

I. Химическая термодинамика

Билет №1. Основные понятия термодинамики. Классификация термодинамических систем, параметров, состояний, функций, процессов. Функции состояния и функции перехода.

Термодинамика - наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию.

Объект изучения термодинамики - термодинамическая система. Это часть пространства, выделенная для рассмотрения с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности. Система обязательно должна содержать большое число молекул.

Все, что не входит в систему - окружающая среда.

Системы:

- Открытые - существует обмен энергией и веществом с окружающей средой
- Закрытые - существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом.
- Адиабатически изолированные - исключен обмен теплотой между системой и окружающей средой
- Изолированные - нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом.

Системы:

- Гомогенные - резких изменений физических и химических свойств при переходе из одних областей системы в другие нет.
- Гетерогенные - состоит из двух и более гомогенных систем.

Состояние системы

Совокупность различных ее свойств, позволяющая однозначно ее характеризовать.

Систему характеризуют термодинамические переменные. В данных условиях заданные переменные - термодинамические параметры.

Термодинамические параметры.

- Внешние - определяются свойствами и координатами тел в окружающей среде. Зависит от контактов среды с окружением. Например, напряженность электрического поля E .
- Внутренние - зависят только от свойств самой системы: плотность ρ , внутренняя энергия U .
- Экстенсивные - прямо пропорциональны массе или числу частиц системы. Объем V , энергия U , энтропия S , теплоемкость C .
- Интенсивные - не зависят от количества в-ва, являются аналогами сил: температура T , давление P , плотность ρ . Отношение двух экстенсивных переменных является интенсивным параметром, поэтому удельные значения экстенсивных параметров являются интенсивными.

Для характеристики систем достаточно, чтобы среди параметров состояния был хотя бы один экстенсивный.

- Обобщенные силы - характеризуют состояние равновесия. Интенсивные параметры. Давление, хим. потенциал и пр.
- Обобщенные координаты - изменяются под действием обобщенных сил. Экстенсивные. Объем, заряд, кол-во в-ва и пр.

Состояния системы

характеризуются интенсивными свойствами.

- Равновесное - все характеристики системы постоянны, нет потоков в-ва и энергии.
 - устойчивое (стабильное) состояние - бесконечно малое воздействие вызывает бесконечно малое изменение, при устранении этого воздействия система возвращается в исходное состояние.
 - Метастабильное - конечное воздействие вызывает конечное изменение состояния. Не исчезает после устранения воздействия.
 - Неравновесное состояние - бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния.
 - Стационарное - независимые переменные постоянны, но имеются потоки.
- Процесс - изменение состояния

Периодические процессы характеризуются не скоростью, а величиной изменений.

Процессы:

- Самопроизвольные - не требуют энергии
- Несамопроизвольные - требуют энергии
- Обратимые - переход из одного состояния в другое и обратно происходит через те же стадии, и после возвращения в исходное состояние изменений не совершается в окруж. среде.
- Равновесные - под действием бесконечно малой разности обобщенных сил
- Необратимые (неравновесные) - в результате процесса вернуть систему в исходное состояние нельзя.
- Изотермический $T = \text{const}$
- Изобарный $p = \text{const}$
- Изохорный $V = \text{const}$
- Адиабатический $Q = 0; \delta Q = 0$.

Периодические функции

- Ф-ция состояния - зависит только от состояния системы, и не зависит от пути, которым это состояние получено.
- Ф-ция перехода (теплота Q , работа W) - зависит от пути, по которому идет изменение системы.

Функции состояния

Энергия U , энтальпия H , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G , энтропия S , объем V , давление, температура T .

- Бесконечно малое изменение функции является полным дифференциалом dF .
- Изменение функции из состояния 1 в состояние 2 определяется только этими состояниями:

$$\int_1^2 dF = F_2 - F_1$$

- В результате любого циклического процесса функция состояния не изменяется: $\oint dF = 0$.

Винет 12 Уравнение состояния для идеальных и реальных газов. Уравнение состояния в виртуальной форме.

Идеальный газ - предельное состояние реальных газов при бесконечно малом давлении. В идеальном газе отсутствуют взаимодействия между молекулами, и размеры молекул пренебрежимо малы.

Идеальный газ описывается уравнением состояния уравнением Менделеева-Клапейрона.

$$pV = \nu RT$$

Уравнения состояния:

При равновесии внутренние переменные термодинамической системы являются функциями внешних и температуры. Поэтому существуют уравнения состояния, связывающие внутренние переменные с внешними и температурой (или внутренней энергией).

Общий вид уравнения состояния:

$$F(a, b, T) = 0; \quad Q = Q(a, b, T)$$

где a - совокупность внутренних параметров,
 b - совокупность внешних параметров
 T - температура.

- Термическое ур-е $p = p(V, n, T)$
 p - внутр. параметр, V - внешний параметр
- Каноническое ур-е $U = U(V, n, T)$
 U - внутр.; V - внешний.

Для закрытой системы существует 2 уравнения состояния, для открытой из K компонентов - $K+1$. Вообще количество независимых уравнений состояния равно числу независимых переменных, достаточных для термодинамического описания системы (на 1 больше числа внешних переменных).

В случае смеси идеальных газов используется закон Дальтона:

$$p = \frac{RT}{V} (n_1 + n_2 + \dots), \quad \text{где } n_i - \text{число молей каждого газа смеси.}$$

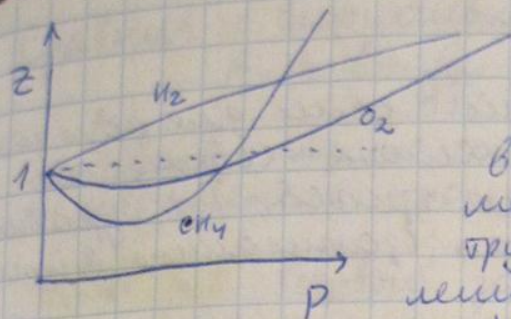
Реальные газы имеют отклонения от идеальности, которые можно характеризовать с помощью следующих величин:

• фактор сжимаемости

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_{m \text{ реал}}}{V_{m \text{ идеал}}}$$

Для идеального газа $Z = 1$.

V_m - мольный объем



Зависимость фактора сжимаемости от давления. z может быть > 1 , и < 1 . Но при высоких p для всех газов $z > 1$ (преобладали силы межмолекулярного отталкивания, трудность сжать, а при низких давлениях у некоторых $z < 1$ (преобл. меж-

молекулярного притяг.)

При $p \rightarrow 0$ $z \rightarrow 1$.

• Мольный объем V_m (из г. 1) = 22,414 л

Основные причины отклонения свойств реальных газов от идеальных - взаимное притяжение молекул и наличие у них объема.

Учет этих отклонений

1. Ур-е Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, \text{ или } p \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{b}{RT} \right) = \frac{V_m}{RT} - \frac{a}{RT V_m}$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

Вводится дополнительное поправки на неидеальность: $\frac{a}{V_m^2}$ - учет притяжения молекул, b - собственный

объем и взаимное отталкивание на малых расстояниях.

$\frac{a p_c^2}{V_c^2}$ - некоторое "внутреннее давление" P :

$1/V_c^2$ - сила вз-я между молекулами;

a - эмпирическая постоянная, учитывающая природу межмолекулярных сил.

Это ур-е можно использовать и для жидкостей.

Ур-е не является универсальным, т.к. содержит индивидуальные для каждого газа постоянные. Но, введя безразмерные переменные $\bar{p} = p/p_c$; $\bar{V} = V/V_c$; $\bar{T} = T/T_c$, где p_c , V_c и T_c - критические параметры,

можно получить приведенное ур-е состояния, не содержащее в явном виде индивидуальных констант.

Критические параметры - при которых изотермы реального газа имеют точку перегиба, т.е.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Закон соответственных состояний: если для двух тел значения двух приведенных переменных совпадают, то третья совпадает и значения третьей. Т.е. уравнения для них будут совпадать (записанные в приведенных переменных).

Ур-е Дитерихи: $p(V-b) \cdot e^{-\frac{a}{RT}}$

Ур-е Бертье: $\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V-b) = RT$ для области малых давлений

Вирiales уравнение - бесконечный ряд по степеням обратного объема:

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

или давление:

$$p = \frac{RT}{V_m} (1 + B_2 p + B_3 p^2 + \dots)$$

B_2, B_3 - вириальные коэффициенты.

Зависят от T и природы газа. Но суть - поправки на неидеальность.

B_2 - парные, B_3 - тройные и др.

$$B_2 \gg B_3 \gg B_4 \dots$$

При низких T $B_2 < 0$; с ростом T его значение увеличивается и проходит через 0, достигает максимума и потом медленно убывает.

Температура, при которой $B_2 = 0$ - температура Бойля

При этой T $z = 1$ при любом p .

Обычно используют только 2-ой вириальный коэффициент:

$$pV = RT \left(1 + \frac{B_2(T)}{V}\right)$$

Для газа Ван-дер-Ваальса $B = b - \frac{a}{RT}$.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \times \frac{V}{RT}$$

$$\frac{pV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV}; \quad \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{b}{V-b} - \frac{a}{RTV}; \quad \text{но при невысоких } p \quad b \ll V,$$

поэтому $\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{b}{V} - \frac{a}{RTV} = 1 + \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT}\right)$.

Сравнив с виртуальным ур-ем, получаем:

$$B_2 = b - \frac{Q}{RT}; \quad \text{отсюда } T_{\text{Бойля}} = \frac{Q}{bR}$$

при $T_{\text{Бойля}}$ газ не становится идеальным, константы a и b сохраняются, просто они друг друга точно компенсируют.

Билет №3. Первый закон термодинамики, его формулировки и аналитические выражения. Взаимное преобразование Теплоты и работы для различных процессов

Внутренняя энергия U - общий запас энергии системы. Работа A и теплота Q - две возможные формы передачи энергии от одной системы к другой.

Работа - обусловлена взаимодействием системы с внешней средой, в результате преодолевается внешние силы. Работа - макроскопическая форма передачи энергии.

Теплота - форма передачи энергии путем теплообмена (столкновения молекул соприкасающихся тел). Микроскопическая, хаотическая форма передачи энергии. Направление передачи теплоты определяется температурой.

И работа, и теплота не являются свойствами системы.

