепловой эффект химической реакции* равен разности между суммой *теплот сгорания* ($\Delta_c H_i(T)$) исходных веществ и суммой *теплот сгорания* продуктов реакции с учетом их стехиометрических коэффициентов ($\Delta \nu$). *Стандартный тепловой эффект* $\Delta_r H^0(298)$ при $T = 298 \text{ K}$ с использованием стандартных *теплот сгорания* $\Delta_c H_i(T)$ рассчитывается по уравнению:

$$\Delta_r H^0(298) = \sum_i [\nu_i \Delta_c H_i^0(298)]_{\text{исх}} - \sum_i [\nu_i \Delta_c H_i^0(298)]_{\text{кон}}.$$

Следствие из закона Гесса второе – *тепловой эффект химической реакции* равен разности между суммой *теплот образования* ($\Delta_f H_i(T)$) продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов $\Delta\nu$. *Стандартный тепловой эффект* $\Delta_r H^0(298)$ при температуре $T = 298$ К и *стандартном давлении* с использованием стандартных теплот образования $\Delta_f H_i(T)$ рассчитывается по уравнению:

$$\Delta_r H^0(298) = \sum_i [\nu_i \Delta_f H_i^0(298)]_{\text{кон}} - \sum_i [\nu_i \Delta_f H_i^0(298)]_{\text{исх}}.$$

Состояние равновесия – *состояние системы*, которое сохраняется неизменным во времени, т.е. состав системы и ее термодинамические свойства при постоянных внешних условиях не изменяются. Состояние равновесия не поддерживается каким-либо внешним *процессом* по отношению к системе. Если система будет выведена из состояния равновесия вследствие внешнего воздействия, то с прекращением этого воздействия она самопроизвольно возвратится в первоначальное состояние равновесия, такое равновесие называется *истинным равновесием*.

Состояние системы – совокупность всех физических и химических свойств системы, с помощью которых можно задать ее состояние – абсолютная температура, объем, *внутренняя энергия*, *энтальпия*, *энтропия* и т.п.

Тепловой эффект химической реакции ($\Delta_r H(T)$ или $\Delta_r U(T)$) – количество *теплоты*, которое выделяется или поглощается *системой* при соблюдении следующих условий:

- процесс протекает или при постоянном давлении (Q_p) или при постоянном объеме (Q_v);
- процесс протекает *необратимо*;
- температура исходных веществ равна температуре конечных продуктов;
- система совершает только *работу расширения*.

Тепловые эффекты при постоянном давлении $Q_p = \Delta_r H(T)$ и постоянном объеме $Q_v = \Delta_r U(T)$ связаны соотношением:

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r U(T) + P\Delta V = \Delta_r U(T) + \Delta\nu RT,$$

где $\Delta\nu$ – изменение числа моль газообразных веществ в ходе химической реакции.

Зависимость энтальпии от давления:

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

Размерность теплового эффекта в системе СИ – Дж/моль.

Тепловой эффект стандартный ($\Delta_r H^0(T)$) – *тепловой эффект* химической реакции при *стандартном давлении (P^0)*. Стандартный тепловой эффект при $T = 298\text{ К}$ рассчитывается на основании *следствий из закона Гесса* по стандартным *теплотам сгорания* или *теплотам образования* веществ, приведенным в справочной литературе. Существуют различные *методы расчета тепловых эффектов* химических реакций.

Теплоемкость – количество *теплоты*, которое необходимо сообщить данному количеству вещества (1 г или 1 моль) для нагревания его на 1 К. *Молярная* теплоемкость имеет размерность Дж/(моль·К), *удельная* – Дж/(г·К). В термодинамических расчетах обычно используется молярная теплоемкость. Различают *истинную (C)* и *среднюю ($\bar{C}$) теплоемкости*, а также *теплоемкость при постоянном давлении* и *при постоянном объеме*.

Теплоемкость истинная молярная (C) – отношение бесконечно малого количества *теплоты*, которое подводится к 1 моль вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = (\lim \bar{C})_{(T_2 - T_1) \rightarrow 0},$$

где $\bar{C}$ – *средняя* теплоемкость.

Истинная теплоемкость зависит от температуры и может быть рассчитана по *температурным рядам теплоемкости*.

Теплоемкость при постоянном давлении (C_p) – *теплоемкость*, определенная при нагревании или охлаждении системы при постоянном давлении (P).

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left[\frac{dH}{dT} \right]_P \text{ и } \bar{C}_p = \frac{Q_p}{\Delta T} = \left[\frac{\Delta H}{\Delta T} \right]_P,$$

где $\Delta Q_p = dH$ – бесконечно малое и $Q_p = \Delta H$ – конечное количество *теплоты*, подведенное к системе при постоянном давлении. Значения C_p^0 при *стандартном давлении* и различных температурах можно рассчитать по *температурным рядам теплоемкости*.

Теплоемкость при постоянном объеме (C_v) – *теплоемкость*, определяемая при нагревании или охлаждении системы при постоянном объеме (V).

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left[\frac{dU}{dT} \right]_V \text{ и } \bar{C}_v = \frac{Q_v}{\Delta T} = \left[\frac{\Delta U}{\Delta T} \right]_V,$$

где $\delta Q_v = dU$ – бесконечно малое и $Q_v = \Delta U$ – конечное количество *теплоты*, подведенное к системе при постоянном объеме.

Для идеального газа C_p^0 и C_v^0 связаны уравнением: $C_v^0 = C_p^0 - R$, где C_p^0 – теплоемкость при постоянном давлении, равном стандартному; R – универсальная газовая постоянная.

Теплоемкость средняя молярная ($\bar{C}$) – отношение конечного количества теплоты, которое подводится к 1 моль вещества, к разности температур:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT,$$

где C – истинная теплоемкость.

Средняя теплоемкость постоянна в данном температурном интервале.

Теплоемкости температурные ряды – полиномы, полученные на основе описания экспериментальных зависимостей тепловых эффектов химических реакций от температуры с шагом изменения температуры 1 К. По температурным рядам теплоемкости рассчитывают теплоемкости индивидуальных веществ при данной температуре и стандартном давлении (P^0):

□ для органических веществ: $C_p^0 = a + bT + cT^2$,

□ для неорганических веществ: $C_p^0 = a + bT + c'T^{-2}$.

Коэффициенты используемых полиномов a , b , c и c' для индивидуальных веществ приведены в справочной литературе. Рассчитанная таким образом теплоемкость имеет размерность Дж/(моль·К).

Теплоемкости изменение ($\Delta_r C_p^0(T)$) – величина, учитывающая изменение теплоемкости системы, в которой протекает химическая реакция при стандартном давлении (P^0) и данной температуре. Изменение теплоемкости можно рассчитать по второму следствию из закона Гесса:

$$\Delta_r C_p^0(T) = \sum_i [v_i C_p^0(T)_i]_{\text{кон}} - \sum_i [v_i C_p^0(T)_i]_{\text{исх}}$$

или по обобщенному уравнению:

$$\Delta_r C_p = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2},$$

где $\Delta_r a$, $\Delta_r b$, $\Delta_r c$, $\Delta_r c'$ – величины, рассчитываемые с использованием температурных рядов теплоемкости, например:

$$\Delta_r a = \sum_i (v_i a_i)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i a_i)_{\text{исх}}.$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} \right), \text{ но так как } \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \gg 0, \text{ то и } \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T \gg 0$$

Теплота (Q) – способ передачи энергии путем столкновения частиц *системы* с поверхностью раздела в результате хаотического движения. Конечное количество теплоты – Q , а бесконечно малое – δQ . Размерность теплоты в системе СИ – Дж. Теплота не является *функцией состояния*, а зависит от пути процесса. Однако при проведении процесса при постоянном объеме или постоянном давлении теплота приобретает свойства функции состояния:

$$Q_p = \Delta H (P = \text{const}); Q_v = \Delta U (V = \text{const}).$$

Теплота образования ($\Delta_f H_i(T)$) – количество *теплоты*, которое выделяется или поглощается в процессе образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, взятых в устойчивом *состоянии* при данных температуре и давлении. Стандартные теплоты образования различных веществ $\Delta_f H_i^0(298)$ при температуре 298 К и *стандартном давлении* приведены в справочной литературе.

Теплота сгорания ($\Delta_c H_i(T)$) – количество *теплоты*, которое выделяется при полном сгорании 1 моль сложного вещества, чаще всего высших оксидов, взятых в устойчивом *состоянии* при данных температуре и давлении. Сгорание называется полным, когда входящий в соединение углерод сгорает до CO_2 , водород – до жидкой воды, сера – до SO_2 , азот – до молекулярного азота, галогены – обычно до галогенводородной кислоты. Стандартные теплоты сгорания различных веществ $\Delta_c H_i^0(298)$ при температуре 298 К и *стандартном давлении* приведены в справочной литературе.

Термодинамическая система – отдельное тело или группа тел, находящихся в энергетическом или материальном взаимодействии между собой и мысленно обособленных от окружающей среды реальной или воображаемой границей.

Термодинамическое равновесие – равновесие, при котором наблюдается тепловое и механическое равновесие с окружающей средой, а также внутреннее, фазовое, химическое и электрохимическое равновесие. Тепловое равновесие означает равенство температур во всех частях системы и в окружающей среде. Механическое равновесие означает равенство внутрисистемного и внешнего давлений.

Термохимия – раздел физической химии, который занимается изучением *тепловых эффектов* химических реакций и физико-химических процессов.

Темкина-Шварцмана уравнение – уравнение, с помощью которого можно рассчитать изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^0$ и стандартную константу равновесия химической реакции $K^0(T)$ по значениям *стандартного теплового эффекта* $\Delta_r H^0(298)$, *изменения энтропии* $\Delta_r S^0(298)$ и коэффициентов *температурных рядов теплоемкости* с использованием коэффициентов M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(298) - T\Delta_r S^0(298) - \\ - T(\Delta_r aM_0 + \Delta_r bM_1 + \Delta_r cM_2 + \Delta_r c' M_{-2})$$

тогда с использованием уравнения нормального сродства:

$$\ln K^0(T) = -\frac{\Delta_r H^0(298)}{RT} + \frac{T\Delta_r S^0(298)}{R} + \\ + \frac{1}{R}(\Delta_r aM_0 + \Delta_r bM_1 + \Delta_r cM_2 + \Delta_r c' M_{-2})$$

Коэффициенты M_n уравнения Темкина–Шварцмана не зависят от природы реагирующих веществ, определяются только температурой и приведены в справочной литературе.

Уравнение изобары – уравнение, описывающее зависимость *константы равновесия* от температуры. Для *стандартной константы равновесия* (K^0):

$$\left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}.$$

Характер влияния температуры на константу равновесия определяет знак *теплового эффекта реакции* ($\Delta_r H^0(T)$). Если $\Delta_r H^0(T) < 0$, то с ростом температуры K^0 уменьшается, а если $\Delta_r H^0(T) > 0$ – то K^0 увеличивается. Если $\Delta_r H^0(T) = 0$, то K^0 не зависит от температуры. Уравнение изобары позволяет *рассчитать тепловой эффект реакции по температурной зависимости K^0* .

Уравнение изотермы – выражение, позволяющее рассчитать величину изменения *изобарно-изотермического потенциала* и предсказать направление протекания реакции, если известны *относительные парциальные неравновесные* давления реагирующих веществ в момент их смешения ($\tilde{P}_i$) и *стандартная константа равновесия* (K^0):

$$\Delta_r G^0(T) = - RT \ln K^0 + RT \ln \frac{\tilde{P}_3^{v_3} \tilde{P}_4^{v_4}}{\tilde{P}_1^{v_1} \tilde{P}_2^{v_2}}.$$

Уравнение нормального (стандартного) сродства – уравнение изотермы химической реакции переходит в уравнение нормального сродства, если в момент смешения компоненты находятся в стандартном *состоянии*, т.е. их относительные парциальные давления равны единице:

$$\Delta_r G^0(T) = - RT \ln K^0.$$

Уравнение нормального сродства позволяет рассчитать термодинамическую константу равновесия (K^0) по стандартному *изменению энергии Гиббса* $\Delta_r G^0(T)$, и наоборот.

Фугитивность (f_i) – величина, которую нужно подставить в выражение для *химического потенциала идеального газа*, чтобы получить действительное

значение химического потенциала реального газа: $\mu = \mu^0 + RT \ln \tilde{f}$, где μ^0 – стандартный химический потенциал; $\tilde{f} = f/P^0$ – относительная фугитивность реального газа; f – фугитивность реального газа, выраженная в единицах давления; P^0 – стандартное давление.

Фугитивность равна произведению коэффициента фугитивности на давление:

$$\tilde{f} = \gamma P$$

Функция пути процесса – термодинамические функции, зависящие от пути осуществления процесса: теплота процесса (Q) и механическая работа (W).

Функция состояния – свойство системы, изменение которого не зависит от пути термодинамического процесса, а определяется только исходным и конечным состоянием системы, например, энтальпия, энтропия, внутренняя энергия, энергия Гиббса и т.д.

Функции характеристические – функции состояния системы (внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энергия Гиббса (A), энергия Гиббса-Гельмгольца (G), энтропия (S)), посредством которых и их производных по соответствующим параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы:

$$\left[\frac{\partial U}{\partial S} \right]_V = T; \quad \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_S = -P; \quad \left[\frac{\partial H}{\partial S} \right]_P = T; \quad \left[\frac{\partial H}{\partial P} \right]_S = V;$$

$$\left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]_V = -S; \quad \left[\frac{\partial A}{\partial V} \right]_T = -P; \quad \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P = -S; \quad \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T = V$$

Энергия внутренняя (U) – совокупность всех видов потенциальной энергии взаимодействия частиц в системе и кинетической энергии их движения, т.е. поступательной, вращательной, колебательной энергий молекул, энергии движения электронов, внутриядерной энергии и т.д. Внутренняя энергия является функцией состояния системы, абсолютное значение которой определить невозможно. При записи термодинамических уравнений используют значения конечного изменения внутренней энергии – ΔU , или бесконечно малого – dU . Изменение внутренней энергии при $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$ служит критерием возможности самопроизвольного протекания процесса и равновесия в закрытых системах. При $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ изменение внутренней энергии является тепловым эффектом химической реакции: $\Delta_r U(T) = Q_v$.