Нулевой закон термодинамики:

Температура - обобщающая сила во всех явлениях теплообмена. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, теплотой не обмениваются и имеют равную температуру. Если система A находится в равновесии с системой B , а B - с C , то A будет в равновесии с C .

Определение температуры:

$$T = \frac{1}{nR} \lim_{p \rightarrow 0} pV$$

Первый закон термодинамики

Существует форма соед-я термодинамической системы - энергия U . Энергия замкнутой системы постоянна. В закрытой системе энергия изменяется за счет:

- Совершения работы A над средой (или средой над системой)

- Обмена теплотой Q с окружающей средой.

В любом процессе в закрытой системе приращение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ равно количеству сообщаемой системе теплоты Q минус количество работы A ,

совершаемой системой

$$\Delta U = Q - A \text{ (интегральная форма)}$$

ΔU - форма соот-я, Q и A - формы перепада

$$dU = \delta Q - \delta A \text{ (дифференциальная форма)}$$

Если работа совершается самой системой, то

$$\Delta U = Q - A$$

Если работа совершается над системой, то

$$\Delta U = Q + A$$

Здесь A - любой вид работы, величина ее определяется суммой произведений действующих на систему сил на соответствующие пути

Обычно рассматривается работа расширения:

$$\delta A = p dV$$

Тогда

$$dU = \delta Q - p dV; \quad \Delta U = Q - \int p dV$$

Другие виды работ:

$$\delta A = \varphi dq \text{ - работа переноса заряда}$$

$$\delta A = \sigma d\Omega \text{ - работа изменения площади поверхности}$$

и т.д.

т.е.

$$dU = \delta Q - p dV - \delta A', \text{ где } A' \text{ - все виды работ, не связанные с изменением объема (поверхностная работа)}$$

На основе 1-го начала невозможно выразить δQ через параметры системы

Для открытых систем:

происходит обмен в-вом и энергией. Поскольку ΔU зависит от массы системы, то

$$\Delta U = Q - A + E_m, \text{ где } E_m \text{ - энергия, связанная с изменением массы системы}$$

$$\text{или } dU = \delta Q - \delta A + \sum \mu_i dN_i, \text{ или } \Delta U = Q - A + E_m + E^*$$

$\sum \mu_i dN_i$ - процесс обмена в-вом между системами и окружением

μ - хим. потенциал, E^* - энергия, получаемая системой из-за теплообмена и работ (напв, излучение и пр.)

Различные процессы

1) Изотермическое расширение идеальной газ

$$\text{идеальной газ: } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0; \quad (pV)_T = \text{const}$$

т.е. работа совершается только за счет подведенной теплоты

$$A = Q = \int_1^2 p dv = nRT \int_1^2 \frac{dv}{v} = nRT \ln \frac{v_2}{v_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

2) Изотермическое равновесное расширение реального газа

Выражаем через v в уравнении, подставим в

$$A = \int_1^2 p dv \text{ и интегрируем.}$$

Здесь $\Delta U_T \neq 0$ и $Q \neq A$.

3) Циклический процесс

$$V = \text{const}, \quad dv = 0$$

т.е. $\int_1^2 p dv = 0$; $\Delta U_V = Q_V$, т.е. вся теплота, подведенная и снятая, идет на увеличение U .

Работы здесь быть не может.

4) Циклический процесс

$$p = \text{const}$$

$$\Delta U_p = Q_p - p \int_1^2 dv = Q_p - p(v_2 - v_1)$$

$$Q_p = \Delta U_p + p(v_2 - v_1)$$

Часть теплоты, подведенной и снятой, идет на увеличение U , а часть — на работу расширения.

Если ввести функцию $H = U + pV$ (энтальпия), то

$$Q_p = \Delta H_p$$

5) Адиабатический процесс

$$\delta Q = 0$$

$$-dU = \delta A; \quad \Delta U = - \int_1^2 p dv$$

в случае идеального газа

$$\text{удобно взять } R = C_p - C_v;$$

$$\gamma = C_p / C_v. \quad pV^\gamma = \text{const}$$

Работа производится только за счет внутр. энергии.

Блиц №4. Энтальпия как функция состояния.
Связь энтальпии со внутренней энергией

Рассмотрим циклический процесс ($p = \text{const}$).

$$\Delta U_c = Q_c - p \int_1^2 dv = Q_c - p(v_2 - v_1); \quad \text{или}$$

$$Q_p = \Delta U_p + P(V_2 - V_1);$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Введем ф-ию $H = U + pV$ (Энтальпия), тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H_p$$

Поскольку U и pV - ф-ии состояния, то H - тоже ф-ия состояния, т.е. для любого процесса

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P,$$

ΔH не зависит от пути проведения процесса.

При $p = \text{const}$ $\Delta H_p = \Delta U_p + P\Delta V;$

При $V = \text{const}$ $\Delta H_v = \Delta U_v + V\Delta P.$

В циклическом процессе $\Delta H = 0$, как и для любой ф-ии состояния ($\Delta U = 0$; $\Delta(pV) = 0$, их алгебраическая комбинация тоже равна 0).

Для химических реакций

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

($T = \text{const}$, система закрытая, газообразные в-ва являются идеальными газами, т.е. $\Delta(pV) = \Delta n RT$).

Δn - изменение числа моль газообразных продуктов

Если все участники р-ии - конденсированной фазы, то различия между ΔU и ΔH незначительны.

Билет №5. Теплоемкость. Взаимосвязь C_p и C_v .
Зависимость теплоемкости от температуры.

Теплоемкость - отношение количества полученной системой теплоты к наблюдению при этом изменению температуры (при отсутствии хим. р-ий, механической работе $A' = 0$).

На 1 г в-ва - удельная, на 1 моль - молярная.

Средняя теплоемкость: $\bar{c} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$

Истинная теплоемкость: $c = \frac{\delta Q}{dT}$ (бесконечно малое изменение температуры).

Связь между средней и истинной теплоемкостью:

$$c = \frac{\delta Q}{dT}; \quad \delta Q = c dT; \quad Q_1 = \int_{T_1}^{T_2} c dT;$$

$$\bar{c} = \frac{Q_1}{T_2 - T_1}; \quad \bar{c} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c dT$$

Температура зависит от пути процесса и не является свойст-вом сост-я.

В зависимости от условий, при которых происходит нагревание:

C_v - при постоянном объеме. Теплота идет на увеличение du

C_p - при постоянном давлении. Теплота идет на увеличение du и на работу расширения, т.е. $du + p dV$.

При $p = \text{const}$ $du = \delta Q - p dV$ (из 1-го начала).

$$c = \frac{\delta Q}{dT}; \quad \text{т.е. } C_p = \frac{du + p dV}{dT} = \frac{dH}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, x}$$

x - постоянство всех остальных координат сост-я ($A' = 0$)

При $V = \text{const}$ $du = \delta Q$ (из 1-го начала), т.е.

$$c_v = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{du}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{V, x}$$

Пусть у нас идеальный газ. Проинтегрируем энтальпию по температуре:

$$H = u + pV;$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{pV}{dT}; \quad \text{но } pV = \delta RT, \text{ т.е.}$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{du}{dT} + \delta R.$$

$$\text{но } \frac{dH}{dT} = C_p, \text{ а } \frac{du}{dT} = c_v, \text{ т.е. } C_p = c_v + \delta R.$$

Для 1 моля $C_p - c_v = R$.

Если газ не идеальный, соотношение между C_p и c_v выводится так.

1-е начало: $du = \delta Q - p dV$,

отсюда $\delta Q = du + p dV$ (если газ не совершает

полезную работу и не претерпевает фазовые превращения).

Сначала рассмотрим случай, когда $p = \text{const}$.

Но в-во по-прежнему дифференциально

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{V, x} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_{T, x} dV.$$

подставив это в запись 1-го начала, получим:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV - p dV;$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - p \right] dV.$$

Разделим это на dT при $p = \text{const}$.

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - p \right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

но $\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = C_p$; а $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v$, отсюда

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - p \right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_p.$$

Теперь рассмотрим случай при $V = \text{const}$.

т.к. $dH = dU + p dV + V dp$,

то $dU = dH - p dV - V dp$.

Подставив это в те начало, имеем:

$$\delta Q = dH - V dp.$$

но с помощью дифференциала

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp.$$

подставив это в предыдущее выражение и вынес dp за квадратное скобки, имеем:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] dp;$$

и разделив это на dT при $V = \text{const}$ -

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V;$$

$$C_v - C_p = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Если взять идеальный газ, для которого $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ и

$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 0$, и подставить в это выражение производные $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, то получим

$$C_v - C_p = -R; \quad C_p - C_v = R.$$

К вопросу о зависимости теплоемкости от температуры.

• При $T \rightarrow \infty$ $\lim C_V = 3R$

• При $T \rightarrow 0$ $C_V = aT^3$

• Для элементарных структур $C_V = bT^2$;
• Для молекулярных структур $C_V = kT$ } вблизи 0°K.

• Интерполяционные формулы:

$$C_p = a + bT$$

$$C_p = a + bT + cT^{-2};$$

$$C_p = a + bT + cT \ln T$$

• Правило Дюлонга-Пти: Теплоемкость C_V твердых в-в приблизительно равна сумме атомных теплоемкостей; они равны $25 \frac{J}{mol \cdot K}$ $\approx 3R$. Исключение: легкие элементы.

• Правило Наймана-Копфа: Теплоемкость C_p сложного в-ва равна сумме теплоемкостей образующих ее простейших

• Для органических соединений
 $C_p = a + bT$; $b/a = 0,0022$.

Для жидкостей и твердых веществ $c_p = c_v$

Теплоемкость зависит от температуры.

Средняя кинетическая энергия идеального газа.

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} k_B T, \text{ где } k_B - \text{константа Больцмана}$$

Для идеального одноатомного газа внутренняя энергия определяется кинетической энергией его молекул и равна для 1 моля

$$U - U_0 = \frac{3}{2} RT \quad (U_0 \leftarrow \text{при } T=0)$$

Отсюда $c_v = \frac{3}{2} R$; и $c_p = \frac{5}{2} R$ ($\frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R$, если разделить на dT при $V=0$, $A_{cp} = A - c_v$)

У таких газов 3 поступательные степени свободы, на каждую из которых приходится $\frac{1}{2} RT$ энергии на моль. Многоатомные газы: + вращательные и колебательные степени свободы, всего $3N$, где N - число атомов в молекуле. 3 поступательные, 2 или 3 вращательные (линейные и нелинейные молекулы), остальные - колебательные. Вклад колебательных степеней зависит от температуры.