Стандартное изменение внутренней энергии при нагревании 1 моль индивидуального вещества может быть рассчитано по формуле:

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 - P \Delta V,$$

где ΔH^0 – стандартное изменение энтальпии.

Размерность внутренней энергии – Дж/моль.

Энтальпия (H) – функция состояния системы, которую называют «энергией расширенной системы». $H = U + PV$, где U – внутренняя энергия. Абсолютное значение энтальпии определить невозможно. При записи термодинамических уравнений используют значения конечного изменения энтальпии – ΔH , или бесконечно малого – dH . Изменение энтальпии при $P = \text{const}$ и $S = \text{const}$ служит критерием возможности самопроизвольного процесса и равновесия в закрытых системах. При $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ изменение энтальпии является тепловым эффектом химической реакции: $\Delta_r H(T) = Q_p$.

Изменение энтальпии при нагревании 1 моль индивидуального вещества при стандартном давлении может быть рассчитано с использованием справочных данных по формуле:

$$\Delta H^0 = \int_{T_2}^{T_1} C_p^0 dT,$$

где C_p – теплоемкость при постоянном давлении.

Размерность внутренней энергии – Дж/моль.

Энтропия (S) – функция состояния системы, которую второй закон термодинамики определяет как меру той энергии, которая не может быть переведена в полезную работу и рассеивается в ходе процесса, энтропия мера беспорядка в системе. Для обратимого процесса энтропия равна отношению количества теплоты (Q), выделившегося или поглотившегося при переходе системы из начального состояния в конечное, к температуре (T):

$$dS_{\text{обр}} = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} \text{ и } \Delta S_{\text{обр}} = \frac{Q_{\text{обр}}}{T}.$$

При записи термодинамических уравнений используют конечное изменение энтропии – ΔS , или бесконечно малое – dS .

Согласно постулату Планка возможен расчет абсолютных значений энтропии индивидуальных веществ. Значения энтропий при стандартном давлении и $T = 298 \text{ K}$ ($S_i^0(298)$) приведены в справочной литературе. Энтропии индивидуальных веществ при $T \neq 298 \text{ K}$ ($S_i^0(T)$) можно рассчитать, используя температурные ряды теплоемкости, по уравнению:

$$S_i^0(T) = S_i^0(298) + \Delta S^0,$$

где ΔS^0 – стандартное изменение энтропии при нагревании индивидуального вещества.

Размерность энтропии – Дж/(моль·К).

Энтропии изменение – стандартное изменение энтропии в ходе химической реакции при температуре T можно определить, используя уравнение:

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^T \frac{(\Delta_r C_p^0)}{T} dT,$$

где $\Delta_r C_p^0(T)$ – стандартное изменение теплоемкости; $\Delta_r S^0(298)$ – изменение энтропии в ходе химической реакции при стандартном давлении и $T=298$ К, которое рассчитывается на основании второго следствия из закона Гесса:

$$\Delta_r S^0(298) = \sum_i [\nu_i S_i^0(298)]_{\text{кон}} - \sum_i [\nu_i S_i^0(298)]_{\text{исх}},$$

где $S_i^0(298)$ – энтропии индивидуальных веществ приведенные в справочной литературе.

Изменение энтропии при фазовых переходах можно определить, используя уравнение:

$$\Delta S = \frac{\Delta_{\text{ф.п}} H}{T_{\text{ф.п}}},$$

где $\Delta_{\text{ф.п}} H$ и $T_{\text{ф.п}}$ – тепловой эффект и температура фазового перехода, соответственно. При фазовых переходах энтропия изменяется скачком.

Изменение энтропии жидкого или твердого индивидуального вещества при изменении температуры рассчитывается по уравнению I с использованием значений средних теплоемкостей ($\bar{C}_p$) или по уравнению II с использованием температурных рядов теплоемкости:

$$\Delta S = \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{I}) \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad (\text{II}).$$

При наличии нескольких фазовых переходов и нагревании вещества в различных агрегатных состояниях изменение энтропии можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta S = \sum \Delta S_{(T_n - T_k)} + \sum \frac{\Delta_{\text{ф.п}} H}{T_{\text{ф.п}}},$$

где $\sum \Delta S_{(T_n - T_k)}$ – сумма, учитывающая изменение энтропии при нагревании вещества, находящегося в определенном агрегатном состоянии в температурном интервале от T_n до T_k ; $\sum \frac{\Delta_{\text{ф.п}} H}{T_{\text{ф.п}}}$ – сумма, учитывающая изменение энтропии за счет фазовых переходов.

Изменение энтропии идеального газа при переменных T и P или T и V определяются по уравнениям:

$$\Delta S = \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{или} \quad \Delta S = \bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

где $\bar{C}_p$ и $\bar{C}_v$ – средние теплоемкости при $P = \text{const}$ и $V = \text{const}$.

Изменение энтропии при образовании 1 моль смеси идеальных газов равно:

$$\Delta S = -R \sum x_i \ln x_i.$$

Изменение энтропии при смешении идеальных газов:

$$\Delta_{\text{см}} S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Расчет абсолютного значения энтропии:

$$S_T^0 = S_0^0 + \int_0^{T_{\alpha\beta}} \left(\frac{C_{p,\alpha}^0}{T} \right) dT + \frac{\Delta_{\alpha\beta} H^0}{T_{\alpha\beta}} + \int_{T_\beta}^{T_{\text{пл}}} \left(\frac{C_{p,\beta}^0}{T} \right) dT + \frac{\Delta_{\text{пл}} H^0}{T_{\text{пл}}} + \\ + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{исп}}} \left(\frac{C_{p,\text{ж}}^0}{T} \right) dT + \frac{\Delta_{\text{паробр}} H^0}{T_{\text{исп}}} + \int_{T_{\text{исп}}}^T \left(\frac{C_{p,v}^0}{T} \right) dT$$

Энергия Гиббса (G) – *изобарно-изотермический потенциал, функция состояния системы*: $G = U - TS + PV = A + PV = H - TS$. Абсолютное значение энергии Гиббса определить невозможно. При записи термодинамических уравнений используют конечное изменение энергии Гиббса – ΔG , или бесконечно малое – dG . Изменение энергии Гиббса служит *критерием возможности самопроизвольного процесса и равновесия в закрытых системах* при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$.

Стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции при $T = 298 \text{ K}$ может быть рассчитано на основании *второго следствия из закона Гесса*:

$$\Delta_r G^0(298) = \sum_i [\nu_i \Delta_f G_i^0(298)]_{\text{кон}} - \sum_i [\nu_i \Delta_f G_i^0(298)]_{\text{исх}},$$

где $\Delta_f G_i^0(298)$ – значения энергий Гиббса образования индивидуальных веществ при $T = 298 \text{ K}$ и *стандартном давлении*, приведенные в справочной литературе.

При температуре $T \neq 298 \text{ K}$ $\Delta_r G(T)$ можно определить по уравнению *Гиббса-Гельмгольца*, по уравнению *нормального сродства*, по уравнению *Темкина-Шварцмана* или по приведенным значениям энергий Гиббса.

Размерность энергии Гиббса – Дж/моль.

Зависимость энергии Гиббса от естественных переменных:

$$G = H - TS = U + PV - TS,$$

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

$$\text{так как } dU = TdS - PdV, \text{ то}$$

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

Изменение энергии Гиббса при смешении идеальных газов.

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = n_1 RT \ln \left(\frac{P_1}{P} \right) + n_2 RT$$

$$\text{или: } \Delta G_{\text{см}} = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2$$

Энергия Гиббса-Гельмгольца (A) – *изохорно-изотермический потенциал* или свободная энергия: $A = U - TS = H - PV - TS$, является *функцией состояния системы*. Абсолютное значение энергии Гиббса-Гельмгольца определить невозможно. При записи термодинамических уравнений используют конечное изменение энергии Гиббса-Гельмгольца – ΔA , или бесконечно малое – dA . Изменение энергии Гиббса-Гельмгольца служит *критерием возможности самопроизвольного процесса и равновесия в закрытых системах* при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$.

Изменение энергии Гиббса-Гельмгольца в химической реакции можно рассчитать по соотношению $\Delta_r A(T) = \Delta_r G(T) - \Delta \nu RT$ или по уравнению *Гиббса-Гельмгольца*. Размерность энергии Гиббса-Гельмгольца – Дж/моль.

Энергия Гиббса приведенная (приведенный термодинамический потенциал) (Φ^0 или Φ'^0) – функция, определяемая выражениями, которые связывают *энергию Гиббса (G^0) и энтальпию (H^0)*:

$$\Phi^0(T) = -\frac{G^0(T) - H^0(0)}{T} \quad \text{или} \quad \Phi'^0(T) = -\frac{G^0(T) - H^0(298)}{T}.$$

С использованием приведенной энергии Гиббса можно рассчитать *изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^0(T)$ и стандартную константу равновесия K^0* по уравнениям:

$$\Delta_r G^0(T) = T \Delta_r \left[\frac{G^0(T) - H^0(0)}{T} \right] + \Delta_r H^0(0) = -T \Delta_r \Phi^0(T) + \Delta_r H^0(0) \quad \text{или}$$

$$\Delta_r G^0(T) = T \Delta_r \left[\frac{G^0(T) - H^0(298)}{T} \right] + \Delta_r H^0(298) = -T \Delta_r \Phi'^0(T) + \Delta_r H^0(298),$$

$$\ln K^0(T) = \frac{1}{R} \left[\Delta_r \Phi^0(T) - \frac{\Delta_r H^0(0)}{T} \right] \quad \text{или} \quad \ln K^0(T) = \frac{1}{R} \left[\Delta_r \Phi'^0(T) - \frac{\Delta_r H^0(298)}{T} \right],$$

где $\Delta_r H^0(0)$ и $\Delta_r H^0(298)$ – *тепловые эффекты* химической реакции при температуре 0 К и 298 К, соответственно. Величины $\Delta_r \Phi^0$ или $\Delta_r \Phi'^0$ рассчитываются по *второму следствию из закона Гесса* по значениям приведенных термодинамических потенциалов индивидуальных веществ, представленных в справочной литературе.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Азеотропная смесь (азеотроп) – раствор, при кипении которого получается пар того же *состава*, что и исходный раствор. Азеотропы имеют более низкую или более высокую температуры кипения по сравнению как со смесями другого состава, так и с чистыми *компонентами*. Точки на *диаграмме состояния* температура-состав, отвечающие температуре кипения азеотропных смесей, условно инвариантны, т.е. *число степеней свободы* для таких смесей равно нулю.

Алексеева правило – правило, определяющее положение *критической точки* на *фазовых диаграммах* температура-состав для *системы*, состоящей из двух жидкостей с ограниченной растворимостью. Середины *нод*, расположенных между точками, отвечающими *составу* жидких равновесных *фаз* при разных температурах, лежат на одной прямой, идущей от критической точки.

Вариантность системы – см. *число степеней свободы*.

Гетероазеотроп – жидкая *гетерогенная система*, состоящая из двух ограниченно смешивающихся жидкостей, общий *состав* которой совпадает с составом пара, находящегося в *равновесии* с двумя жидкими *фазами*.

Гиббса правило фаз – закон *равновесия фаз*, устанавливающий связь между числом *компонентов* (**K**) и числом *фаз* (**Φ**): $C = K - \Phi + n$, где **C** – число термодинамических *степеней свободы* или *вариантность системы*; **n** – число независимых *параметров* (давление, температура, электрический потенциал и т.п.), влияющих на *состояние гетерогенной системы*. В частных случаях, когда из внешних факторов на систему оказывает влияние только температура (**P = const**) или давление (**T = const**), то правило фаз принимает вид: $C_{\text{ysl}} = K - \Phi + 1$. Правило фаз Гиббса позволяет предсказать возможность изменения *фазового состава* гетерогенной системы.

Граница раздела фаз (межфазная поверхность, поверхность раздела фаз) – поверхность, ограничивающая отдельные *гомогенные фазы гетерогенной системы* и обладающая избыточной *поверхностной энергией*.

Диаграмма плавкости – диаграмма, выражающая зависимость температур плавления смесей от их *состава* при **P = const**.

Диаграмма кипения – выражает зависимость температур кипения смесей от *состава* при **P = const** или давлений от состава при **T = const**.

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) – пространственная (трехмерная) или плоская (двухмерная) диаграмма, выражающая зависимость *состояния системы* и *фазовых равновесий* в ней от внешних условий (давление, объем, температура, состав). Для *однокомпонентных систем* чаще используют диаграммы давление-температура, для *двухкомпонентных* – «давление – состав» (при **T = const**) или «температура – состав» (при **P = const**).

Дистектика – максимум на линии *ликвидуса* на *диаграмме плавкости системы* с образованием *конгруэнтно* плавящегося (устойчивого) химического соединения. Этот максимум отвечает температуре плавления (кристаллизации) устойчивого химического соединения, т.е. соединения, плавящегося без разложения. При этой температуре в системе находятся две *фазы* – расплав и кристаллы устойчивого химического соединения.

Жидкости линия – линия на *диаграмме кипения*, которая соединяет *фигуративные точки*, характеризующие температуры, при которых начинают кипеть жидкие исходные смеси данного *состава*. Фигуративные точки, лежащие ниже этой линии, отвечают жидкому *состоянию равновесных фаз*.

Законы Вревского определяют влияние температуры и давления на равновесный состав фаз:

первый закон – при повышении температуры из раствора испаряется преимущественно тот компонент, парциальная мольная теплота испарения которого больше, что приводит к повышению относительной концентрации его в паре;

второй закон – для положительного азеотропа (максимум на диаграмме давления пара и минимум на диаграмме кипения), как повышение температуры, так и повышение давления, приводит к повышению концентрации в азеотропе того компонента, парциальная мольная энтальпия испарения которого больше. Для отрицательного азеотропа (минимум на диаграмме давления пара и максимум на диаграмме кипения), и повышение температуры, и повышение давления, приводит к увеличению концентрации в азеотропе того компонента, парциальная мольная энтальпия испарения которого меньше.

Закон идеального раствора – *парциальные давления* пара растворителя и растворенного вещества, а также общее давление пара над идеальным раствором линейно зависят от *состава* раствора. См. *закон Рауля, идеальный раствор*.

Закон Коновалова первый – пар, находящийся в *равновесии* с жидкостью, богаче тем компонентом, добавление которого к раствору понижает температуру кипения смеси или повышает давление насыщенного пара над раствором.

Закон Коновалова второй – экстремальные точки (*точки азеотропа*) на *диаграммах* давление-состав и температура-состав отвечают реальным двухкомпонентным растворам, в которых *состав* жидкости совпадает с составом *равновесного* с ней пара. Появление точек азеотропа связано с интенсивными межмолекулярными взаимодействиями *компонентов*.

Закон Рауля – равновесное *парциальное давление* пара компонента (P_i) в *идеальном растворе* пропорционально *мольной доле* ($x_i^ж$) этого компонента в растворе: $P_i = P_i^0 x_i^ж$, где P_i^0 – давление пара над чистым растворителем.

Закон равновесия фаз – см. *правило фаз Гиббса*.

Инконгруэнтное плавление – плавление, приводящее к образованию жидкой *фазы*, *состав* которой не совпадает с составом твердого химического соединения, из которого жидкость образовалась.

Клапейрона уравнение – справедливо для фазовых переходов I рода и связывает наклон любой линии многовариантного равновесия «**p–T**» диаграмме с теплотой и изменением объема соответствующего фазового перехода:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ж.т.}} H}{T_{\text{ж.т.}} \Delta V_{\text{ж.т.}}}$$

Клапейрона – Клаузиуса уравнение – справедливо для равновесий «жидкость–пар» и «твердое–пар», то есть для процессов парообразования:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ж.п.}} H}{RT^2}$$

Компонент – индивидуальные вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех *фаз* данной *системы*, называются *независимыми компонентами*. Число компонентов (**K**) находится как разность между числом *составляющих веществ* (**B**) и числом уравнений, связывающих концентрации веществ в *равновесных фазах* (**Y**): **K=B–Y**.

Конгруэнтное плавление – плавление, приводящее к образованию жидкой *фазы*, *состав* которой совпадает с составом устойчивого твердого химического соединения, из которого образовался расплав.

Кривые охлаждения (нагреваия) – графики зависимости изменения температуры *системы* во времени при охлаждении (нагревании) расплавов определенного *состава*, на основании которых строятся *диаграммы состояния* температура-состав. При отсутствии фазовых изменений температура в системе будет изменяться плавно. При изменении фазового состояния (выделение твердой *фазы* из жидкости, переход одной твердой модификации в другую) на кривых появляются изломы (*вариантность C = 1*) или горизонтальные участки – температурные остановки (**C = 0**).

Критическая точка (температура) на диаграммах расслоения – температура, при которой *составы равновесных жидких фаз* в *системе*, состоящей из двух жидкостей с ограниченной растворимостью, становятся одинаковыми. Точки на диаграмме температура–состав, отвечающие критической температуре, условно инвариантны, т.е. *число степеней свободы* равно нулю.

Ликвидуса линия (ликвидус) – линия на *диаграмме плавкости*, которая соединяет *фигуративные точки*, характеризующие температуры, при которых из жидких расплавов данного *состава* начинается кристаллизация твердой *фазы*. Фигуративные точки, лежащие выше этой линии, отвечают жидкому *состоянию системы*.

Нода – см. *соединительная прямая*.

Пара линия – линия на *диаграмме кипения*, которая соединяет *фигуративные точки*, характеризующие температуры, при которых исчезают последние капли исходной смеси данного *состава*. Фигуративные точки, лежащие выше этой линии отвечают парообразному *состоянию системы*.

Перегонка летучих жидких смесей простая – метод разделения жидких смесей при их непрерывном нагревании с отводом и конденсацией образующегося пара. При этом исходную смесь можно разделить на две жидкости: одна из них обогатится *компонентом А*, а другая – компонентом В.

Перегонка летучих жидких смесей фракционная – метод разделения жидких смесей с получением чистых *компонентов* путем последовательного многократного проведения операций испарения и конденсации.

Перитектики линия – линия на *диаграмме плавкости системы* с образованием *инконгруэнтно* плавящегося (неустойчивого) химического соединения, проведенная параллельно оси состава при *перитектической* температуре. Линия перитектики совпадает с линией *солидуса*.

Перитектическая точка (перитектика) – точка перегиба на линии *ликвидуса* на *диаграмме плавкости системы* с образованием *инконгруэнтно* плавящегося (неустойчивого) химического соединения. Эта точка отвечает температуре распада неустойчивого химического соединения, т.е. соединения, устойчивого лишь до определенной (*перитектической*) температуры.

Перитектическая температура – температура, при которой неустойчивое химическое соединение разлагается на кристаллы одного из *компонентов*, из которых оно образовано, и на жидкий расплав. *Состав* расплава отвечает *перитектической точке*. При этом в *системе* находятся три *фазы* – жидкая и две твердых, состав которых определяется по *правилу соединительной прямой*, а *число степеней свободы* равно нулю, т.е. система *инвариантна*.

Поверхность раздела фаз – *см. граница раздела фаз*.

Правило рычага – правило, позволяющее определить количественные соотношения между равновесными *фазами*. Согласно правилу рычага массы (состав системы выражен в массовых процентах) или количества (состав системы выражен в мольных процентах) равновесных фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые делит *соединительную прямую* *фигуративная точка гетерогенной системы*.

Правило соединительной прямой – правило, согласно которому для определения *числа и состава равновесных фаз* надо провести *соединительную прямую* до пересечения с линиями диаграммы, отвечающими фазовым изменениям (*линии пара, жидкости, ликвидуса* и т.п.). Число фаз будет равно числу пересечений. Составы равновесных фаз можно определить, опустив перпендикуляры из точек пересечения на ось состава системы.

Принцип непрерывности – положение, согласно которому при непрерывном изменении *параметров*, определяющих *состояние системы* (темпера-

туры, давления, концентрации) свойства ее отдельных *фаз* изменяются также непрерывно до тех пор, пока не изменится число или характер фаз. В пределах одной фазы свойства системы изменяются плавно, непрерывно, а при появлении новых или исчезновении существующих фаз – скачком.

Принцип соответствия – положение, согласно которому каждой *фазе* или каждому комплексу *равновесных фаз системы* соответствует определенный геометрический образ (точка, линия, участок плоскости) на *диаграмме состояния*.

Равновесие фазовое – *термодинамическое равновесие* в системе, состоящей из нескольких *фаз*.

Раствор идеальный – раствор, при образовании которого *энергия Гиббса* уменьшается, *энтропия* – возрастает, а *энтальпия*, *теплоемкость*, *внутренняя энергия* и объем не меняются.

Сверхкритическое состояние вещества (сверхкритический флюид) - называется состояние вещества при температурах и давлениях выше критических. В этом состоянии вещество имеет плотность, вязкость и подвижность частиц, промежуточные между свойствами жидкости и газа. Сверхкритические флюиды разных веществ смешиваются между собой в любом соотношении (неограниченно). Примером является атмосфера Венеры, состоящая из CO₂ (96.5 %) и азота (3.5 %) при температуре 735 К и давлении 9.3 МПа.

Система гетерогенная – *система*, состоящая из нескольких *фаз*.

Соединительная прямая – изотерма, проведенная через находящуюся в гетерогенной области *фигуративную точку*, между линиями, которые характеризуют фазовые изменения (*линии пара, жидкости, ликвидуса* и т.п.).

Солидуса линия – линия на *диаграмме плавкости*, которая соединяет *фигуративные точки*, характеризующие температуры, ниже которых в *системе* существуют только твердые фазы.

Состав системы – состав *гомогенной* или *гетерогенной системы* определяется по пересечению перпендикуляра, опущенного из данной *фигуративной точки*, и оси состава системы.

Состав фазы – составы *равновесных фаз* определяются по *правилу соединительной прямой*.

Составляющие вещества – индивидуальные химические соединения, которые могут быть выделены из *гетерогенной системы* и существовать вне ее самостоятельно.

Термический анализ – совокупность экспериментальных методов определения температуры, как функции времени, при которой в *равновесной системе* данного *состава* изменяется число фаз.

Точка фигуративная – точка на диаграмме, изображающая *состояние равновесной системы* при данной температуре и данном *составе*.

Трутона правило – для неполярных жидкостей отношение энтальпии испарения к нормальной температуре является приблизительно постоянной величиной:

$$\frac{\Delta_{\text{исп.}} H}{T_{\text{исп.}}} = (\Delta_{\text{исп.}} S)_{T_{\text{исп.}}} = (88 + 1) \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}}$$

Фаза – гомогенная часть *гетерогенной термодинамической системы*, обладающая одинаковыми физико-химическими свойствами и ограниченная от других частей системы *границей (поверхностью) раздела фаз*.

Фазовая диаграмма – см. *диаграмма состояния*.

Число степеней свободы (вариантность) системы (С) – число независимых параметров – давление, температура, концентрация *компонентов*, которые можно изменять в некотором интервале без изменения числа и характера равновесных *фаз*.

Эвтектика (эвтектическая смесь) – плавящаяся при постоянной (*эвтектической*) температуре смесь двух типов кристаллов. При этом образуется расплав, *состав* которого равен общему составу исходной твердой смеси.

Эвтектики линия – линия на *диаграмме плавкости*, проведенная параллельно оси состава при *эвтектической* температуре. Линия эвтектики совпадает с линией *солидуса*.

Эвтектическая температура – минимальная температура, при которой заканчивается кристаллизация расплава любого *состава* или начинается плавление твердой *двухкомпонентной системы*. При этой температуре в системе происходит одновременная кристаллизация обоих компонентов, и присутствуют три *фазы* – жидкая (*эвтектический расплав*) и две твердых (кристаллы чистых соединений). *Число степеней свободы* при этой температуре равно нулю, т.е. система *инвариантна*.

Эвтектический расплав – расплав, насыщенный по отношению к обоим компонентам и образующийся при плавлении *эвтектической смеси*. *Состав* эвтектического расплава соответствует точке пересечения линий *ликвидуса* и *солидуса*.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Гальванический элемент – см. *электрохимическая цепь*.

Закон Кольрауша – молярная электропроводность электролита при бесконечном разведении равна сумме ионных электропроводностей ионов, образующих молекулу электролита.

Законы Фарадея. *Первый закон Фарадея* – при прохождении постоянного электрического тока через границу раздела «проводник первого рода/проводник второго рода» масса электрохимически превращенного вещества прямо пропорциональна количеству прошедшего электричества:

$$m = gIt - gQ$$

где g – электрохимический эквивалент, I – сила тока, t – время пропускания тока, Q – количество прошедшего электричества.

Второй закон Фарадея – при одинаковом количестве электричества, прошедшего через границу раздела фаз, массы прореагировавших веществ соотносятся между собой как их молярные массы эквивалентов:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{\text{в.э.}}(A)}{M_{\text{в.э.}}(B)} m = \dots = \text{const}$$

Ионная сила раствора – полусумма произведений концентраций ионов на их зарядовое число в квадрате:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i x_i^z$$

Нернста уравнение – уравнение, связывающее величину *электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента (электрохимической цепи)* с активностями реагирующих веществ. Для квазистатической обратимой реакции общего вида $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ значение E можно рассчитать по уравнению Нернста, которое записывается в виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}}{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}},$$

где E^0 – стандартная ЭДС; a_i и ν_i – активность и стехиометрический коэффициент i -го компонента реакции; z – число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции.

Например, при $T = 298,15$ К для реакции $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$, подставив значения $R = 8,314$ Дж/(моль · К), $F = 96485$ Кл/моль-эquiv, $z = 2$, заменив натуральный логарифм на десятичный и учитывая, что $a_{Cu} = 1$ и $a_{Zn} = 1$, получим выражение:

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

Полуэлемент – см. *электрод*.

Потенциал диффузионный – скачок потенциала, возникающий на границе раздела двух растворов электролитов в одинаковом растворителе. Эти растворы или имеют разную концентрацию одного и того же электролита, или содержат различные электролиты.

Потенциал электродный – скачок потенциала, возникающий на границе раздела жидкой и твердой фаз, которые входят в состав электрода. Потенциал электрода возникает в результате формирования на границе раздела фаз «металл-раствор» двойного электрического слоя, который определяет свойства данной электрохимической системы. По аналогии с ЭДС, потенциал электрода может быть рассчитан из уравнения Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

где a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм участников реакции, в степенях их стехиометрических коэффициентов; φ^0 – стандартный электродный потенциал. Размерность электродного потенциала в системе СИ – В.

Потенциал электродный стандартный (φ^0) – потенциал любого электрода, вычисленный относительно нормального водородного электрода. Стандартный электродный потенциал равен ЭДС электрохимической цепи, составленной из исследуемого электрода и нормального водородного электрода. Значения стандартных электродных потенциалов различных электродов при температуре $T = 298,15$ К сведены в таблицы.

Потенциалоопределяющая реакция – см. электродный процесс.

Проводники второго рода – проводники, обладающие ионной проводимостью (растворы и расплавы электролитов).

Проводники первого рода – проводники, электрическая проводимость которых обусловлена движением электронов (металлы и некоторые неметаллы).