Поэтому теплоемкость зависит от T .

Эта зависимость выражается степенными полиномами:

$$c_p = a + bT + dT^2 + \frac{d'}{T^2} + eT^3 + \dots$$

Зависимость Дебая для кристаллов при низких T :

$$c_p \approx c_v = eT^3$$

e - некая константа.

Закон Дюлонга - Пти:

$$c_p \cdot A_r = 6,4 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

A_r - атомная или молекулярная масса

град - градус Кельвина.

Вывод №6. Тепловые эффекты химических реакций при постоянном давлении и объеме.

При химических реакциях происходит изменение внутренней энергии системы. При этом происходит поглощение / выделение теплоты и совершение работ. Работа мала, ею можно пренебречь. Теплоты-

высочай.

Тепловой эффект - теплота, выделяемая или поглощаемая в результате р-ции, протекающей при следующих условиях:

1) $p = \text{const}$ или $V = \text{const}$

2) не совершается никакой работы, кроме работы расширения: $A' = 0$

3) Температура исходных в-в и продуктов одинакова.

при $p = \text{const}$ $Q = \Delta H$, при $V = \text{const}$ $Q = \Delta U$.

Теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду:

для эндотермической р-ции $\Delta_r H < 0$ и $\Delta_r U < 0$,

для экзотермической $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r U > 0$.

Поскольку $H = U + pV$, то

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

Если р-ция протекает в растворе или в твердой фазе, где изменение объема незначительно, то

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) \approx \Delta_r U$$

Если в р-ции участвуют идеальные газы, то

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) = \Delta_r U + \Delta \nu RT$$

$\Delta \nu$ - изменение числа молей газов в р-ции.

Тепловые эффекты р-ции зависят от температуры и в меньшей степени - от давления. Энтальпия реакции между идеальными газами от давления не зависит.

Формула 17. Закон Гессе и его следствие. Стандартные состояния. Энтальпия и теплота образования.

Закон Гессе:

Тепловой эффект химической реакции определяется только природой и составом исходных в-в и продуктов, но не зависит от промежуточных химических р-ций, т.е. от способа перехода от исходного состояния к конечному.

Поскольку тепловые эффекты р-ции зависят от T и p , необходимо, чтобы все они относились к одним и тем же условиям, т.е. вводятся стандартные состояния в. в.

• для индивидуальных кристаллических и жидких в-в - наиболее устойчивая модификация при заданной температуре и давлении (атм).

• для индивидуальных газов - гипотетическое состояние, возникающее при изотермическом расширении газа до бесконечно малого давления с поправкой на обычно поправкой на неидеальность при среднем давлении преобразования.

Энтальпия реакции между в-вами, находящимися в станд. сост-ях при температуре T - стандартная энтальпия r -ии $\Delta_r H^\circ$.

Если есть некая р-ия, и U_i - молярные внутренние энергии каждого из исходных в-в, а U_j - молярные внутренние энергии каждого из продуктов р-ии, и ν_i и ν_j - стехиометрические коэффициенты, то

$$Q_v = \Delta U = U_{\text{прод.}} - U_{\text{исх.}} = \sum_j \nu_j U_j - \sum_i \nu_i U_i$$

(общий вид закона Гесса).

Аналогично

$$Q_p = \Delta H = H_{\text{прод.}} - H_{\text{исх.}} = \sum_j \nu_j H_j - \sum_i \nu_i H_i$$

Абсолютные значения U и H участвующих р-ии неизвестны, но мы можем взять некий уровень отсчета теплотового эффекта, одинаковый для продуктов и исходных в-в. Для этого используются теплоты (энтальпии) образования - тепловые эффекты р-ии образования 1 моля данного в-ва из соответствующих количеств простых в-в при выбранных условиях.

Стандартная энтальпия образования - изобарный тепловой эффект р-ии образования 1 моля данного соединения из простых в-в в станд. сост-ях. Энтальпия образ-я простых в-в в станд. сост-и равна 0 при любой T . Стандартная энтальпия образ-я H° в растворе равна 0.

Стандартная энтальпия сгорания - изобарный тепловой эффект р-ии окисления 1 моля в-ва газообразным O_2 при $p(O_2) = 1 \text{ бар}$. Отвечает окислению до CO_2, H_2O, SO_2 и пр. Для остальных в-в указывают образующиеся продукты.

Следствие из закона Гесса

① Стандартная энтальпия хим. р-н

$$\sum \nu_i A_i = \sum \nu_j B_j$$

равно разности стандартных энтальпий образования продуктов р-н и реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H_T^\circ(B_j) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_T^\circ(A_i)$$

② Стандартная энтальпия хим. р-н

$$\sum \nu_i A_i = \sum \nu_j B_j$$

равно разности стандартных энтальпий сгорания реагентов и продуктов р-н (с учетом стехиометрических коэф.).

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_c H_T^\circ(A_i) - \sum_j \nu_j \Delta_c H_T^\circ(B_j)$$

Закон Гесса - частный случай 1-го начала термодинамики, соответственно теплота образования - все то же самое для циклических процессов

Билет №8. Зависимость теплового эффекта р-н от температуры. Ур-е Кирхгофа в интегральной и дифференциальной форме.

Для некоторой р-н

$$Q_v = \Delta U = U_{\text{прод}} - U_{\text{исх}} = \sum_j \nu_j U_j - \sum_i \nu_i U_i; \quad U \text{ и } H - \text{в расчете на 1 моль.}$$

$$Q_p = \Delta H = H_{\text{прод}} - H_{\text{исх}} = \sum_j \nu_j H_j - \sum_i \nu_i H_i$$

Зависимость Q_p или Q_v от T определяется зависимостью U и H от T .

$$\Delta H = \int C_p dT; \quad \Delta U = \int C_v dT$$

Т.к. C_p и $C_v > 0$, то при $T \uparrow \Delta H \uparrow$ и $\Delta U \uparrow$.

Продифференцируем первое два ур-я по температуре.

$$\frac{dQ_p}{dT} = \left| \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right|_p = \sum_j \nu_j \left(\frac{\partial H_j}{\partial T} \right)_p - \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p =$$

$$= \sum_j \delta_j C_{p,j} - \sum_i \delta_i C_{p,i}$$

или $\left| \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right|_p = \Delta C_p$, ΔC_p - разность теплоемкостей продуктов и исходн. в-в.

Аналогично $\frac{dQ_v}{dT} = \left| \frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} \right|_v = \Delta C_v$

Это формулы Кирхгофа в дифференциальной форме. Если проинтегрировать, то

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Если $C_p = \text{const}$, то $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$.

ΔH_{T_2} - линейная зависимость от T

При $\Delta C_p = 0$ ΔH не зависит от T .

Если $\Delta C_p = f(T)$, то кривые зависимости ΔH от T не линейны, и даже могут иметь экстремумы.

Если в рассматриваемом температурном интервале происходит фазовое превращение хотя бы одного участника р-ии, то необходимо учитывать теплоту фазового превращения и изменение $C_p(T)$:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{ф.п.}} \Delta C_p dT + \Delta H_{ф.п.} + \int_{T_{ф.п.}}^{T_2} \Delta C_p dT$$

С помощью формул Кирхгофа можно оценивать теплоты испарения и сгорания твердотельности в зависимости от T , при условии, что давление над каждым компонентом при T_2 равно давлению при T_1 . В реальности это не так, так что это только приближенная оценка но все же:

$$\left[\frac{\partial(\Delta_r H)}{\partial T} \right]_p = \Delta C_p = C_p(\Pi) - C_p(\text{т}).$$

Билет № 9. Энтропия как функция состояния и критерий самопроизвольности процесса. Статистическая интерпретация энтропии.

Первый закон термодинамики не позволяет предсказать самопроизвольность процесса. Ведь если бы самым выгодным состоянием было бы состояние с наименьшей энергией, то все в-ва сте-

имели бы к этому состоянию, а это противоречит I закону, утверждающему, что общая энергия остается постоянной. Значит, энергия просто перераспределяется между участниками процесса и в итоге по состоянию, которое способствует наибольшему рассеянию, разупорядочиванию энергии.

Разупорядочивание системы наблюдается при нагревании (возрастает тепловое движение молекул). Значит, здесь роль играет температура.

Представим δQ , как работу, в виде произведения обобщенной силы на обобщенную координату. Обобщенной силой здесь будет температура, при изменении которой осуществляется работа δQ на разупорядочивание системы. Тогда, обобщенной координатой будет некоторое до-ие состояние, показывающее, как изменится распределение энергии при переходе из одного состояния в другое. Это S -Энтропия.

$$\delta Q = T dS \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Для любого изменения $\delta Q = 0$, но T всегда > 0 , поэтому $dS \geq 0$ в любом самопроизвольном процессе.

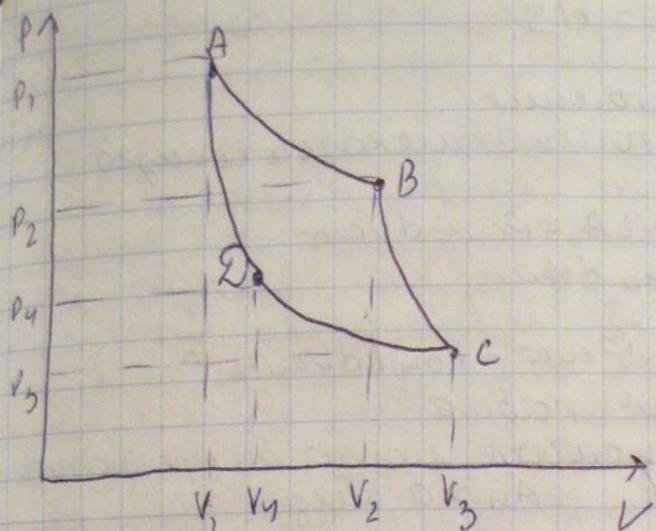
Рассмотрим цикл Карно.

Рабочее тело - 1 моль идеального газа, все процессы обратимы.