Скачок потенциала возникает на межфазной границе в двойном электрическом слое, который образуется в результате нарушения баланса электрических зарядов в контактирующих фазах.

Солевой мост – концентрированный (обычно насыщенный) раствор хорошо растворимой соли, у которой скорости движения катиона и аниона и их молярные электрические проводимости приблизительно одинаковы (NH_4NO_3 , KCl , KNO_3). Через солевой мост осуществляется контакт между растворами электролитов в элементах без переноса ионов. При его использовании устраняется диффузионный потенциал, возникающий на границе раздела растворов различных электролитов, входящих в состав полуэлементов.

Среднеионные активности – так как активности отдельных ионов экспериментально неопределимы (хотя это не исключает их теоретический расчет),

на практике для характеристики состояния электролита в растворе используют *среднюю* (средне геометрическое) *ионную активность* ($a_{\pm}$):

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}} = \nu_{\pm} m_{\pm}, \quad \nu_{\pm} = \sqrt{\nu_+^+ \nu_-^-}$$

Среднеионные коэффициенты активности – $\gamma_{\pm}$:

$$m_{\pm} = \sqrt{m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}} = \left(\nu_+^+ m_+^{\nu_+} \nu_-^- m_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+^+ + \nu_-^-}} \cdot \left(\nu_+^+ m_+^{\nu_+} \nu_-^- m_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+^+ + \nu_-^-}}$$

$$= \left(\nu_+^+ \nu_-^- \right)^{\frac{1}{\nu_+^+ + \nu_-^-}} \cdot m$$

Среднеионная моляльность ($m_{\pm}$):

$$a_2 = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

Температурный коэффициент ЭДС $(\partial E / \partial T)_P$ – определяется обработкой экспериментальных зависимостей *ЭДС гальванических элементов* от температуры или расчетным путем по уравнению, которое получается при дифференцировании выражения, описывающего зависимость ЭДС от температуры.

Топливные элементы – гальванический элемент, который вырабатывает электрический ток при непрерывной подаче восстанавливающих и окисляющих веществ и непрерывном отводе продуктов реакции.

Химические источники тока – гальванические элементы, позволяющие превращать химическую энергию в электрическую. Гальванические элементы разделяют на первичные, вторичные и топливные. *Первичные гальванические элементы* не могут быть возвращены в рабочее состояние после того как активное вещество будет израсходовано. Вторичные гальванические элементы после истощения можно регенерировать, если пропустить через них электрический ток.

Электрическая работа ($W_{эл}$) – максимально полезная *работа*, совершаемая в *гальваническом элементе*. Электрическая работа связана с ЭДС и с изменением *энергии Гиббса* соотношением:

$$W_{эл} = zFE = -\Delta_r G(T),$$

где z – число электронов, отданных или принятых в электродных реакциях; F – число Фарадея; E – ЭДС гальванического элемента.

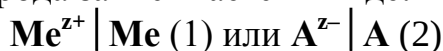
Электрод (полуэлемент) – *система*, состоящая из двух *фаз*, одна из которых является *электролитом*, а другая – металлом или полупроводником.

Электрод необратимый – *электрод*, на котором при перемене направления электрического тока протекают, *электродные процессы*, не обратные друг другу, т.е. разные окислительно-восстановительные реакции.

Электрод обратимый – *электрод*, на котором при перемене направления электрического тока протекают окислительно-восстановительные реакции, обратные друг другу, т.е. противоположные по направлению.

Электрод первого рода – *электрод*, представляющий собой металл или металлоид, погруженный в раствор, содержащий одноименные ионы. В *электродных процессах* на электродах первого рода принимает участие один вид ионов. *Потенциал электрода* первого рода, обратимого относительно катиона (1), возникает в результате протекания *потенциалоопределяющей реакции* $\text{Me}^{z+} + ze^- \rightleftharpoons \text{Me}$. Потенциал электрода первого рода, обратимого относительно аниона (2), возникает в результате протекания *потенциалоопределяющей реакции* $\text{A} + ze^- \rightleftharpoons \text{A}^{z-}$.

Схема электрода первого рода записывается в виде:



Расчет потенциала электрода первого рода, *обратимого* относительно катиона (1) и обратимого относительно аниона (2), производится по уравнениям:

$$\varphi_I = \varphi_I^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \text{ (1) или } \varphi_I = \varphi_I^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}} \text{ (2),}$$

где φ_I^0 – *стандартный электродный потенциал* электрода первого рода; $a_{\text{Me}^{z+}}$ – *активность* ионов металла; $a_{\text{A}^{z-}}$ – *активность* ионов металлоида в растворе электролита.

Примером металлических электродов первого рода является медный электрод $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$, на котором протекает реакция: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$.

К металлоидным электродам первого рода относится селеновый электрод $\text{Se}^{2-} | \text{Se}$, на котором протекает реакция: $\text{Se} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$.

Медный электрод обратим относительно катиона, селеновый электрод обратим относительно аниона.

К электродам первого рода относятся *амальгамные* и *газовые* электроды.

Электрод второго рода – *система*, в которой металл, покрытый слоем его труднорастворимого соединения, погружен в раствор *электролита*, содержащего анионы, которые входят в состав труднорастворимого соединения. Схема электрода второго рода записывается в виде:



где MeA – труднорастворимое соединение металла Me , A^{z-} – одноименный анион хорошо растворимой соли (электролита).

Потенциал электрода второго рода возникает в результате протекания *потенциалоопределяющей реакции* $\text{Me}^{z+} + ze^- \rightleftharpoons \text{Me}$ с участием ионов металла, которые образуются при диссоциации труднорастворимого соединения: $\text{MeA} \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + \text{A}^{z-}$. Суммарный *электродный процесс* описывается реакцией: $\text{MeA} + ze^- \rightleftharpoons \text{Me} + \text{A}^{z-}$. Отличием электродов второго рода является то, что они обратимы как относительно катиона, так и относительно аниона. Причина этого явления заключается в том, что потенциал электрода определяется *активностями*

в растворе обоих видов ионов, которые связаны между собой через произведение растворимости труднорастворимой соли ($ПР = a_{A^{z-}}^{v_A} a_{Me^{z+}}^{v_{Me}}$).

Уравнение Нернста для расчета электродного потенциала электрода второго рода, обратимого относительно аниона, записывается в виде:

$$\varphi_{II} = \varphi_{II}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}},$$

где φ_{II}^0 – стандартный электродный потенциал электрода второго рода; $a_{A^{z-}}$ – активность анионов в растворе.

Электрод хлорсеребряный – электрод второго рода, представляющий собой серебряную пластинку, покрытую слоем хлорида серебра и погруженную в раствор хлорида калия или соляной кислоты: $Cl^- | AgCl, Ag$. На данном электроде протекает реакция $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$, а электродный потенциал при $T = 298,15$ К рассчитывается по уравнению: $\varphi = \varphi^0 - 0,059 \lg a_{Cl^-}$.

Потенциал хлорсеребряного электрода устойчив во времени, хорошо воспроизводим и слабо зависит от внешних условий – температуры и давления, поэтому он широко применяется в качестве электрода сравнения при определении потенциалов отдельных электродов и рН растворов.

Электродвижущая сила (ЭДС) – электрическая характеристика гальванического элемента, равная алгебраической сумме скачков потенциала, возникающих на границах раздела фаз, входящих в состав цепи. При устранении диффузионного потенциала ЭДС гальванического элемента может быть определена как разность потенциалов положительного φ_+ и отрицательного φ_- электродов: $E = \varphi_+ - \varphi_-$. Расчет ЭДС производится по уравнению Нернста. Размерность ЭДС в системе СИ – В.

Используя уравнение Гиббса–Гельмгольца по величине ЭДС (E) и температурного коэффициента ЭДС ($\partial E / \partial T$) можно рассчитать термодинамические функции реакции, протекающей в электрохимической цепи.

Изменение энергии Гиббса определяется по соотношению: $-\Delta_r G(T) = zFE$.

Расчет изменения энтропии реакции, протекающей в элементе, производится по уравнению:

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

Тепловой эффект реакции $\Delta_r H(T)$ можно найти по формуле:

$$\Delta_r H(T) = zF \left(-E + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right).$$

Количество теплоты $Q(T)$, выделяющееся или поглощающееся при обратимом проведении процесса в элементе, рассчитывается по выражению:

$$Q(T) = T\Delta_r S(T) = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p.$$

В приведенных уравнениях: z – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях; F – число Фарадея.

ЭДС гальванического элемента стандартная (E^0) – ЭДС гальванического элемента, при активностях веществ, равных единице. Стандартная ЭДС гальванического элемента может быть рассчитана как разность стандартных потенциалов положительного φ_+^0 и отрицательного φ_-^0 электродов:

$$E^0 = \varphi_+^0 - \varphi_-^0.$$

Значение стандартной ЭДС связано с константой равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе, (K_a) и с числом электронов, участвующих в этой реакции (z), следующим уравнением:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a^0.$$

Электродные (потенциалоопределяющие) процессы – окислительно-восстановительные реакции, протекающие между компонентами различных фаз и сопровождающиеся переходом заряженных частиц из одной фазы в другую, которые можно представить в виде: $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ze^- \Leftrightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$.

Электролит – вещество, которое в растворе или в расплаве самопроизвольно частично или полностью распадается на ионы – заряженные частицы, способные к самостоятельному существованию.

Электропроводность – это электрическая проводимость раствора, помещенного между двумя плоскими параллельными электродами площадью каждого 1 м^2 , которые удалены друг от друга на расстояние 1 м .

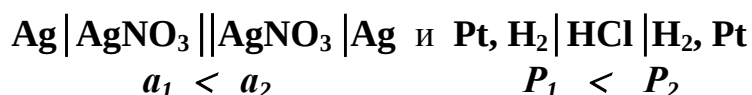
Электропроводность (молярная) – это электрическая проводимость такого объема раствора, в котором содержится 1 моль электролита, помещенного между двумя плоскими параллельными электродами, которые удалены друг от друга на расстояние 1 м .

Электрохимическая цепь (гальванический элемент) – электрохимическая система, состоящая из различных фаз – проводников первого рода (электродов) и проводников второго рода (электролитов). В такой системе химическая энергия пространственно разделенных окислительно-восстановительных реакций превращается в электрическую энергию. На границах раздела фаз происходит переход заряженных частиц из одной фазы в другую, что приводит к возникновению в гальваническом элементе электродвижущей силы (ЭДС). В зависимости от устройства существуют электрохимические цепи без переноса ионов, с переносом ионов и с одним электролитом. Различают два вида электрохимических цепей: химические и концентрационные.

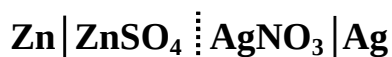
Электрохимическая цепь без переноса ионов – гальванический элемент, в котором граница непосредственного контакта между растворами электролитов отсутствует и растворы соединены через *солевой мост*, а также гальванический элемент, состоящий из двух *электродов*, погруженных в один и тот же электролит. Примерами цепей без переноса могут служить:



Электрохимическая цепь концентрационная – электрохимическая цепь, состоящая из *электродов*, на которых протекают одинаковые *потенциалопределяющие реакции*. В состав таких цепей входят или два одинаковых электролита с различной *активностью ионов* (a) или два одинаковых по природе, но отличающихся количественным составом *электрода*, погруженных в один общий раствор электролита. Электрическая работа концентрационной цепи равна работе выравнивания активностей ионов или количественного состава электродов. Примерами концентрационных элементов могут служить следующие цепи:



Электрохимическая цепь с переносом ионов – гальванический элемент, в котором на границе раздела растворов *электролитов* происходит прямой перенос ионов из одного раствора в другой. Схему электрохимической цепи с переносом ионов можно представить в виде:



Электроды амальгамные – *электроды*, состоящие из амальгамы металла, которая находится в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла: $\text{Me}^{z+} | \text{Me(Hg)}$. *Потенциалопределяющая реакция*: $\text{Me}^{z+} + ze^- \rightleftharpoons \text{Me(Hg)}$.

Электроды газовые – *электроды*, состоящие из инертного металла (Pt), который контактирует одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газообразного вещества: **раствор** | **газ**, **Me**. Газовые электроды могут быть обратимы относительно катиона или аниона.

Примером является водородный электрод: $\text{H}_3\text{O}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$, на котором протекает реакция: $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

Расчет *потенциала* водородного электрода производится по уравнению:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}.$$

Стандартный потенциал водородного электрода при любой температуре условно принят равным нулю.

Электроды окислительно-восстановительные – *электроды*, состоящие из инертного металла (Pt), который погружен в раствор, содержащий вещества с различной степенью окисления **Red** и **Ox**. Схема окислительно-восстановительного *электрода* записывается в виде: **Ox, Red | Pt**, а *потенциалопределяющая реакция* – $\text{Ox} + ze^- \rightleftharpoons \text{Red}$.

Химическая цепь – *гальванический элемент*, состоящий из электродов, на которых протекают различные *потенциалопределяющие реакции*. Электрическая энергия возникает за счет энергии химической реакции, протекающей в цепи. Примером химической цепи служит медно–цинковый элемент, в котором протекает реакция $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ и схема которого записывается в виде:



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Активированный комплекс – *переходное состояние*, возникающее при протекании всякого *элементарного химического акта*, когда в реагирующей *системе* исчезают отдельные связи в исходных молекулах и образуются новые связи, характерные для продуктов реакции.

Активный центр (каталитический) – определенные группы атомов *катализатора*, включающие несколько *адсорбционных активных центров* и участвующие в образовании химической связи с реагентами.

Аррениуса уравнение – отражает зависимость *константы скорости* реакции от температуры. Эта зависимость может быть представлена:

в дифференциальной форме:
$$\frac{d \ln k_T}{dT} = \frac{E_a}{RT^2},$$

в интегральной форме:
$$k_T = k_0 \exp \left[- \frac{E_a}{RT} \right]$$

и в линейной форме:
$$\ln k_T = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}.$$

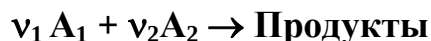
Боденштейна метод – см. *метод квазистационарных концентраций*.

Вант-Гоффа правило – при повышении температуры на 10 К *скорость реакции* увеличивается в 2÷4 раза. Правило Вант-Гоффа можно представить в виде: $\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma$, где γ – температурный коэффициент скорости реакции.

Вещества промежуточные – частицы (атомы, молекулы, ионы), возникающие при протекании сложных реакций, которые далее превращаются в продукты реакции. Промежуточные вещества являются достаточно устойчивыми, в отличие от *активированного комплекса*, и могут быть выделены из *системы* в форме индивидуальных соединений.

Время половинного превращения ($\tau_{1/2}$) – см. *период полураспада*.

Закон действующих масс (ЗДМ) – скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций (c_i) или давлений реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам (ν_i) в уравнении реакции. Для элементарной химической реакции:



выражение ЗДМ запишется в виде *кинетического уравнения*: $r = k c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}$, где k – константа скорости химической реакции.

Для сложных реакций формально выражение ЗДМ можно представить в виде:

$r = k \prod_i c_i^{n_i}$, где n_i – частный порядок реакции по данному реагенту.

Закон действующих поверхностей – скорость элементарной химической реакции, происходящей на поверхности катализатора, пропорциональна произведению поверхностных концентраций реагентов (моль/м²) в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, с которыми они входят в уравнение рассматриваемой реакции. Поверхностную концентрацию реагентов обычно заменяют на пропорциональную ей величину – *степень заполнения поверхности* Θ_i данным компонентом с учетом числа активных центров на поверхности. Для бимолекулярной реакции, протекающей на однородной поверхности катализатора, будем иметь:

$$r = k z \Theta_A^{\nu_1} \Theta_A^{\nu_2} \Theta_Z^{\nu_3}$$

где k – константа скорости поверхностной реакции; z – общее число адсорбционных центров на единице поверхности; Θ_A , Θ_B – доля центров, занятых исходными реагирующими компонентами; Θ_Z – доля свободных центров.

Катализ – явление ускорения реакций в присутствии веществ – *катализаторов*.

Катализатор – вещество, которое ускоряет химические реакции и вступает в промежуточное взаимодействие с реагирующими веществами, но не входит в состав продуктов реакции. Хотя бы в одной из стадий катализатор участвует в образовании *активированного комплекса* с исходными реагентами.

Кинетическое уравнение – уравнение, составленное на основе *закона действующих масс*, которое связывает *скорость реакции* с концентрациями или давлениями исходных веществ с учетом *константы скорости*. Кинетические уравнения в зависимости от *порядка реакции* в дифференциальной и в интегральной форме имеют вид:

$$\begin{aligned} -\frac{dc}{d\tau} &= k c^0 = k & c_\tau &= c_0 - k\tau & (n = 0); \\ -\frac{dc}{d\tau} &= k c & c_\tau &= c_0 e^{-k\tau} & (n = 1). \end{aligned}$$

При равенстве начальных концентраций реагентов для реакции n -го порядка:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^n \quad c_\tau = \left[\frac{c_0^{n-1}}{1 + (n-1)c_0^{n-1}k\tau} \right]^{1/n-1} \quad (n > 1).$$

Константа скорости химической реакции (k) – коэффициент пропорциональности в выражении *закона действующих масс*. Константа скорости – величина, численно равная *скорости* процесса при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Она зависит от природы реагирующих веществ, наличия *катализатора*, природы и состава среды, температуры, т.п. и не зависит от концентрации реагентов и времени реакции. Разработаны различные *методы определения константы скорости реакции*.

Кинетически необратимые – односторонние реакции, **кинетически обратимые** реакции – двусторонние.

Кривая кинетическая – графическая зависимость концентрации реагентов от времени – $c = f(\tau)$.

Лимитирующая стадия – самая медленная стадия, которая определяет общую скорость процесса при большом количестве одновременно протекающих реакций. Закономерности лимитирующей стадии определяют наблюдаемые закономерности многостадийного процесса в целом.

Линдемана схема – кинетическая модель, объясняющая особенности элементарного акта в мономолекулярных реакциях, представляющая собой комбинацию двух бимолекулярных и одного мономолекулярного процессов (см. [11], с/575-578).

Метод квазистационарных концентраций (Боденштейна) – метод математического описания кинетики сложных реакций, основанный на положении о том, что разность скоростей образования и расходования *промежуточных веществ* весьма мала по сравнению с самими скоростями и может быть приравнена к нулю. Метод Боденштейна позволяет исключить из рассмотрения промежуточные вещества с высокой реакционной способностью и заменить сложную систему дифференциальных уравнений простыми алгебраическими выражениями.

Методы определения константы скорости и порядка реакции – существует несколько методов определения *константы скорости* и *порядка реакции (n)* по экспериментальным данным.

Метод Вант-Гоффа (интегральный) – метод определения *порядка реакции* по тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости, построенной в координатах $\ln r = f(\ln c)$, или по уравнению $n = \ln(r_1/r_2) / \ln(c_1/c_2)$, где r_i – *скорость химической реакции* при данной концентрации исходного реагента c_i .

Метод графический основан на построении зависимостей концентрации реагирующих веществ от времени (τ) в соответствующих для конкретного порядка реакции прямолинейных координатах. Прямолинейные зависимости по-

лучаются в координатах: $c = f(\tau)$ для $n = 0$; $\ln c = f(\tau)$ для $n = 1$; $1/c^{n-1} = f(\tau)$ для $n > 1$ при равенстве начальных концентраций реагентов. Константа скорости (k) определяется по тангенсу угла наклона соответствующей прямолинейной зависимости ($k = -\operatorname{tg}\alpha$ при $n = 0$ и $n = 1$; $k = \operatorname{tg}\alpha$ при $n > 1$).

Метод определения порядка по периоду полураспада основан на определении времени половинного превращения в опытах с различными начальными концентрациями (c_0) реагирующих веществ. Период полураспада ($\tau_{1/2}$) для реакций различного порядка по-разному зависит от начальной концентрации реагентов:

$$\tau_{1/2} = c_0 / 2k \quad (n = 0), \quad \tau_{1/2} = \ln 2 / k \quad (n = 1).$$

При равенстве начальных концентраций реагентов для $n > 1$:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{(n-1)k} \frac{2^{n-1} - 1}{c_0^{n-1}}.$$

Метод Оствальда–Нойеса – метод определения порядка реакции по тангенсу угла наклона ($n - 1 = -\operatorname{tg}\alpha$) прямолинейной зависимости, построенной в координатах $\tau_\alpha = f(\ln c_0)$, или по уравнению $n = \ln(\tau'_\alpha / \tau''_\alpha) / \ln(c''_0 / c'_0) + 1$, где τ_α – время протекания реакции в различных опытах до одной и той же степени превращения (α); c_0 – начальные концентрации реагирующих веществ в соответствующих опытах.

Метод подстановки основан на расчете константы скорости по следующим уравнениям:

$$k = \frac{c_0 - c_\tau}{\tau} \quad (n = 0), \quad k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_0}{c_\tau} \quad (n = 1).$$

При равенстве начальных концентраций реагентов для $n > 1$:

$$k = \frac{1}{(n-1)\tau} \left[\frac{1}{c_\tau^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right].$$

Порядок реакции соответствует тому уравнению, для которого отклонения рассчитанных значений констант от средней величины минимальны и лежат в пределах возможных погрешностей эксперимента.

Метод понижения порядка реакции (метод избытков, метод изолирования Оствальда) основан на проведении кинетических опытов, в которых реагент, по отношению к которому определяется частный порядок реакции, берется в значительно меньшей концентрации, чем другие реагенты. В этом случае порядок реакции по реагентам, взятым в избытке можно считать равным нулю, тогда порядок реакции будет равен частному порядку по реагенту, взятому в недостатке.

Кинетические уравнения реакций различных порядков, их линейная форма и

методы определения констант скоростей приведены в таблице 1, а коэффициенты для пересчета констант скоростей в таблице 2.

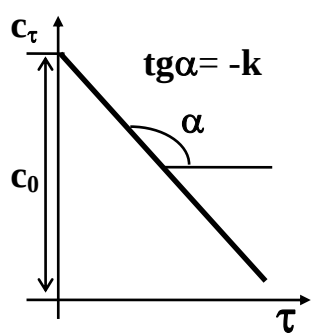
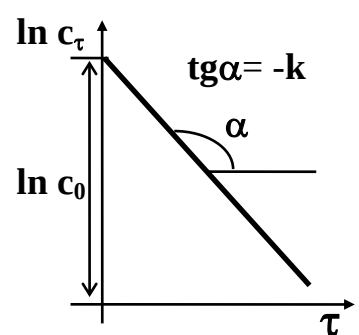
Таблица 2.

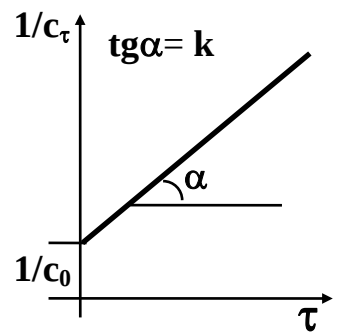
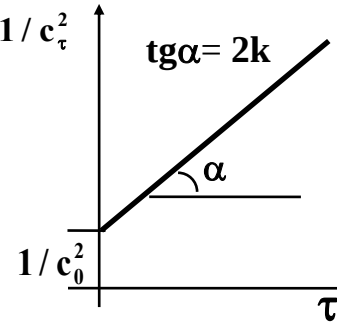
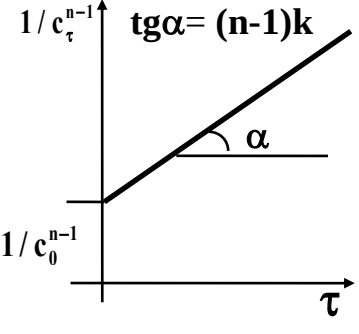
Коэффициенты для пересчета констант скорости

k	1	2	3	4	5
$\frac{1}{\text{см}^3/\text{моль}\cdot\text{с}}$	1	10^3	$0.166\cdot 10^{23}$	$16.04\cdot 10^6/\text{T}$	$12.19\cdot 10^3/\text{T}$
$\frac{2}{\text{л}/\text{моль}\cdot\text{с}}$	10^3	1	$0.166\cdot 10^{20}$	$16.04\cdot 10^6/\text{T}$	$12.19/\text{T}$
$\frac{3}{\text{см}^3/\text{молек}\cdot\text{с}}$	$6.02\cdot 10^{23}$	$6.02\cdot 10^{20}$	1	$96.58\cdot 10^{17}/\text{T}$	$73.34\cdot 10^{20}/\text{T}$
$\frac{4}{\text{л}/\text{торр}\cdot\text{с}}$	$62.36\cdot 10^3$	62.36T	$10.36\cdot 10^{20} \text{ T}$	1	760
$\frac{5}{\text{л}/\text{атм}\cdot\text{с}}$	$82.06\cdot \text{T}$	$82.06\cdot 10^3\text{T}$	$13.63\cdot 10^{23} \text{ T}$	$1.316\cdot 10^3$	1

Таблица

Кинетические уравнения реакций различных порядков, их линейная форма и методы определения констант скоростей реакций.

Порядок реакции	Вид кинетического уравнения	Результат интегрирования кинетического уравнения	Линейная форма кинетического уравнения	Выражение для расчета времени полураспада	Размерность констант скорости реакции
1	2	3	4	5	6
0	$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^0 = k$	$k = \frac{c_0 - c_\tau}{\tau}$ $c_\tau = c_0 - k \cdot \tau$		$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{k}$	$\left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}} \right]$
1	$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c = k \cdot (c_0 - x)$	$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_0}{c_\tau}$ $c_\tau = c_0 e^{-k\tau}$		$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$[c^{-1}]$

1	2	3	4	5	6
2	$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^2 =$ $k \cdot (c_0 - x)^2$ $c_1 = c_2$	$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left[\frac{1}{c_\tau} - \frac{1}{c_0} \right]$ $c_\tau = \frac{c_0}{1 + c_0 \cdot k\tau}$		$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$	$\left[\frac{\text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right]$
3	$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^3 =$ $k \cdot (c_0 - x)^3$ $c_1 = c_2 = c_3$	$k = \frac{1}{2\tau} \cdot \left[\frac{1}{c_\tau^2} - \frac{1}{c_0^2} \right]$ $c_\tau = \left[\frac{c_0^2}{1 + 2c_0^2 \cdot k\tau} \right]^{1/2}$		$\tau_{1/2} = \frac{1}{2kc_0^2}$	$\left[\frac{(\text{м}^3)^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right]$
Целочисленный и дробный порядок (n ≠ 1)	$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^n =$ $k \cdot (c_0 - x)^n$ $c_i = \text{const}$	$k = \frac{1}{(n-1)\tau} \cdot \left[\frac{1}{c_\tau^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right]$ $c_\tau = \left[\frac{c_0^{n-1}}{1 + (n-1)c_0^{n-1} \cdot k\tau} \right]^{1/(n-1)}$		$\tau_{1/2} = \frac{1}{(n-1)k} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{c_0^{n-1}}$	$\left[\frac{(\text{м}^3)^{n-1}}{\text{моль}^{n-1} \cdot \text{с}} \right]$

Механизм химической реакции – совокупность и сопряжение *элементарных* стадий, обеспечивающих одновременное протекание данного химического превращения по различным направлениям.

Механизмы гетерогенно-каталитических реакций – при адсорбции обоих реагирующих компонентов на поверхности катализатора и их химическом взаимодействии с превращением в продукты реакции в адсорбционном слое говорят о реализации адсорбционного механизма или протекании гетерогенно-каталитической реакции по *схеме Лэнгмюра-Хиншельвуда*.