- AB - изотермическое расширение газа от V_1 до V_2 при температуре T_1 ; поддается кол-во теплоты Q_1 .
- BC - адиабатическое расширение от V_2 до V_3 (температура уменьшается от T_1 до T_2).
- CD - изотермическое сжатие от V_3 до V_4 при температуре T_2 , отдается кол-во теплоты Q_2 .
- DA - адиабатическое сжатие газа от V_4 до V_1 (температура увеличивается от T_2 до T_1).

$\Delta U = 0$, $Q_1 > Q_2$; рабочее тело получило кол-во теплоты $Q_1 - Q_2$ и произвело работу A , равную площади цикла.

$$Q_1 - Q_2 = A \quad Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad -Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$



$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_1^{\gamma-1}$$

т.е. $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_1}$

отсюда $A = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$

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

а значит, $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$,

$\frac{Q}{T}$ - приведенная теплота,

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0.$$

При рассмотрении цикла Карно с бесконечно малыми изотермами и конечными адiabатами,

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0.$$

И любой произвольный цикл из обратимых процессов может быть заменен суммой бесконечно малых циклов Карно с бесконечно близкими друг к другу адiabатами. Сумма площадей этих циклов равна площади исходного цикла, а $\sum \frac{\delta Q}{T}$ всех малых циклов всегда равна 0.

В пределе $\oint \frac{\delta Q_{обр}}{T} = 0.$

А значит, существует функция S переменной интегрирования, полный дифференциал которой равен $\frac{\delta Q_{обр}}{T}$, это - энтропия:

$$dS = \frac{\delta Q_{обр}}{T}$$

Пусть $\delta Q = dU + p dV$
 $\delta Q_{обр} = C_V dT + \frac{RT}{V} dV$

$dU = C_V dT$; $p = RT/V$

$$\frac{\delta Q_{обр}}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

Если провести перекрестное дифференцирование,
то $\left[\frac{\partial(C_V/T)}{\partial V} \right]_T = \left[\frac{\partial(R/V)}{\partial T} \right]_V = 0,$

т.е. $\frac{\delta Q_{одн}}{T}$ - полный диффер. = dS
ненной ф-ии

т.е. энтропия ф-ия состояния.

Пусть система совершает только механическую работу.

При равновесном процессе $\delta A = P_{внеш} dV_{внеш}$

При неравновесном $\delta A = P_{вн} dV_{внеш}$.

Разница между ними

$$\delta A_{ин} = P_{внеш} dV_{внеш} - P_{вн} dV_{внеш} = (P_{внеш} - P_{вн}) dV_{внеш} = \Delta P dV_{внеш} - \text{потерянная работа}$$

Все та часть внутр. энергии, которая могла бы превратиться в работу, но не превращается. $\delta A_{ин} > 0$ всегда.

$$\delta A_{ин} = \delta Q_{внутр}$$

Если система совершает другие виды работы, то часть энергии переходит в тепло, и в результате неравновесности возникает источник энтропии.

$$dS = dS_{внешн} + dS_{внутр}$$

Отсюда $TdS > \delta Q_{внешн}$; для адабаты, еще. $TdS > 0$

т.е. энтропия либо остается постоянной (равновесный процесс), либо растет (неравновесный процесс). Но всякий самопроизвольный процесс необратим, т.е. при нем возрастает энтропия.

т.е. энтропийный критерий возможности самопроизвольного протекания процесса (термически изолированной системе). т.е. там, где нет подвода и отвода $Q_{внешн}$, т.е. в адiabатическом процессе, самопроизвольный (обратимый) процесс ведет к возрастанию энтропии.

Статистическое введение энтропии.

Если рассмотреть систему с малым количеством молекул, то окажется, что самопроизвольные процессы могут происходить и в отрицательном направлении, т.е. если предположить, что в некотором объеме есть 4 молекулы, то с вероятностью $1/4$ они соберутся в одной половине этого объема, хотя ~~каждый~~ самопроизвольным процессом здесь будет равномерное распределение молекул по частям объема.

Макросостояние - наблюдаемое состояние системы реализуется различными микросостояниями, характеризующимися энергией и положением в пространстве каждой молекулы.

Термодинамическая вероятность w - число микросостояний, которыми реализуется данное макросостояние.

Система будет спонтанно стремиться к макросостоянию с наибольшей термодинамической вероятностью. Т.е. процессы бывают самопроизвольными в тех случаях, когда конечное состояние более вероятно, чем начальное. Т.е. w -мера стремление системы к равновесию. Но это энтаксическая тенденция, т.е. не равная энтропии.

$$S = k_B \ln w$$

k_B - константа Больцмана $k_B = R/N_A$.
При возрастании энтропии происходит переход к наиболее вероятному микросостоянию.

Билет №10. Второй закон Термодинамики, его формулировки и аналитическое выражение.

Второй закон термодинамики формулируется ^{на основе} следующим ~~образом~~ постулатом ~~выражением~~:

Постулат Клаузиуса:

Теплота сама собой не может переходить от холодного тела к горячему, т.е. невозможно процесс, единственным результатом которого был бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой.

Постулат Томсона:

Теплота, наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы.

Общий вывод (одна из формулировок II начала):

Отрицательный процесс не может быть единственным результатом цикла. Другими иными словами и положительный процесс, являющийся источником энергии для отрицательного процесса.

Еще утверждение: не вся теплота может быть превращена в работу.

Основное содержание II начала:

Существует функция состояния - энтропия, которая в замкнутой системе не убывает и для обратимых процессов находится как $dS = \frac{\delta Q}{T}$

т.е. $dS = \frac{\delta Q_{обр}}{T}$ дифференциальное выражение II закона.

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}; \quad \Delta S \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{общий случай}$$

Ближе к 11. Зависимость энтропии от температуры, объема и давления. Расчет изменения энтропии для различных процессов.

$dS = \frac{\delta Q}{T}$ уже из этого видно видна зависимость энтропии от температуры. При повышении температуры возрастает тепловое движение молекул, и при этом возрастает энтропия.

Рассмотрим зависимость энтропии от объема и давления.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = \frac{C_V dT}{T} - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV}$$

но по свойству дифференциала

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV, \quad \text{отсюда } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

из соотношения Максвелла $\left(\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right)$ имеем:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad \text{зависимость энтропии от } T, V$$

Теперь аналогично получаются уравнение где зависимость от T, p .

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

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH}{T} - \frac{Vdp}{T} = \frac{C_P dT}{T} - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$dS = \frac{C_p dT}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \frac{C_p dT}{T} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Изменение энтропии в различных процессах.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{обш}}{T} \quad \text{общая формула.}$$

1. Адиабатические процессы

$$\delta Q = 0; \quad \Delta S = 0.$$

2. Изотермические процессы

1) Фазовые переходы ($p = \text{const}$).

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{обш}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{обш} = \frac{Q_{обш}}{T} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.}}$$

$T_{ф.п.}$ - температура фазового перехода

Правило Грюнгофа:

$$\Delta S_{исп.} = 21-22 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К} \quad (\text{для веществ, не образующих ассоциатов в тв. и газ. фазе})$$

Для ассоциированных в твердой фазе $\Delta S_{исп.} > \Delta S_{Грюнгофа}$

Для ассоциированных в паре $\Delta S_{исп.} < \Delta S_{Грюнгофа}$

При обратном изотермическом расширении идеального газа $Q = A, U$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

3. Нагревание в-ва при $p = \text{const}$.

$$\delta Q = n C_p dT$$

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT.$$

Если в интервале (T_1, T_2) происходит фазовое превращение,

то это учитывается:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + n \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.}} + n \int_{T_{ф.п.}}^{T_2} \frac{C'_p}{T} dT.$$

4. Нагревание в-ва при $V = \text{const}$

$$\delta Q = n C_v dT;$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT.$$

Расчет аналогичен изотермическому.

5. Изменение энтропии идеального газа
Единственный вид работы - работа расширения,
поэтому

$$\delta Q = dU + p dV;$$

$$\delta Q_{\text{обр}} = C_V dT + \frac{RT}{V} dV;$$

$$\frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{C_V dT}{T} + \frac{R}{V} dV;$$

$$\Delta S = n C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = n C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(C_V и C_p принимается не зависящей от T).
Поскольку $C_p - C_V = R$, то

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}; \quad \Delta S = n C_V \ln \frac{P_2}{P_1} + n C_p \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

6. Смешение двух идеальных газов.

При смешивании газы ведут себя независимо друг от друга, и для каждого можно считать энтропию:

$$\Delta_{\text{mix}} S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_B R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Энтропия смешения не зависит от температуры. При смешении она возрастает. При этом газы совершают работу за счет расширения из термостата термостата:

$$Q_A = n_A R T \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}; \quad Q_B = n_B R T \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Энтропия термостата уменьшается:

$$\Delta S_T = -\frac{Q_A}{T} - \frac{Q_B}{T}.$$

Суммарное изменение энтропии газов и прибора равно нулю.

Билет №12. Третий закон Термодинамики. Определение абсолютного значения энтропии. Изменение энтропии в химических р-ях.

При $T=0$ исчезает энергия теплового движения молекул. При $T \rightarrow 0$ $C_p \rightarrow$ бесконечно малое величине. Отсутствие пространственного разупорядочивания

и теплового движения, возможно ведет к нулевому значению энтропии.

Тепловая теорема Нернста: вблизи 0K все цотермические процессы протекают без изменения энтропии (или с ничтожно малым изменением).

Поступают Планка (III закон термодинамики): Энтропия модели чистого идеального кристалла при 0K равна нулю.

Поэтому существует для энтропии начало отсчета: $S(0K) = 0$.

$S^0(T)$ - стандартная энтропия в T в T стандартном состоянии при любой температуре. Имеет физ абсолютное значение.

Для вычисления абсолютного значения энтропии необходимо Δ знать все теплотности до возможно более низких температур и Δ ф.п. Тогда

$$S = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta_m H}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta_v H}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_p(g)}{T} dT$$

Вблизи нуля теплотность энтропизируется.

В процессе хим. р-н гоме протекает изменение энтропии, которое гоме можно рассчитать по закону Гесса:

$$\Delta_r S = \sum_j \nu_j S_j - \sum_i \nu_i S_i$$

Билет №13 Фундаментальные ур-е Гиббса (обобщенное ур-е 1-го и 2-го закона термодинамики).

I закон: $dU = \delta Q - p dV$, II закон: $dS \geq \delta Q/T$

Рассмотрим обратимый процесс в закрытой системе.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad \delta Q = T dS,$$

$$dU = T dS - p dV$$

Поскольку dU - полный дифференциал, то

$$dU_{обр} = dU_{необр}$$

(полный дифференциал зависит только от начального и конечного состояния системы, а от пути ее не зависит, соответственно, и от обратимости процесса).

А значит, это ур-е справедливо для любого процесса (фундаментальное ур-е термодинамики).
 Поскольку dU -полный дифференциал, то с
 изменением S и V изменяется и U .

$dU \sim dS$; $dU \sim dV$.

Т.е. U - ф-ция от S и V .
 Тогда по свойству полного дифференциала

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Но $dU = TdS - pdV$, отсюда -

термодинамические определения температуры и
 давления: $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$; $-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = p$.

При $V = \text{const}$ отношение изменения энергии к изменению энтропии есть температура системы, зависящее от ее природы и состава.

При учете других видов работ для систем с переменным составом

$$dU = TdS - pdV - \varphi de - \sigma d\Omega - \dots$$

Т.е. в фундаментальном ур-е изменение внутренней энергии системы выражено через сумму произведений обобщенных сил на изменения обобщенных координат. При этом внутренняя энергия - функция ее естественных переменных (независимых переменных, выступающих в виде координат).

$$U = U(S, V, e, \Omega, \dots)$$

бишет 114 Характеристические ф-ии, их св-ва на примере изохорной (F) и изобарной (G) потенциалов.

Фундаментальное ур-е Гиббса:

$$dU = TdS - pdV - \varphi de - \sigma d\Omega - \dots$$

Здесь $U = U(S, V, e, \Omega)$, где S, V, e, Ω - независимые переменные.

Для удобства вводится вспомогательные ф-ии:

$$\varphi = U \pm \sum P_k X_k,$$

где $\sum P_k dx_k$ - сумма произведений обобщенных сил на обобщенные координаты.

Такие ф-ны являются теми же ф-нами состояния, но уже с другим набором переменных независимых и зависимых.

Например, энергия Гельмгольца

$$F = U - TS$$

и энергия Гиббса

$$G = U - TS + PV$$

Если их продифференцировать

$$dF = dU - TdS - SdT$$

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

и подставив фундаментальное ур-е $dU = TdS - PdV$,

то

$$dF = TdS - PdV - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

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

или где все виды работ

$$dF = -SdT - PdV - \sum P_k dx_k$$

$$dG = -SdT + VdP - \sum P_k dx_k$$

Характернейшие функции - такие, что значениями этой функции и ее производных разных порядков достаточно для полного описания системы.

В частности, это F и G (а еще H и μ), если они выражены через следующие параметры:

$$F(T, V, x_1, x_2, \dots, x_k) \quad G(T, P, x_1, x_2, \dots, x_k)$$

Тогда сопряженные параметры (S, P для F ; S, V для G) равны первым производным от этих функций; остальные параметры можно вычислить с помощью производных высших порядков.

Например: F задана как $F(V, T, x_k)$. Тогда P, S и P_k вычисляются как производные F по V, T, x_k . Найдем, к примеру, теплоемкость C_V .

$$F = U - TS$$

$$U = F + TS$$

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

Теперь мы это продифференцируем по T при V и $x_k = \text{const.}$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V;$$

но $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$, т.е. $C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$

Аналогично вычисляется и все остальное.
Поскольку $dF = -SdT - \underbrace{pdV}_{\delta A_{\text{мех}}} - \underbrace{\sum p_k dx_k}_{\delta A'}$,

то $dF = -SdT - \delta A_{\text{мех}} - \delta A'$

и при $T = \text{const}$, $-dF = \delta A_{\text{мех}} + \delta A'$

При $T, V = \text{const}$ $-dF = \delta A'$

т.е. убыль F характеризует максимальную работу в изотермическом изобарном обратном процессе.

Аналогично $dG = -SdT + Vdp - \underbrace{\sum p_k dx_k}_{\delta A'}$

при T и $p = \text{const}$ $-dG = \delta A'$

т.е. убыль G характеризует максимальную полезную работу, которую можно получить в изотермическом изобарном обратном процессе.

Это свойство всех характеристических функций. Поэтому F - изобарный потенциал, G - изобарный потенциал.

Если на систему не действуют внешние силы, то она не совершает работы, т.е.

$$dF = 0; \quad dG = 0$$

т.е. система находится в равновесии.

А если у нас необратимый самопроизвольный процесс, то, поскольку $\frac{\delta Q}{T} < dS$, то

$$dU < TdS - \delta A$$

и $dF < -SdT - \delta A_{\text{мех}} - \delta A'$

Для $T = \text{const}$ $dF < -\delta A_{\text{мех}} - \delta A'$

Для $T, V = \text{const}$ $dF < -\delta A'$

$\delta A_{\text{мех}}$ и $\delta A'$ - работа при необратимом преодолении внешних сил.

Если внешние силы не действуют, то

$$dF < 0$$

Итого для обратимых и необратимых $dF \leq 0$.

Аналогично при $p, T = \text{const}$ $dG \leq 0$.
 Т.е. F и G могут служить критериями самопроизвольности процесса. Если процессу соответствует отрицательное изменение F и G , то он самопроизволен. При dF и $dG = 0$ система находится в равновесии.

Свойства характеристичности исчезают, если вместо естественных переменных использовать другие. При этом для описания системы будет необходимо уравнение состояния.

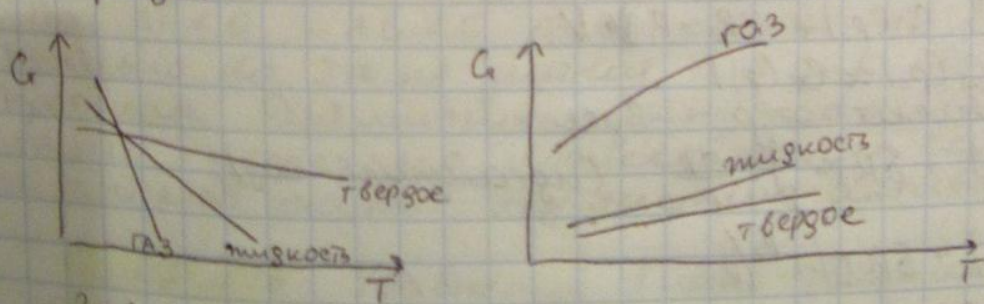
Вопрос 15. Энергия Гиббса, ее зависимость от температуры и давления. Изменение энергии Гиббса в хим. р-циях.

Энергия Гиббса: $dG = Vdp - SdT$.

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

Т.к. $S > 0$ всегда, то энергию Гиббса газовой фазы, энтропия которой всегда больше энтропии жидкости или твердого в-ва, более чувствительна к изменению T , чем S жидкости или твердого в-ва.

Итак же т.к. $V > 0$ всегда, и молярный объем газа больше, чем жидкости и твердого тела, то энергия Гиббса более чувствительна к изменению давления в газовой фазе.



Зависимость энергии Гиббса от температуры.
 По определению $G = H - TS$, т.е.

$$-S = \frac{G - H}{T}$$

но $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$; т.е. $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T} = \frac{G}{T} - \frac{H}{T}$

Рассмотрим ф-ию G/T (ф-ию Планка).
 Про дифференцируем ее при $p = \text{const}$ по T :

$$\frac{\partial(G/T)}{\partial T} = \frac{\frac{\partial G}{\partial T} T - \frac{\partial T}{\partial T} G}{T^2} = \frac{T \frac{\partial G}{\partial T} - G}{T^2} = \frac{T \frac{\partial G}{\partial T}}{T^2} - \frac{G}{T^2} =$$

$$= \frac{\partial G}{T \partial T} - \frac{G}{T^2} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T^2} G.$$

Но $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{G}{T} - \frac{H}{T}$, тогда $\frac{1}{T} \left(\frac{G}{T} - \frac{H}{T} \right) - \frac{1}{T^2} G = \frac{G}{T^2} - \frac{H}{T^2} - \frac{G}{T^2} =$

$$= -\frac{H}{T^2}. \quad \text{т.е.} \quad \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2}.$$

или $\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p = H.$

т.е. зависимость G от T выражается через H .

Зависимость от p выражается

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

Если известен объем при некотором $p = \text{const}$, то можно найти G при любом p :

$$G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V(p) dp.$$

Если б-во в конденсированной фазе, то V не зависит от p , и тогда для 1 моля

$$G(p_2) = G(p_1) + (p_2 - p_1) V.$$

$$G(p_2) \approx G(p_1).$$

у газов V зависит от p . Здесь

$$G(p_2) = G(p_1) + \delta RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} \quad (\text{идеальный газ}),$$

$$G(p_2) = G(p_1) + \delta RT \ln p_2/p_1.$$

Стандартное состояние идеального газа - давление в 1 бар.

$$G(p) = G^\circ + \delta RT \ln(p, \text{ атм}).$$

Расчет энтальпии Гиббса в химических реак.

1) Используя соотношение $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

2) Поскольку G -го-ие состояние, то можно и ней при-
 менить закон Гесса. Для этого используются изобарные
 потенциалы образования $\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$ ($\Delta_f G^{\circ}$) - изменение энер-
 гии Гиббса для р-ии, по которой в-во в стандартном сос-
 тоении при данной температуре образуется из простых
 в-в, взятых в их стандартных состояниях при той же
 температуре.

$$\Delta G = \sum \nu_j G_j - \sum \nu_i G_i$$

$$\Delta_r G^{\circ} = \sum \nu_j \Delta_f G_j^{\circ} \text{ прог} - \sum \nu_i \Delta_f G_i^{\circ} \text{ исх.}$$

$\Delta_f G^{\circ}$ простых в-в равна нулю.

Для расчета $\Delta_f G^{\circ}$ при отклонении от 298 температуры:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} dT$$

Если при этом происходит фазовые превращения, то

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^{T_{\text{ф.п.}}} \Delta C_p^{\circ} dT + \Delta H_{\text{ф.п.}} + \int_{T_{\text{ф.п.}}}^T \Delta C_p^{\circ} dT - T \int_{298}^{T_{\text{ф.п.}}} \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} dT -$$

$$- T \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} - T \int_{T_{\text{ф.п.}}}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} dT$$

Разница между ΔG и ΔF :

$$\Delta G = \Delta F + \Delta(pV)$$

Для р-ий в конденсированном состоянии $\Delta G \approx \Delta F$.