При условии, что на поверхности катализатора адсорбируется только одна из реагирующих молекул, которая вступает во взаимодействие в результате случайного соударения с другой, налетающей на нее из объема фазы, то говорят о реализации ударного механизма *Ридила - Или*.

Молекулярность – количество молекул, принимающих одновременное участие в одном *элементарном акте* химического взаимодействия. Молекулярность – характеристика индивидуальной, *элементарной стадии* предполагаемого механизма реакции.

Обратимые реакции – кинетически обратимой (двусторонней) реакцией считается в том случае, если после достижения равновесного состояния реагенты и продукты присутствуют в реакционной смеси в измеримых количествах, которые соответствуют значениям, определяемым величиной термодинамической константы равновесия.

Параллельные реакции – реакции, в которых превращение исходного соединения происходит одновременно по нескольким направлениям.

Период полураспада ($\tau_{1/2}$) – время, за которое начальная концентрация исходного вещества уменьшается в два раза.

Порядок реакции общий (n) – сумма *частных порядков реакции* по каждому компоненту. Определяется как сумма показателей степеней, в которых значения концентраций или давлений реагентов входят в *кинетическое уравнение* реакции.

Порядок реакции частный (n_i) – равен показателю степени, в которой значение концентрации или давления i -го реагента входит в *кинетическое уравнение* реакции. Частный и *общий порядки* реакции определяются экспериментально (см. *методы определения порядка реакции*).

Последовательные реакции – реакции, в которых продукт образуется через стадию (или стадии) возникновения одного или нескольких промежуточных веществ. Каждая из промежуточных стадий может быть обратимой или необратимой, моно- или бимолекулярной.

Предэкспоненциальный множитель – множитель k_0 в *уравнении Аррениуса*, также как и *энергия активации*, определяющий *скорость химической реакции*. Предэкспоненциальный множитель k_0 может быть определен по прямой зависимости $\ln k_T = f(1/T)$ как отрезок, отсекаемый на оси ординат

при значении $1/T = 0$, или по уравнению Аррениуса, если известны энергия активации и константа скорости при данной температуре (k_T). Физический смысл предэкспоненциального множителя раскрывается теориями активированного комплекса и активных столкновений.

Принцип независимости протекания реакций – каждая из элементарных стадий сложной реакции, протекает по тем же законам, с той же скоростью, как и в отсутствии других реакций при тех же концентрациях и температуре. Скорость изменения концентрации вещества, участвующего в нескольких элементарных стадиях сложной реакции, будет равна сумме определяемых по закону действующих масс скоростей каждой стадии с учетом стехиометрических коэффициентов этого вещества – $\frac{dc_i}{d\tau} = \sum_i^s v_{is} r_s$, где s – номер стадии; i – номер вещества, участвующего в s -стадии.

Принцип соответствия – каждая отдельная стадия реакции описывается своим кинетическим уравнением в соответствии с законом действующих масс (гомогенные процессы) или законом действующих поверхностей (гетерогенные процессы).

Промежуточный продукт – продукт, который одновременно образуется и превращается в ходе реакции. Характерно для последовательных схем превращений типа: $A \rightarrow B \rightarrow C$, где B – промежуточный продукт (*промежуточное соединение*).

Промежуточный продукт Вант-Гоффа – промежуточный продукт, для которого скорость образования значительно ниже, чем скорость превращения, поэтому лимитирующей стадией является стадия образования промежуточного соединения. Характерно для каталитических реакций кислотно-основного типа.

Промежуточный продукт Аррениуса – промежуточный продукт, для которого скорость образования значительно выше, чем скорость превращения, поэтому лимитирующей стадией является стадия образования продукта реакции. Характерно для реакций металлокомплексного катализа.

Селективность – это свойство катализатора ускорять химическое превращение лишь в одном из нескольких возможных направлений процесса.

Селективность дифференциальная (истинная) – отношение скорости реакции накопления целевого продукта к сумме скоростей химического превращения реагентов по всем возможным направлениям при фиксированном составе реакционной смеси.

Селективность интегральная – отношение количества образовавшегося продукта реакции к суммарному количеству продуктов реакции, характеризующих все возможные направления превращений, с учетом стехиометрии.

Скорость химической реакции (r) – число однотипных элементарных актов химического превращения, совершающихся в единицу времени в единице объема или на единице поверхности реакционного пространства. Скорость

реакции обычно выражают через количество вещества, реагирующего или образующегося за счет реакции в единицу времени в единице объема или на единице поверхности реакционного пространства.

Для истинной, или мгновенной скорости реакции при данной концентрации справедливы соотношения:

$$r = \pm \frac{1}{v_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \pm \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{d\tau} \text{ для гомогенных реакций,}$$

$$r = \pm \frac{1}{v_i} \frac{1}{S} \frac{dn_i}{d\tau} \text{ для гетерогенных реакций,}$$

где n_i – количество вещества; c_i – молярная концентрация вещества; v_i – стехиометрический коэффициент в уравнении химической реакции. В этом случае скорость определяется по тангенсу угла наклона касательной, проведенной к *кинетической кривой* в точке, отвечающей определенной концентрации данного реагента.

Средняя скорость реакции рассчитывается по уравнениям:

$$r = \pm \frac{1}{v_i} \frac{1}{V} \frac{\Delta n_i}{\Delta \tau} = \pm \frac{1}{v_i} \frac{\Delta c_i}{\Delta \tau} \text{ для гомогенных реакций,}$$

$$r = \pm \frac{1}{v_i} \frac{1}{S} \frac{\Delta n_i}{\Delta \tau} \text{ для гетерогенных реакций,}$$

где $\Delta n_i = (n_2 - n_1)$ – изменение количества вещества; $\Delta c_i = (c_2 - c_1)$ – изменение концентрации вещества за период времени $\Delta \tau = (\tau_2 - \tau_1)$.

Знак " $\pm$ " учитывает характер изменения концентрации веществ в ходе процесса. Если скорость рассчитывается по концентрации продукта реакции, то перед значением скорости ставится знак " + ", а если по концентрации исходных веществ, то – знак " – ". Скорость химической реакции зависит от концентрации реагентов и времени реакции, от природы реагирующих веществ, наличия *катализатора*, природы и состава среды, температуры и т.п.

Сложная химическая реакция – реакция, включающая несколько *элементарных стадий* химического превращения.

Стадии гетерогенно-каталитического процесса – гетерогенный катализ сложный многостадийный процесс, включающий следующие стадии:

- 1) диффузия реагентов к внешней поверхности катализатора;
- 2) диффузия реагентов к внутренней поверхности катализатора;
- 3) активированная адсорбция исходных реагентов на поверхности катализатора;
- 4) химический акт на поверхности, протекающий через стадии образования промежуточного комплекса и его разрушения с образованием продуктов реакции;
- 5) десорбция продуктов реакции;

- 6) диффузия продуктов реакции от внутренней к внешней поверхности катализатора;
- 7) диффузия продуктов реакции от внешней поверхности катализатора в объем фазы.

Стерический фактор – стерический фактор P равен отношению экспериментально найденного значения предэкспоненциального множителя к теоретически ожидаемому по теории активных соударений:

$$P = \frac{A_{\text{опыт}}}{A_{\text{ТАС}}}$$

Величина $A_{\text{ТАС}}$ – определяется природой реакции и пропорциональна энтропийному фактору:

$$\exp\left[\frac{\Delta S_p^0}{R}\right].$$

Теория активированного комплекса – теория *элементарного акта* химической реакции, согласно которой всякое химическое взаимодействие протекает через *активированный комплекс*. Теория активированного комплекса устанавливает связь *константы скорости* химической реакции (k_T) с *термодинамическими функциями* реагентов и активированного комплекса:

$$k_T = \chi \frac{kT}{h} \exp[1] \exp\left[\frac{\Delta S_p^*}{R}\right] \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \left[\frac{P^0}{RT}\right]^{\Delta v},$$

где χ – трансмиссионный коэффициент, учитывающий возможность распада переходного *состояния* на молекулы исходных реагентов; k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; R – универсальная газовая постоянная; P^0 – *стандартное давление*; Δv – изменение числа молей при протекании химической реакции; ΔS_p^* – *энтропия* образования активированного комплекса; E_a – *энергия активации*, которая в данном случае рассматривается как *тепловой эффект* образования активированного комплекса.

Множитель $\exp\left[\frac{\Delta S_p^*}{R}\right]$ – называется энтропийным множителем, отражающим вероятность образования активированного комплекса.

Теория активных столкновений – теория *элементарного акта* химического взаимодействия, согласно которой такой акт осуществляется при столкновении молекул, обладающих кинетической *энергией*, превышающей среднее значение энергии молекул на величину *энергии активации* (E_a). Согласно теории активных столкновений зависимость *константы скорости* химической реакции (k_T) от температуры имеет вид:

$$k_T = P \pi \bar{d}^2 \left[\frac{8kT}{\pi m^*} \right]^{1/2} N_A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] = PA \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right],$$

где $\mathbf{P}$ – стерический множитель, который учитывает ориентацию молекул по отношению друг к другу в пространстве в момент столкновения; $\bar{d}$ – средний диаметр молекулы; k – постоянная Больцмана; m^* – приведенная масса молекулы; N_A – число Авогадро; A – число столкновений (моль) в 1см^3 за 1 с при концентрациях реагирующих веществ 1моль/см^3 . Множитель $\exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$ определяет долю активных столкновений молекул.

Теории гетерогенного катализа – на современном этапе не существует универсальных закономерностей, объясняющих механизм гетерогенного катализа. Наиболее известными считаются три теории: мультиплетная теория Баландина, теория Кобозева и электронная теория Писаржевского-Волькенштейна-Хауффе (см. [11], с.704-705).

Уравнение Траутса–Льюиса – отражает взаимосвязь константы скорости реакции с числом активных соударений и температурой:

$$k = 10^3 N_A \left(d_{1/2}^2 \times \left[8\pi RT \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \right]^{1/2} \right) \times \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right]$$

Сомножитель в скобках:

$$\left(d_{1/2}^2 \times \left[8\pi RT \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \right]^{1/2} \right)$$

называется *фактором соударений*, который связан с общим числом двойных соударений.

Уравнение изотермы Лэнгмюра – по теории Лэнгмюра при адсорбции вещества на энергетически однородной поверхности катализатора скорость адсорбции прямо пропорциональна давлению газа и доле свободной поверхности $(1 - \theta)$, а скорость десорбции пропорциональна степени заполнения поверхности (θ) . В условиях динамического равновесия:

$$k_a P(1 - \theta) = k_d \theta$$

где k_a , k_d – константы скорости, соответственно, адсорбции и десорбции, P – парциальное давление газа.

В конечном итоге будем иметь:

$$\theta = \frac{k_a P}{k_a P + k_d} = \frac{(k_a / k_d) P}{(k_a / k_d) P + 1} = \frac{bP}{1 + bP} = a / a_m$$

или : $a = a_m \frac{bP}{1 + bP}$.

Фактор соударений – см. уравнение Траутса–Льюиса.

Элементарная (простая) химическая реакция (стадия) – совокупность большого числа однотипных одностадийных химических *элементарных актов*, протекающих путем превращения молекул исходных веществ в молекулы продуктов реакции без образования промежуточных соединений. Элементарная стадия протекает с преодолением только одного энергетического барьера.

Энергия активации химической реакции (E_a) – энергия, избыточная над средней энергией молекул в условиях реакции, необходимая для того, чтобы произошло химическое взаимодействие. Для *элементарных реакций* энергия активации не зависит от температуры. Расчет энергии активации проводится на основе линейной формы уравнения Аррениуса. Энергия активации определяется по тангенсу угла наклона зависимости $\ln k_T = f(1/T)$, где ($E_a = -R \operatorname{tg} \alpha$). Аналитически энергию активации можно рассчитать, если известны численные значения *констант скоростей реакции* (k_T) при двух температурах:

$$E_a = \frac{R \ln(k_{T_2}/k_{T_1})}{1/T_1 - 1/T_2}.$$

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

Ангармоничность – произведение *фактора ангармоничности* на *волновое число собственных колебаний* молекулы – ($\omega_e x_e$).

Антистоксовы линии – линии в *спектре комбинационного рассеяния*, которые смещены относительно *рэлеевской* линии в микроволновую область, т.е. *волновое число* антистоксовых линий ($\omega_{asi}, \tilde{\nu}_{asi}$) больше *волнового числа* рэлеевской линии ($\omega_0, \tilde{\nu}_0$). *Волновое число собственных колебаний* атомов в молекуле (ω_{ei}) можно рассчитать по соотношению $\omega_{asi} - \omega_0 = \omega_{ei}$. Антистоксовы линии возникают в результате *сверхупругого рассеяния*.

Борна-Оппенгеймера приближение – основной вклад в полную энергию молекулы вносят три основных вида движения – движение электронов в поле ядер $E_{эл}$, колебание ядер около положения равновесия $E_{кол}$ и вращение молекулы вокруг оси, проходящей через центр масс, $E_{вр}$. Все виды движения в молекуле связаны между собой, но их можно рассматривать как независимые и считать полную энергию молекулы как сумму энергий отдельных видов движения: $E_{вр} + E_{кол} + E_{эл}$. Вклад поступательного движения, согласно приближению Борна-Оппенгеймера, не учитывается.

Волновое число граничное ($\omega_{гр}$) – *волновое число*, отвечающее границе перехода полосатого участка *электронного спектра* некоторых двухатомных молекул в область сплошного поглощения. Граничное волновое число соответствует кванту света, при поглощении которого происходит диссоциация молекулы в возбужденном электронном *состоянии*.

Волновое число кванта света ($\omega, \tilde{\nu}$) – спектральная характеристика, показывающая, сколько длин волн уместается в единице длины ($\text{м}^{-1}, \text{см}^{-1}$).