Если в р-ии участвуют идеальные газы: $\Delta G = \Delta F + \Delta n RT$

Если $\Delta n = 0$ $\Delta G = \Delta F$.

При $\Delta F < 0$ и $\Delta G < 0$ р-ия может протекать самопро-
 извольно. Но это не значит, что она обязательно будет
 протекать. Для многих р-ий нужна некая энергия акти-
 вации, после чего процесс пойдет самопроизвольно
 и с лихвой окупит эту энергию активации.

Бишет 16. Уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$G = H - TS; \quad F = U - TS \quad \text{— определения } G \text{ и } F.$$

$$\text{Но } -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad \text{поэтому}$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P; \quad \text{и } F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

Это - ур-е Гиббса - Гельмгольца.
Если система переходит из состояния 1 в состояние 2
при $p, T = \text{const}$, то

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

и при $v, T = \text{const}$

$$\Delta F = \Delta U + T \left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right]_v$$

Эти уравнения связывают ΔH и ΔU с максимальной полезной работой ($\Delta G_{p,T}$ и $\Delta F_{v,T}$).

Поскольку

$$H = U + pV;$$

$$dH = dU + p dV + V dp;$$

$$dH_{p,T} = dU + p dV;$$

$$\delta Q_p = dU + p dV;$$

$$\delta Q_p = dH_{p,T} - p dV + p dV;$$

$$\delta Q_p = dH_{p,T};$$

и аналогично $\delta Q_v = dU_{v,T}$,

а $-\Delta G_{p,T} = A'_{\text{max } p,T}$ и $-\Delta F_{v,T} = A'_{\text{max } v,T}$, то

$$A'_{\text{max } p,T} = -Q_p + T \left(\frac{\partial A'_{\text{max}}}{\partial T} \right)_p$$

$$A'_{\text{max } v,T} = -Q_v + T \left(\frac{\partial A'_{\text{max}}}{\partial T} \right)_v$$

Т.е. ур-е Гиббса - Гельмгольца связывает максимальную полезную работу при переходе из состояния 1 в состояние 2 с тепловым эквивалентом этого перехода без совершения полезной работы.

Т.к. $\delta Q_{\text{равн}} = T \Delta S$, то ур-е Гиббса - Гельмгольца могут выглядеть так:

$$A'_{\text{max } p,T} = -Q_p + Q_{p \text{ равн}}$$

$$A'_{\text{max } v,T} = -Q_v + Q_{v \text{ равн}}$$

Т.е. при совершении равновесного перехода все равно происходит потеря энергии, и не все она переходит в полезную работу.

При этом если $A'_{\text{max}} < -Q$, то, совершая максимальную работу, система теряет часть энергии в виде теплоты, а при $A'_{\text{max}} > -Q$ система производит теплоту из окружающей среды.

$$\text{Ур-я} \quad \left[\frac{\partial(\sigma/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2}; \quad \left[\frac{\partial(a/T)}{\partial(1/T)} \right]_p = H; \quad \left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p = \Delta H$$

тоже является уравнением Гиббса-Геймгольца.

Билет №17. Соотношения Максвелла и их использование для различных термодинамических расчетов.

Фундаментальное ур-е Гиббса

$$dU = TdS - pdV - \sum p_k dx_k$$

позволяет каждому из обобщенных сил приравнять к частной производной от внутренней энергии по соответствующей координате, используя св-во полного дифференциала:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, x_k} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, x_k} dV + \dots;$$

поставлено всех x_k

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V; \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S; \quad \text{и т.д.}$$

Если использовать вспомогательные функции

$$dH = TdS + Vdp - \sum p_k dx_k;$$

$$dF = -SdT - pdV - \sum p_k dx_k$$

$$dG = -SdT + Vdp - \sum p_k dx_k,$$

то при сопоставлении их полных дифференциалов и их выражений получим новые выражения для обобщенных сил: (при $x_k = \text{const}$):

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

Но dF - полный дифференциал, а значит,

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}, \text{ аналогично для } dU, dH \text{ и } dG.$$

$$\text{Но } \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \text{ т.е. } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Аналогично

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}; \quad - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p;$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V;$$

$$u = T \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p ; \quad v = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_s$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial S} \right)_p$$

Эти четыре соотношения являются соотношениями Максвелла. Такие соотношения могут быть записаны для каждой пары переменных в правой части фундаментально ур-я и для дифференциалов любых функций сост-я. С их помощью можно выразить неизмеряемые величины через измеряемые.

Например, уравнение Клаузиуса - Клапейрона:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T$$

но для фазовых равновесий $p = f(T)$ и все, поэтому

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{dp}{dT}$$

при $T = T_{ф.н.}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \frac{dS}{dv}$

т.е. $\frac{dp}{dT} = \frac{dS}{dv}$, $dS = \left(\frac{dp}{dT} \right) dv$, интегрировав при $T = \text{const}$ по S и v , имеем:

$$\int \frac{dp}{dT} = \int \frac{dS}{dv} ; \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{ф.н.}}{\Delta v_{ф.н.}} = \frac{\Delta H_{ф.н.}}{T \Delta v_{ф.н.}}$$

Расчет изменения внутренней энергии и энтропии в зависимости от T и v .

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + p dv}{T} = \frac{c_v dT}{T} + - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv}{T}$$

но $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T dv$,

тогда $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T}{T}$;

тогда из соотношения Максвелла $\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$

$$dS = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

$$u \, du = C_v dT + \int \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot T - p \, dV.$$

Аналогично рассчитывается изменение энтропии в зависимости от T и p .

II. Приложение химической термодинамики

Билет № 18. Фазовые равновесия. Определите фазы, компоненты, степени свободы. Правило фаз Гиббса.

Фаза - совокупность однородных частей системы, характеризующихся при равновесии одинаковыми значениями удельных величин интенсивных св. Фаза - состояние материи, однородной по химическому составу и по физическим св-вам.

Компоненты - составляющие системы, минимальный набор которых достаточен для описания состава системы.

Число степеней свободы (вариантность системы) - число интенсивных термодинамических параметров состояния, которые можно изменять независимо друг от друга, не изменяя природы и числа фаз, находящихся в равновесии.

Число степеней свободы - число интенсивных параметров состояния, которое необходимо задать, чтобы полностью определить состояние системы.

В гомогенных системах, находящихся в равновесии, обобщенные силы (T, p) имеют одинаковые значения по всей системе, а обобщенные координаты (V, S) и их производные (C_p, C_v) изменяются скачкообразно на границе фаз.

Гетерогенные системы - состоящие из нескольких фаз

Гомогенные системы - удельная величина каждого интенсивного параметра во всех ее частях одинакова или является непрерывной функцией координат.

Правило фаз Гиббса:

В равновесной гетерогенной системе, на которую из внешних факторов действуют только температура и давление, число фаз плюс число степеней свободы равно числу компонентов плюс 2:

$$F + f = K + 2.$$

Φ - число фаз в равновесной гетерогенной системе
 F - вариантность (число степеней свободы)
 K - число компонентов.

Вывод правила фаз:

Пусть есть закрытая система из K компонентов, каждой из которых находится в Φ фазах.

Число степеней свободы F равно разности между общим кол-вом переменных и числом уравнений, связывающих эти переменные.

Каждому количеству переменных:

m - число стовых взаимодействий системы с окружением (термическое, механическое и пр.)
 m равно числу параметров в правой части фундаментального ур-я для данной системы, не считая хим. потенциал $\sum \mu_i dn_i$.

В каждой фазе независимыми являются $(k-1)$ концентраций компонентов, поскольку сумма мольных долей компонентов в каждой фазе равно 1.

Если число фаз Φ , то общее число переменных, необходимое для описания состояния системы -
 $m + \Phi(k-1)$.

Число уравнений связи между переменными:

пусть α, β, γ и т.д. - фазы;

тогда ур-я связи для i -го компонента:

$$\mu_1(\alpha) = \mu_1(\beta); \mu_1(\alpha) = \mu_1(\gamma); \dots \text{ всего } \Phi - 1$$

Для 2-го: $\mu_2(\alpha) = \mu_2(\beta); \mu_2(\alpha) = \mu_2(\gamma); \dots$ всего $\Phi - 1$ ур-ий

Для k -го компонента: $\mu_k(\alpha) = \mu_k(\beta); \mu_k(\alpha) = \mu_k(\gamma); \dots$ всего $\Phi - 1$ ур-ий

Итого: число уравнений $k(\Phi - 1)$

Тогда, если есть другие уравнения связи между переменными n (пр. ур-я реакций), то

$$F = \underbrace{m + \Phi(k-1)}_{\text{число пере-}} - \underbrace{k(\Phi-1)}_{\text{число ур-ий}} - n = m - n + K - \Phi.$$

число пере- число ур-ий.

Пусть в системе наблюдаются термическое (T) и механическое (p) равновесие ($m=2$), и отсутствуют другие условия связи ($n=0$), тогда

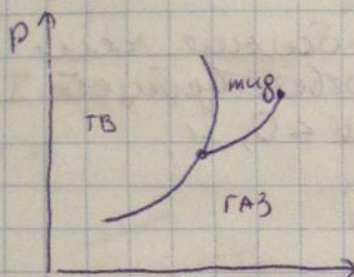
$$F = K - \Phi + 2.$$

Билет № 19. Однокомпонентные системы. Фазовые переходы I и II рода. Фазовые диаграммы H_2O , CO_2 , He.

В однокомпонентных системах $F = 3 - \Phi$.

Каждая фаза имеет свое ур-е состояния $F(p, T, V) = 0$. Обычно в качестве независимых выбираются p и T .

Для таких систем строятся фазовые диаграммы:



Здесь кривые показывают области, где в равновесии находится 2 фазы.

В точке не на кривой устойчивой является только одна фаза $F = 2$, т.е. мы можем менять и p , и T .

В точке на кривой в равновесии 2 фазы, мы можем менять только одну переменную ($F = 1$). Эти

точки образуют кривые фазового равновесия.

В тройной точке в равновесии 3 фазы, $F = 0$, и ~~ее~~ тройная точка имеет фиксированные значения.

В критической точке исчезает граница между жидкостью и ее паром:

При нагреве при $V = \text{const}$ при возрастании T возрастает давление пара и его плотность. При критической температуре плотность пара равна плотности жидкости, давление пара равно давлению жидкости.

Помощные кривых фазового равновесия определяются условием:

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T), \text{ где } \alpha \text{ и } \beta - \text{ две фазы.}$$

Решение этого уравнения - зависимость p от T .

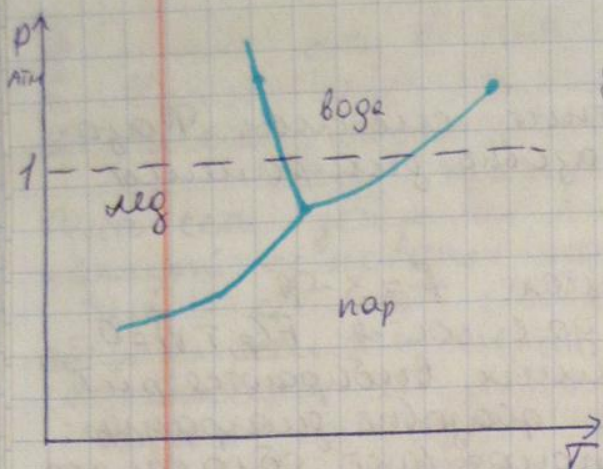
Чтобы его найти, нужно знать наклон кривой фазового равновесия dp/dT .

ур-е Клаузиуса - Клапейрона
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

Применимо для равновесия любых фаз.

Фазовые диаграммы:

1) H_2O

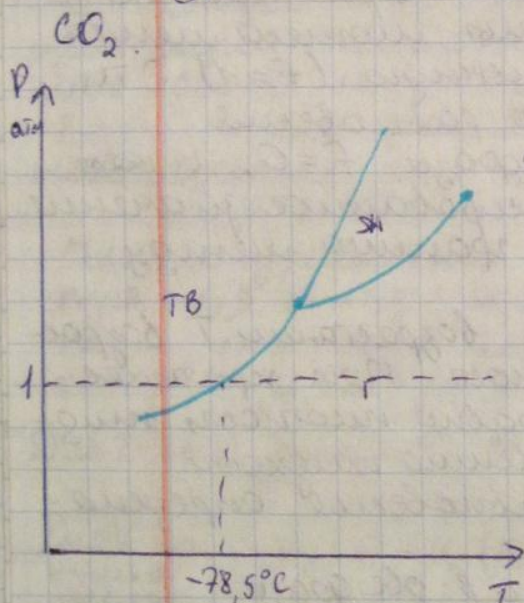


Тройная точка лежит ниже уровня давления в 1 атм, поэтому в нормальных условиях вода может быть в трех состояниях.

Поскольку с ростом давления температура плавления воды падает, кривая лед-вода имеет отрицательный наклон, $\frac{dp}{dT} < 0$. Это особенность воды.

$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$, но объем льда больше, чем объем воды соответствующей массы, и потому $\Delta V < 0$, и

$\frac{dp}{dT} < 0$, ($\Delta S > 0$) при плавлении.



Для CO_2 тройная точка лежит выше уровня в 1 атм, поэтому при нормальном давлении жидкого CO_2 быть не может, и при нагревании твердый CO_2 возгоняется.

Здесь кривая "тв-ж" имеет положительный наклон, т.е. при возрастании давления растет и температура плавления.

Фазовые переходы 1-го и 2-го рода в обычных фазовых переходах происходит изменение энтропии и объема

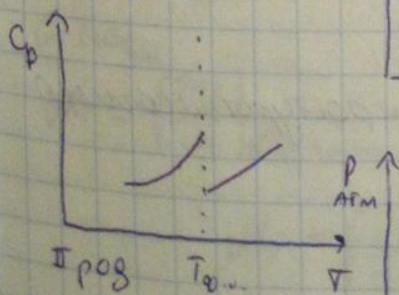
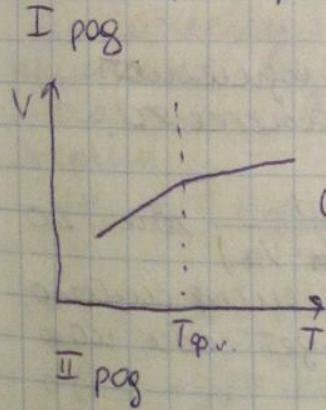
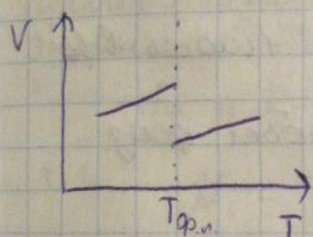
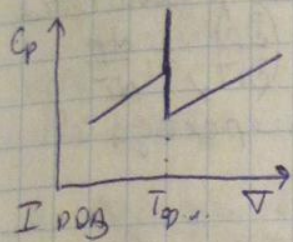
Если записать фундаментальное уравнение с учетом химического потенциала, и вынести из него соотношения Максвелла, то

$$-S_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p; \quad V_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \quad (\mu - \text{хим. потенциал})$$

В фазовых переходах 1-го рода (обычных) 1-е производные от хим. потенциала изменяются скачкообразно.

В таких фазовых переходах C_p - градиент H по T , а если H изменяется скачком (поскольку $H = TS + T$), то H/T - бесконечно большой градиент. $C_p \rightarrow \infty$

Т.е. добавление теплоты к системе при фазовом переходе используется не на повышение T , а на сам фазовый переход.



Фазовые переходы II рода - первые производные непрерывны, а вторые производные разрывны. Например, теплоемкость.

Это переходы, связанные с изменением симметрии кристаллической решетки, переход в сверхпроводящее состояние в отсутствие поля, и т.д.

λ -переход:

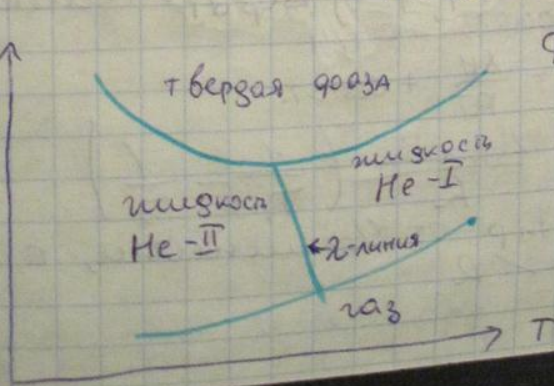
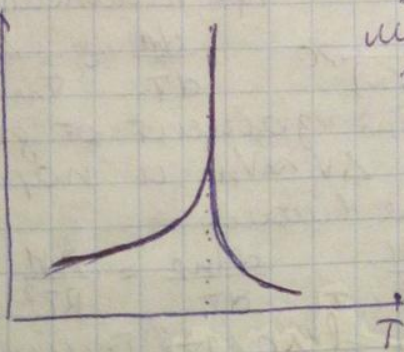
$C_p \rightarrow \infty$, и не является разрывной. Уменьшается не резким скачком. Но градиент H непрерывен, при переходе S и V остаются постоянными, и изменение энтропии не происходит.

В таких веществах аномальные фазовые диаграммы.

Например, He. Существует две низкие фазы гелия.

He-I и He-II

Тройной точки для гелия не существует.



Фазовая диаграмма гелия.

Билет № 20. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Его применение к процессам таяния, испарения, сублимации.

Одно из соотношений Максвелла:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Для равновесной двухфазной системы p является функцией только температуры, поэтому $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{dp}{dT}$.

Аналогично, при температуре фазового перехода

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{dS}{dV} \quad \text{т.е.} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{dS}{dV};$$

при $T = \text{const} = T_{\text{ф.п.}}$.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V_{\text{ф.п.}}} \quad \text{на 1 моль вва.}$$

Это применимо для равновесия любых фаз.

При возгонке $\Delta V = V_{\text{п}} - V_{\text{т}}$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_s H}{T_{\text{возг}} (V_{\text{п}} - V_{\text{т}})} > 0.$$

При обратном превращении ΔH и ΔV изменят знаки на противоположные, а dp/dT останется > 0 .

При испарении

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H}{T_{\text{исп}} (V_{\text{п}} - V_{\text{л}})} > 0$$

При таянии

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{тл}} H}{T_{\text{тл}} (V_{\text{л}} - V_{\text{тл}})} > 0 \text{ или } < 0.$$

$T_{\text{исп}}$ в отличие от $T_{\text{тл}}$ зависит от давления сильно.

Если считать, что $\Delta V \approx V_{\text{п}}$ и пар ведет себя как идеальный газ, то для таяния

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T V_{\text{п}}} = \frac{p \Delta H}{RT^2}, \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2};$$

и для небольших интервалов температур можно считать $\Delta H = \text{const}$, тогда

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const.}$$

$$\text{или } \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H_{\text{м}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Зависимость $\ln p$ от $1/T$ линейна, а наклон прямой равен $-\Delta_{\text{ф.п.}} H_{\text{м}} / R$.

Ближе к 21. Химический потенциал, его зависимость от температуры и давления. Химический потенциал компонента раствора.

Открытая система: $dU = \delta Q - \delta A + dE_m$,
 где dE_m - изменение внутренней энергии системы в результате изменения ее массы.

При изменении количества веществ i веществ, dE_m складывается из еста вносящих, пропорциональных dn_i - изменению массы в-ва i .

Поэтому скажем $\sum_i \mu_i dn_i$ тоже должно входить в фундаментальное ур-е. Здесь μ_i - коэффициент пропорциональности между изменением массы и энергии i -того компонента.

$$dU = Tds - pdv - \sum_k P_k dx_k + \sum_i \mu_i dn_i$$

т.е. $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, x_k, n_{j \neq i}}$

Химический потенциал μ_i характеризует скорость изменения внутренней энергии при добавлении к системе i -того компонента. Является потенциалом химической энергии.

$$dH = TdS + Vdp - \sum_k P_k dx_k + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - pdv - \sum_k P_k dx_k + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp - \sum_k P_k dx_k + \sum_i \mu_i dn_i$$

Отсюда

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

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, x_k, n_j}$$

т.е. химический потенциал можно представить как молярную функцию Гиббса.

Поскольку G пропорциональна массе компонентов системы (при увеличении масс всех компонентов в одинаковое число раз G системы увеличивается во столько же раз), то можно найти

интеграл по общей массе при постоянном составе:

$$G = \sum_i \mu_i \cdot n_i; \quad \mu = \frac{G_i}{n_i} \text{ для индивидуума } i \text{ в } G$$

Т.е. хим. потенциал равен мольной энергии Гиббса и показывает вклад моля данного компонента в свободную энергию системы.