Волновое число собственных колебаний молекулы (ω_{ei} , $\tilde{\nu}_{ei}$) – волновое число, характеризующее колебания атомов в молекуле при бесконечно малых смещениях; гипотетическая частота колебаний, отнесенная к минимуму потенциальной кривой, описывающей зависимость потенциальной энергии реальной молекулы от межъядерного расстояния.

Вращательные постоянные молекулы (**B**, **B'**) – молекулярные константы, определяемые по данным *вращательных спектров* двухатомных молекул и равные, соответственно:

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}; \quad B' = \frac{h}{8\pi^2 I c},$$

где **h** – постоянная Планка; **c** – скорость света, **I** – *момент инерции*.

Данные постоянные связаны соотношением. Постоянная **B** имеет размерность – Дж, а **B'** – м⁻¹.

Длина волны (λ) – спектральная характеристика кванта света, измеряется в единицах длины – м, см, нм, Å.

Дипольный момент (μ) – величина, характеризующая полярность химической связи. Для системы из двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов $+q$ и $-q$, разделенных расстоянием l дипольный момент равен: $\mu = q \cdot l$. Дипольный момент многоатомной молекулы равен векторной сумме дипольных моментов связей или групп атомов. Дипольный момент имеет размерность Кл·м.

Интенсивность спектральных линий – яркость линий в *электромагнитном спектре*, зависящая от вероятности энергетического перехода.

Квантовое число вращательное (**j**) – число, которое определяет энергию вращательных *состояний* молекулы и принимает целочисленные значения: 0, 1, 2, 3 и т.д. Для вращательных спектров по *правилу отбора* $\Delta j = \pm 1$, т.е. возможны энергетические переходы только между соседними уровнями.

Квантовое число колебательное (**v**) – число, которое определяет энергию колебательных *состояний* молекулы и принимает целочисленные значения (0, 1, 2, 3 и т.д.) до некоторого максимального значения ($v_{\max}$).

Квантовое число колебательное максимальное ($v_{\max}$) – колебательное *квантовое число*, которое отвечает колебательному уровню двухатомной молекулы с максимальной энергией $E_{\max}$ (*энергией диссоциации*) и может быть определено по уравнению:

$$v_{\max} = \frac{1 - x_e}{2x_e}.$$

Значение $v_{\max}$ существенно возрастает при уменьшении *фактора ангармоничности* (x_e), т.е. при приближении колебаний молекулы к колебаниям *гармонического осциллятора*.

Колебания вырожденные – колебания атомов в молекуле, совершаемые в разных плоскостях, но с одинаковой частотой и энергией.

Колебания нормальные (собственные) – простые, линейные колебательные движения на которые можно разложить сложное колебательное движение многоатомных молекул. Каждое нормальное колебание характеризуется *частотой* (ν_{ei}) или *волновым числом* (ω_{ei} , $\tilde{\nu}_{ei}$). Число нормальных колебаний определяется по числу *колебательных степеней свободы*.

Масса молекулы приведенная – $\mu = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \frac{m_0}{16}$, где a_1, a_2 – атомные массы элементов, образующих молекулу; $m_0/16 = 1,6604 \cdot 10^{-27}$ кг – атомная единица массы.

Момент инерции молекулы (I) – характеристика молекулы, которая рассчитывается по формуле: $I = \sum \mu_i r_i^2$. В системе СИ момент инерции имеет размерность $\text{кг} \cdot \text{м}^2$. Для двухатомной молекулы $I = \mu r_e^2$, где r_e – межъядерное расстояние; μ – *приведенная масса молекулы*.

Морзе формула – уравнение, аппроксимирующее зависимость потенциальной энергии колебательного движения *ангармонического осциллятора* (U_r) от равновесного межъядерного расстояния (r_e): $U_r = D_e \{1 - \exp[\beta(r - r_e)]\}^2$, где D_e – *энергия диссоциации* молекулы, отсчитанная от минимума потенциальной кривой; β – постоянная для данной молекулы.

Обертоны – вторая, третья и другие полосы в *колебательном спектре поглощения* реальной двухатомной молекулы, возникающие при переходе молекулы с нулевого колебательного уровня ($v = 0$) на уровень с *колебательным квантовым числом* $v = 2, 3$ и т.д. *Интенсивность* их последовательно падает с ростом *колебательного квантового числа*.

Осцилляторы гармонический и ангармонический – модель двухатомной молекулы, в которой ядра заменены материальными точками с массами, равными атомным, и связаны невесомой пружиной. При этом колебания двух масс сводятся к гармоническому колебанию материальной точки с массой, равной *приведенной массе молекулы*. Роль пружины в молекуле играет химическая связь. При гармонических колебаниях смещение тела от положения равновесия совершается по закону синуса или косинуса. Потенциальная кривая гармонического осциллятора – бесконечная парабола, т.е. ему можно сообщить энергию колебаний $E_{\text{кол}} \rightarrow \infty$.

Реальную двухатомную молекулу можно разорвать на атомы, сообщив ей конечную энергию $E_{\text{кол}} \geq D_0$ (D_0 – *энергия диссоциации*). Колебания реальной мо-

лекулы не являются гармоническими. Приближенной моделью в этом случае будет модель ангармонического осциллятора. Потенциальная кривая ангармонического осциллятора может быть описана *формулой Морзе*.

Планка уравнение (условие частот Бора) – уравнение, связывающее изменение энергии микрочастицы при поглощении или испускании кванта света с длиной волны λ_i , волновым числом ω_i или частотой кванта света ν_i :

$$\Delta E_i = E' - E'' = h\nu_i = hc\omega_i = \frac{hc}{\lambda_i},$$

где h – постоянная Планка ($6,626 \text{ Дж} \cdot \text{с}$); c – скорость света ($3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$).

Поляризуемость (α) – коэффициент в уравнении $\mu_{\text{инд}} = \alpha E$, определяющий величину наведенного (индуцированного) *дипольного момента* $\mu_{\text{инд}}$, который возникает у молекулы или атома во внешнем электрическом поле с напряженностью E . Деформационная поляризуемость характеризует смещение электронного облака и ядер частиц, помещенных в электрическое поле. Ориентационная поляризуемость характеризует стремление полярных молекул ориентировать свой постоянный диполь в направлении силовых линий поля.

Правило отбора – правило, которое определяет возможность перехода молекулы или атома из одного стационарного *состояния* в другое.

Расположение спектральных линий – нахождение линий в *электромагнитном спектре* по шкале частоты, длины волны или волнового числа, зависящее от разности энергий двух *состояний системы* и определяемое *уравнением Планка*.

Рассеяние неупругое – результат взаимодействия вещества с электромагнитным излучением, когда квант света отдает часть энергии молекуле, переводя ее из основного в первое возбужденное *состояние*.

Рассеяние сверхупругое – результат взаимодействия вещества с электромагнитным излучением, когда молекула, находящаяся в первом возбужденном *состоянии*, отдает кванту света избыток энергии и переходит в основное состояние.

Рассеяние упругое – результат взаимодействия вещества с электромагнитным излучением, не сопровождающегося обменом энергии между ними.

Ротатор жесткий – модель вращающейся двухатомной молекулы, в которой ядра заменены материальными точками с массами, равными атомным, и соединены невесомым жестким стержнем. При вращении такой молекулы расстояние между ядрами не изменяется.

Рэлеевская линия – линия в *спектре комбинационного рассеяния*, имеющая волновое число $(\omega_0, \tilde{\nu}_0)$, равное волновому числу монохроматического источника излучения. Рэлеевская линия возникает в результате *упругого рассеяния*.

Спектр ангармонического осциллятора – колебательный спектр поглощения двухатомной молекулы в приближении ангармонического осциллятора, который состоит из полос, образующихся в результате перехода молекул в колебательное возбужденное состояние. Для ангармонического осциллятора не существует правила отбора, и возможен переход двухатомной молекулы на любой колебательный уровень. С ростом колебательного квантового числа (v) интенсивность полос колебательного спектра и расстояние между ними уменьшаются. Волновое число спектральной полосы $\omega_{0 \rightarrow v}$, отвечающее переходу с нулевого на v -й колебательный уровень, подчиняется соотношению $\omega_{0 \rightarrow v} = \omega_e v [1 - x_e (v + 1)]$, где ω_e – волновое число собственных колебаний молекулы; x_e – фактор ангармоничности. В области высоких частот полосы сходятся к границе с волновым числом $\omega_{0 \rightarrow v_{\max}}$, за которой начинается участок сплошного поглощения. Эта полоса отвечает переходу на уровень с максимальным квантовым числом. Определив из спектра волновые числа основного тона ($\omega_{0 \rightarrow 1}$), первого ($\omega_{0 \rightarrow 2}$) и второго ($\omega_{0 \rightarrow 3}$) обертонов, решением системы уравнений можно найти волновое число собственных колебаний молекулы ω_e , ангармоничность $\omega_e x_e$ и рассчитать энергии диссоциации молекулы D_0 и D_e .

Спектр атомный – спектр, возникающий при переходе атома из одного стационарного состояния в другое. При этом меняется только энергия электронов, поэтому, в отличие от электронных спектров молекул, атомные спектры имеют простую линейчатую структуру.

Спектр вращательный – спектр, возникающий при возбуждении вращательного движения вокруг оси молекулы, проходящей через ее центр тяжести. К вращательным спектрам относятся, молекулярные спектры поглощения, лежащие в радиочастотной и микроволновой областях (см. спектр электромагнитный). Поглощение квантов света с возбуждением вращательного движения возможно только для молекул, имеющих постоянный дипольный момент. Вращательный спектр поглощения двухатомных молекул в приближении жесткого ротатора состоит из равноотстоящих друг от друга линий, так как по правилу отбора возможны переходы только на соседние вращательные уровни – $\Delta j = \pm 1$ (j – вращательное квантовое число). Волновое число j -й линии определяется по соотношению:

$$\omega_j = \frac{h}{4\pi^2 I c} j = 2B'j.$$

Разность волновых чисел соседних линий во вращательном спектре $\Delta\omega_j = 2B'$, где B' – вращательная постоянная. По данным вращательных спектров можно рассчитать момент инерции двухатомных молекул (I) и равновесное межъядерное расстояние (r_e). Интенсивность линий с ростом волнового числа проходит через максимум.

Спектр гармонического осциллятора – гипотетический колебательный спектр поглощения двухатомной молекулы в приближении гармонического ос-

циллятора. Для гармонического осциллятора существует *правило отбора*, согласно которому энергетические переходы возможны только между соседними колебательными уровнями, поэтому в таком спектре должна быть одна яркая линия с *волновым числом*, равным *волновому числу собственных колебаний осциллятора*.

Спектр испускания (эмиссионный) – *электромагнитный спектр*, возникающий в результате испускания атомами или молекулами квантов света. Чаще наблюдаются атомные спектры испускания, которые имеют простую линейчатую структуру.

Спектр колебательно-вращательный (колебательный) – *спектр*, возникающий при возбуждении наряду с вращательным движением молекулы также и колебательного движения ядер. Каждая колебательная спектральная полоса имеет тонкую структуру, обусловленную возбуждением вращательного движения при каждом колебательном переходе. К колебательно-вращательным спектрам относятся, прежде всего, молекулярные *спектры поглощения*, лежащие в *инфракрасной области* (ИК-спектры, см. *спектр электромагнитный*). Поглощение квантов света с возбуждением колебательного движения возможно для молекул, имеющих постоянный *дипольный момент*.

Спектр комбинационного рассеяния (СКР) – *электромагнитный спектр*, возникающий в результате рассеяния веществом монохроматического излучения, если атомы в молекуле совершают колебания, вызывающие изменение ее *поляризуемости* по величине и направлению. СКР представляет совокупность *стоксовых* и *антистоксовых* линий, расположенных по шкале *волнового числа* симметрично относительно *рэлеевской линии*. В волновых числах линий в СКР комбинируются волновое число источника монохроматического излучения ($\omega_0, \tilde{\nu}_0$) с волновыми числами нормальных колебаний атомов в молекуле ($\omega_{ei}, \tilde{\nu}_{ei}$). Число стоксовых и антистоксовых линий должно совпадать и быть равным числу *нормальных колебаний* в молекуле с учетом *степени вырождения*.

Спектр поглощения (абсорбционный) – *электромагнитный спектр*, возникающий в результате поглощения атомами или молекулами квантов света. Чаще наблюдаются молекулярные спектры поглощения, которые проявляются на светлом фоне в виде набора темных полос, распадающихся на совокупность тесно расположенных спектральных линий.

Спектр электромагнитный – совокупность спектральных линий, являющихся результатом взаимодействия квантов света с атомами или молекулами вещества. Спектры возникают при переходе системы из одного стационарного *состояния* в другое. При этом микрочастицы поглощают или испускают кванты света, энергия которых определяется энергетическим *состоянием* молекулы или атома и равна разности энергий двух состояний системы: верхнего E' и нижнего E'' . Спектральные линии отличаются друг от друга *интенсивностью* и

расположением их по шкале электромагнитного спектра. Общая схема электромагнитного излучения приведена ниже:

	1	$3 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$\lambda, \text{ м}$
Радиочастотная область	Микроволновая область	Инфракрасная область	Видимая область	Ультрафиолетовая область	Область рентгеновского излучения	Область γ -излучения	
Вращательный спектр		Колебательно-вращательный спектр		Электронно-колебательно-вращательный спектр			

Спектр электронно-колебательно-вращательный (электронный) – молекулярный спектр, возникающий при переходе электрона с высшей занятой на низшую свободную молекулярную орбиталь. При электронном переходе изменяется также энергия вращательного и колебательного движения молекулы. Электронные спектры имеют и полярные, и неполярные молекулы. Переходы электронов возбуждаются квантами высокой энергии, и данные спектры лежат в видимой и ультрафиолетовой областях спектральной шкалы (см. спектр электромагнитный). Вид электронного спектра зависит от взаимного расположения потенциальных кривых основного и возбужденного электронных состояний молекулы. Например, электронный спектр поглощения галогенов имеет полосатую структуру, сливающуюся с участком сплошного поглощения в области коротких длин волн. Полосы в спектре появляются при поглощении квантов света, приводящих к переходу молекулы с данного колебательного уровня основного состояния на такой же или другой колебательный уровень возбужденного состояния. При поглощении кванта света с энергией, достаточной для диссоциации молекулы в возбужденном состоянии, возникает полоса с граничным волновым числом ($\omega_{\text{гр}}$). Область сплошного спектра отвечает поглощению квантов света с энергией, превышающей энергию диссоциации молекулы.

Спектроскопия – экспериментальная основа квантовой химии, метод исследования структуры молекул, энергетических состояний, химической связи, основанный на интерпретации данных молекулярных спектров.

Степень (кратность) вырождения колебаний – число вырожденных нормальных колебаний атомов в молекуле.

Стоксовы линии – линии в спектре комбинационного рассеяния, которые смещены относительно рэлеевской линии в «красную» область спектра, т.е. волновое число стоксовых линий ($\omega_{\text{si}}, \tilde{\nu}_{\text{si}}$) меньше волнового числа рэлеевской линии ($\omega_0, \tilde{\nu}_0$). В этом случае волновое число собственных колебаний атомов в молекуле можно рассчитать по соотношению $\omega_0 - \omega_{\text{si}} = \omega_{\text{ei}}$. Стоксовы линии возникают в результате неупругого рассеяния.

Тон основной – см. фундаментальная частота.

Условие частот Бора – см. *уравнение Планка*.

Фактор ангармоничности (x_e) – величина, которая характеризует отклонение колебаний молекулы от колебаний *гармонического осциллятора*.

Франка-Кондона принцип – электронный переход совершается так быстро, что за время перехода расстояние между ядрами и скорость их движения не успевают измениться. Поэтому энергия кванта электронного перехода может быть выше *энергии диссоциации*, но диссоциации молекулы может и не быть.

Частота граничная – см. *граничное волновое число*.

Частота кванта света (ν) – спектральная характеристика, измеряется в обратных секундах или в герцах ($1 \text{ с}^{-1} = 1 \text{ Гц}$).

Частота фундаментальная (основной тон) – первая полоса в *колебательном спектре поглощения* двухатомной молекулы. Основной тон возникает при переходе молекулы с нулевого ($v = 0$) на первый колебательный уровень ($v = 1$). Основной тон имеет частоту, близкую к частоте, предсказываемой теорией колебаний *гармонического осциллятора* (ω_{ei}), и характеризуется самой высокой интенсивностью.

Частота характеристическая – частоты полос в *колебательных спектрах поглощения* или *спектрах комбинационного рассеяния* многоатомных молекул, соответствующие определенным функциональным группам. При совершении характеристических колебаний сильным смещениям подвержена лишь небольшая часть атомных групп.

Число колебательных степеней свободы (f_k) – число *нормальных колебаний* атомов в молекуле. Определяется по формуле $f_k = 3n - 6$ для нелинейных и $f_k = 3n - 5$ для линейных молекул (n – число атомов в молекуле).

Энергия вращательного движения ($E_{вр}$) – энергия, которой обладают молекулы, совершающие только вращательное движение вокруг оси, проходящей через центр масс. Для двухатомных молекул в приближении *жесткого ротатора* на j -м вращательном уровне энергия определяется по формуле:

$$E_{вр} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) = B j(j+1) = B' h c j(j+1),$$

где I – *момент инерции молекулы*; и B' – *вращательные постоянные*.

Очевидно, что с увеличением *вращательного квантового числа* (j) энергия вращательных уровней и разница между ними ($\Delta E_{вр}$) возрастают.

Энергия колебательного движения ($E_{кол}$) – энергия, которая обусловлена, колебательным движением атомов в молекуле. Энергию, которой обладают двухатомные молекулы на v -м колебательном уровне, при условии, что они совершают только колебательное движение, можно рассчитать по уравнениям:

$$E_{кол} = h c \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \text{для гармонического осциллятора,}$$

$$E_{\text{кол}} = \hbar c \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar c \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 - \text{для ангармонического осциллятора,}$$

где ω_e – волновое число собственных колебаний молекулы; x_e – фактор ангармоничности.

Основное колебательное состояние молекулы не совпадает с минимумом потенциальной кривой, так как даже на нулевом колебательном уровне ($v = 0$) система имеет определенное значение колебательной энергии E_0 . Энергия уровней возрастает с ростом колебательного квантового числа. Разность энергий соседних уровней ($\Delta E_{\text{кол}}$) для гармонического осциллятора не изменяется, а для ангармонического осциллятора падает за счет возрастающего вклада слагаемого, учитывающего ангармоничность колебаний – $\omega_e x_e$.

Энергия диссоциации (D_0 , D_e) – энергия, которую необходимо затратить для разрыва химической связи молекулы с образованием атомов.

D_e – энергия химической связи, энергия диссоциации, отсчитанная от минимума потенциальной кривой и численно равная энергии колебательного движения на уровне с максимальным колебательным квантовым числом (E_{max}). Для двухатомной молекулы:

$$D_e = E_{\text{max}} = \frac{\hbar c \omega_e}{4x_e} = \frac{\hbar c \omega_e^2}{4\omega_e x_e},$$

где ω_e – волновое число собственных колебаний молекулы; x_e – фактор ангармоничности.

D_0 – реальная энергия диссоциации отсчитывается от энергии нулевого колебательного уровня (E_0) до E_{max} . Для двухатомной молекулы величина D_0 может быть рассчитана на основании данных колебательных спектров по уравнениям:

$$D_0 = E_{\text{max}} - E_0 = \frac{\hbar c \omega_e}{4x_e} (1 - x_e)^2 = \frac{\hbar c \omega_e^2}{4\omega_e x_e} (1 - x_e)^2; \quad D_0 = \hbar c \omega_{0 \rightarrow v_{\text{max}}},$$

где $\omega_{0 \rightarrow v_{\text{max}}}$ – волновое число, отвечающее границе между полосатым участком и областью сплошного поглощения в колебательном спектре.

D_0 также может быть определена с помощью электронных спектров по формуле: $D_0 = \hbar c \omega_{\text{гр}} - E_{\text{возб}}$, где $\omega_{\text{гр}}$ – граничное волновое число; $E_{\text{возб}}$ – энергия возбуждения атома, которая известна из атомных спектров.

Энергия химической связи (D_e) – см. энергия диссоциации двухатомной молекулы.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Статистическая термодинамика – позволяет непосредственно из свойств молекул, полученных с помощью спектроскопических исследований, найти абсолютные значения термодинамических свойств веществ и термодинамическое равновесие. Статистическая термодинамика дает возможность найти статистическое толкование таких термодинамических величин, как температура, энтропия и пр.

Макросостояние – состояние, например, 1 моль идеального газа при заданных условиях (объем и температура). С микроскопической точки зрения этим условиям может удовлетворять огромное число *микросостояний*, поэтому для решения задачи необходимо применять теорию вероятностей, т.е. метод должен быть статистическим.

Микросостояние системы – изображается точкой в 2l-мерном Евклидовом пространстве. Данная точка называется *фазовой точкой*.

Фазовое пространство – пространство, в котором находится *фазовая точка* (см. *микросостояние системы*).

Фазовая траектория – линия, которую фазовая точка будет описывать в фазовом пространстве с течением времени из-за изменения состояния системы.

Степень вырождения – число состояний с одинаковой энергией, но разными волновыми функциями.

Квантовые статистики – статистика **Ферми–Дирака** – антисимметричная статистика; статистика **Бозе–Эйнштейна** – симметричная статистика; полная квантовая статистика – **квантовая статистика Больцмана**.

Термодинамические функции идеального газа – получены с использованием квантовой статистики:

Приведенные значения энергии Гиббса

Газ, состоящий из молекул	$\Phi^{\circ}_{\text{пост}}(T),$ Дж/(моль·К)	$\Phi^{\circ}_{\text{вр}}(T),$ Дж/(моль·К)	$\Phi^{\circ}_{\text{кол}}(T),$ Дж/(моль·К)	$\Phi^{\circ}_{\text{эл}}(T),$ Дж/(моль·К)
одноатомных	$47,865 \lg T + 28,719M - 30,476$	–	–	$19,146 \lg \rho_0^*$
двухатомных или линейных многоатомных	$47,865 \lg T + 28,719M - 30,476$	$19,146 \lg T + 19,146 \lg(I \cdot 10^{39}) - 19,146 \lg \sigma - 11,581$	$\sum_{i=1}^{3n-5} \Phi_i(\nu_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$
многоатомных нелинейных	$47,865 \lg T + 28,719M - 30,476$	$28,72 \lg T + 9,57 \lg(I_A I_B I_C \cdot 10^{117}) - 19,146 \lg \sigma - 12,615$	$\sum_{i=1}^{3n-6} \Phi_i(\nu_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$

Абсолютные значения энтропии

Газ, состоящий из молекул	$S^{\circ}_{\text{пост}}(T)$, Дж/(моль·К)	$S^{\circ}_{\text{вр}}(T)$, Дж/(моль·К)	$S^{\circ}_{\text{кол}}(T)$, Дж/(моль·К)	$S^{\circ}_{\text{эл}}(T)$, Дж/(моль·К)
одноатомных	$47,865 \lg T + 28,719M - 9,686$	–	–	$19,146 \lg \rho_0^*$
двухатомных или линейных многоатомных	$47,865 \lg T + 28,719M - 9,686$	$19,146 \lg T + 19,146 \lg(I \cdot 10^{39}) - 19,146 \lg \sigma - 3,268$	$\sum_{i=1}^{3n-5} S_i(\nu_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$
многоатомных нелинейных	$47,865 \lg T + 28,719M - 9,686$	$28,719 \lg T + 9,573 \lg(I_A I_B I_C \cdot 10^{117}) - 19,146 \lg \sigma - 0,143$	$\sum_{i=1}^{3n-6} S_i(\nu_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$

* – рабочие формулы для приведенных термодинамических функций относятся к идеальному газу и стандартным условиям ($f = P^{\circ} = 1.013 \cdot 10^5$ Па = 1 атм) в предположении жесткого вращения и гармонических колебаний.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Даниэльс ,Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Алберти. – М. : Высш. шк., 1967. – 779 с.
2. Даниэльс, Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Алберти. – М. : Мир, 1978. – 645 с.
3. Киреев, В.А. Курс физической химии / В.А. Киреев. – М. : Химия, 1973. – 776 с.
4. Курс физической химии. Под ред. Я.И. Герасимова. М. : Госхимиздат, 1964-1966. Т.1, 2. – 1280 с.
5. Эткинс, П. Физическая химия / П. Эткинс. – М. : Мир, 1980. Т.1. – 582 с., Т.2. – 584 с.
6. Эткинс, П. Физическая химия // П. Эткинс, Дж. де Паули. – М. : Мир, 2007. Т.1. – 494 с., Т.2. – 584 с.
7. Краснов, К.С. Физическая химия / К.С. Краснов. – М. : Высш. шк., 1995. Кн.1, 2. – 831 с.
8. Основы физической химии. Теория и задачи: Учеб. пособие для вузов / Еремин В.Н., Карпов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Е.И., Лунин В.В. М. : Экзамен, 2005. – 480 с.
9. Вишняков, А.В. Физическая химия / А.В. Вишняков, Н.Ф. Кизим. – М. : Химия, 2012. – 840с.
10. Карапетьянц, М.Х. Химическая термодинамика / М.Х.Карапетьянц. – М. : Либроком, 2012. – 583с.
11. Пригожин, И. Химическая термодинамика. Chemical Thermodynamics / пер. с англ. В. А. Михайлова. – 2-е изд. – М. : БИНОМ. Лаб. знаний, 2013. – 533 с.
12. Уманский, С. Я. Теория элементарных химических реакций: [монография]. – Долгопрудный: Интеллект, 2009. – 408 с.

13. Буданов, В. В. Химическая термодинамика: учеб. пособие для вузов по направлению "Хим. технология и биотехнология" и хим.-технол. направлениям подготовки дипломир. специалистов / под ред. О. И. Койфмана. – Изд. 2-е, испр. – СПб. ; М. ; Краснодар : Лань, 2016. – 318 с.
14. Буданов, В. В. Химическая кинетика: учеб. пособие для вузов по направлениям подготовки "Хим. технология", "Биотехнология", "Энерго- и ресурсосберегающие процессы в хим. технологии, нефтехимии и биотехнологии". – СПб. [и др.] : Лань, 2014. – 284 с.
15. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов: [монография] / Иван. гос. хим.-технол. ун-т ; под ред. О. И. Койфмана. – М. : [КРАСАНД], 2016. – 525 с.
16. Буданов, В. В. Химическая кинетика: учеб. пособие / М-во образования и науки Рос. Федер, Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново : ИГХТУ, 2011. – 177 с.
17. http://edu.isuct.ru/pluginfile.php/25068/mod_data/content/2336/kfh24112011.pdf
18. Лефедова, О.В. Химическая термодинамика: учебно-методическое пособие для аспирантов / О.В. Лефедова, Ю.Е. Романенко; ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – 82 с.
<http://edu.isuct.ru/mod/data/view.php?d=117&rid=773>
19. Молекулярная спектроскопия: учеб.-метод. пособие для аспирантов / О.В. Лефедова, С.А. Шлыков; Иван. гос. хим.-технол. ун-т – Иваново, 2016. – 95 с. <http://edu.isuct.ru/mod/data/view.php?d=117&rid=772>
20. Химическая кинетика и катализ: учеб. пособие / О.В. Лефедова, Н.Ю. Шаронов, Ю.Е. Романенко; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – 167 с. <http://edu.isuct.ru/mod/data/view.php?d=117&rid=774>



21. Статистическая термодинамика: Учебно-методическое пособие для аспирантов / О.В. Лефедова; ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2016. - 72 с.
<http://edu.isuct.ru/mod/data/view.php?d=117&rid=740>