Для идеального газа

$$G_m(p_2) = G_m(p_1) + \nu RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \nu$$

Поэтому $\mu = G_m$ зависит от давления аналогично

$$\mu(p) = \mu^0 + RT \ln(p/p^0) \text{ - если } p, \text{ принимая стандартное давление в } p^0.$$

Зависимость $\mu(T)$ получается из ур-н Гиббса-Гельмгольца:

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$
$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

Если применить их к мольной энергии Гиббса, т.е. к хим. потенциалу.

Для растворов:

1) Газовые растворы - смесь идеальных газов

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad (\text{общ.})$$

Пусть $p = \sum p_i$ - общее давление, тогда

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(N_i \cdot p);$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p + RT \ln N_i;$$

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln N_i,$$

где $\mu_i^*(T, p)$ - химический потенциал идеального газа при $N=1$.

Если $p=1$, то $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln N_i$.

Для реальных газов вместо давления используют
летучесть.

2) раствор в равновесии с паром

Считаем пар смесью идеальных газов, тогда при условии
равновесия $\mu_m = \mu_n$

$$\mu_{i,m} = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln p_i$$

$\mu_i^{\circ}(T)$ - хим. потенциал идеального газа при $p_i = 1$.
Для индивидуального в-ва

$$\mu_i^* = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln p_i^{\circ}, \quad p_i^{\circ} - \text{давление насыщ. пара.}$$

Для компонента раствора

$$\mu_{i,m} = \mu_i^*(T, p) + RT \ln p_i/p_i^{\circ}$$

Для идеального раствора (подчиняется закону
Рауля $p_i = p_i^{\circ} N_i^m$)

$$\mu_{i,m} = \mu_i^*(T, p) + RT \ln N_i^m \quad \text{если пар - смесь идеальных газов}$$

$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln p_i^{\circ}$ - хим. потенциал чистой
жидкости i -компонента при давлении p_i° и температу-
ре T , N_i^m - мольная доля его в жидком растворе.

За идеальный раствор в любом агрегатном состоянии
принимается раствор, для компонентов которого справед-
ливо это уравнение, где N_i - мольная доля в реал, p -
параметр, позволяющий вследствие выбора стандар-
тного состояния.

Билет №22. Химический потенциал идеального газа

$$\text{Поскольку } \mu = \frac{G}{n} = G_m = U_m - TS_m + pV_m = H_m - TS_m$$

Для однокомпонентной системы, то для идеаль-
ного газа при $T = \text{const}$

$$\mu_T = H_m - TS_m, \quad \text{и т.д.}$$

$$S_{mT} = S_{mT}^{\circ} - R \ln p, \quad \text{то } \mu_T = H_m - TS_{mT} - RT \ln p =$$

$$= \mu^{\circ}(T) + RT \ln p, \quad \text{где } \mu^{\circ}(T) = H_{m,T}^{\circ} - TS_{m,T}^{\circ} -$$

химический потенциал 1 моль идеального газа
при температуре T и давлении 1 атм.

Для компонента смеси идеальных газов

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln p_i,$$

где p_i - парциальное давление компонента в смеси.

Через молярные доли это выражается так:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln p + RT \ln N_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln N_i$$

$\mu_i^*(T, p)$ - хим. потенциал чист. газ. при $N_i = 1$ (в индивид. состоянии).
Выразив концентрацию из уравнения идеального газа, получим зависимость μ от c :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln c_i, \quad \text{где } \mu_i^{\circ}(T) \text{ - хим. потенциал чист. газ. при температуре } T \text{ и концентрации } c_i = 1 \text{ моль/л.}$$

Для описания реальных газов используются функции F , отличающиеся от давления на множитель γ - коэффициент активности.

Тогда

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln F = \mu^{\circ}(T) + RT \ln p + RT \ln \gamma(p, T)$$

$\mu^{\circ}(T)$ - хим. потенциал газа при $p=1$ и $\gamma=1$.

Билет № 23. Уравнение Гиббса-Дюгема.

Энтальпийные свойства смеси можно выразить через интенсивные, используя парциальные молярные величины.

Пусть $Z = Z(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$ - некоторое энтальпийное свойство раствора, и при $p, T = \text{const}$ по свойству полного дифференциала

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

\bar{Z}_i - парциальная молярная величина, характеризующая вклад 1 моля i -того компонента в термодинамическое свойство раствора:

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

По теореме Эйлера

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

Продифференцируем это при $P, T = \text{const}$

$$dZ = \sum \bar{z}_i dn_i + \sum n_i d\bar{z}_i$$

но $dZ = 0$, $\sum \bar{z}_i dn_i$, отсюда $\sum n_i d\bar{z}_i = 0$

Это ур-е Гиббса-Дюгема в общем виде. Дает зависимость парциальных мольных величин от состава

Для химических потенциалов как для парциальных мольных изобарных потенциалов

$$\sum n_i d\mu_i = 0; \quad \sum N_i d\mu_i = 0.$$

Для бинарного раствора

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0$$

А если раствор находится в равновесии с паром,

то $\mu_{i, \text{пар}} = \mu_{i, \text{р}} = \mu_i^0 + RT \ln f_i;$

$$d \ln f_1 = -\frac{N_2}{N_1} d \ln f_2;$$

а для идеальных газов $d \ln p_1 = -\frac{N_2}{N_1} d \ln p_2.$

Это ур-е дает связь между изменением парциальных давлений пара компонентов и составом раствора при постоянных P и T .

Если вместо μ_i подставить ур-е для хим. потенциала компонента раствора

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i, \text{ то}$$

полученное ур-е дает возможность рассчитать зависимость активностей одного из компонентов от состава раствора:

$$N_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial N_1} \right)_{P, T} = N_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial N_2} \right)_{P, T}$$

Если эта зависимость измерена для одного,

при этом, что $dN_1 = -dN_2$

N_1 и N_2 - мольные доли компонентов

близит к 24. Идеальные растворы. Закон Рауля. Идеально-разбавленные растворы. Закон Генри.

Если P_A^0 - давление пара над чистой растворителем при данной температуре, а P_A - давление пара растворителя над раствором при этой же температуре, то $P_A^0 - P_A$ - понижение давления пара.

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B^ж = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в жидкости - одна из формулировок закона Рауля.

или же $P_A = P_A^0 \cdot N_A^ж$ ($T = const$)

Давление пара растворителя над раствором прямо пропорционально мольной доле растворителя в растворе, и коэффициентом пропорциональности является давление насыщенного пара над чистой растворителем при данной температуре.

Закон Рауля хорошо выполняется для растворов, теплота образования которых равна 0, и объем которых равен сумме объемов исходных компонентов, т.е. для идеальных растворов.

Идеальные р-в - такие, которые подчиняются закону Рауля.

Одинаковы вз-я как между молекулами одного вида, так и разных.

Т.е. идеальные р-в - со структурно подобными компонентами.

Свойства идеальных растворов:

1) $U = \sum_i n_i \underline{U}_i$ ($T = const$) - внутр. энергия р-ва равна сумме внутр. энергий компонентов

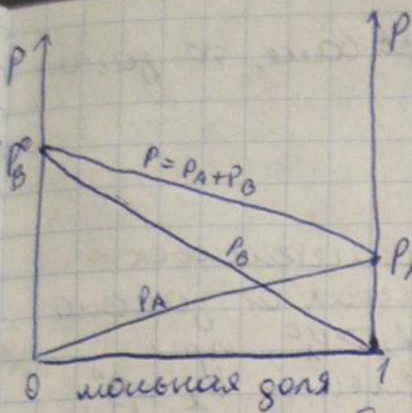
\underline{U} - молярная внутр. энергия.

$\Delta_{mix} U = 0$, образ-е идеального р-ва не сопровождается выделением тепла.

2. $V = \sum_i n_i \underline{V}_i$; $\Delta_{mix} V = 0$

3. $S = \sum_i n_i \underline{S}_i + \Delta_{mix} S$; $\Delta_{mix} S = -R \left[\sum_i n_i \ln N_i \right]$.

В случае реальных растворов закон Рауля выполняется для очень разбавл. р-ва.



Зависимость давления пара от состава раствора

$P = P_A + P_B$ полное давление над р-вом
 P_A - давление пара в-ва над р-вом
 P_A^0 - давление чистого в-ва

Первый закон Коновалова: насыщенный пар по сравнению с равновесным р-вом относительно более более летучим компонентам:

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A^{ж}; \quad P_B = P_B^0 \cdot N_B^{ж}; \quad \frac{P_A}{P_B} = \frac{P_A^0}{P_B^0} \cdot \frac{N_A^{ж}}{N_B^{ж}}$$

$$\frac{N_A^{ж}}{N_B^{ж}} = \frac{P_A^0}{P_B^0} \cdot \frac{N_A^{ж}}{N_B^{ж}}; \quad \frac{N_A^{ж}}{N_B^{ж}} > \frac{N_A^0}{N_B^0}, \text{ если } P_A^0 > P_B^0$$

В реальных растворах при низкой концентрации давление пара растворенного в-ва пропорционально мольной доле, но с другим коэф. пропорц.:

$$P_B = X_B \cdot K_B$$

K_B - константа Генри

Растворенные вещества также подчиняются закону Рауля, даже если они неидеальны.

Тогда, где для растворителя выполняется закон Рауля, для растворенного в-ва выполняется закон Генри:

N_2 - растворенное в-во, N_1 - растворитель

Пусть в области малых N_2 1-ый компонент подчиняется закону Рауля, тогда

$$\mu_1 = \mu_1^*(T, P) + RT \ln N_1$$

Для второго компонента

$$\mu_2 = \mu_2^0(T) + RT \ln P_2$$

Ур-е Гиббса - Дюгема: $N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0$
 $N_1 d(\mu_1^*(T, P)) + N_1 RT d \ln N_1 + N_2 d(\mu_2^0(T)) + N_2 RT d \ln P_2 = 0$

$$N_1 RT d \ln N_1 + N_2 RT d \ln P_2 = 0;$$

$$N_1 d \ln N_1 + N_2 d \ln P_2 = 0;$$

$$dN_1 + N_2 d \ln P_2 = 0$$

$$x d \ln x =$$

$$= x \cdot \frac{1}{x} dx = dx$$

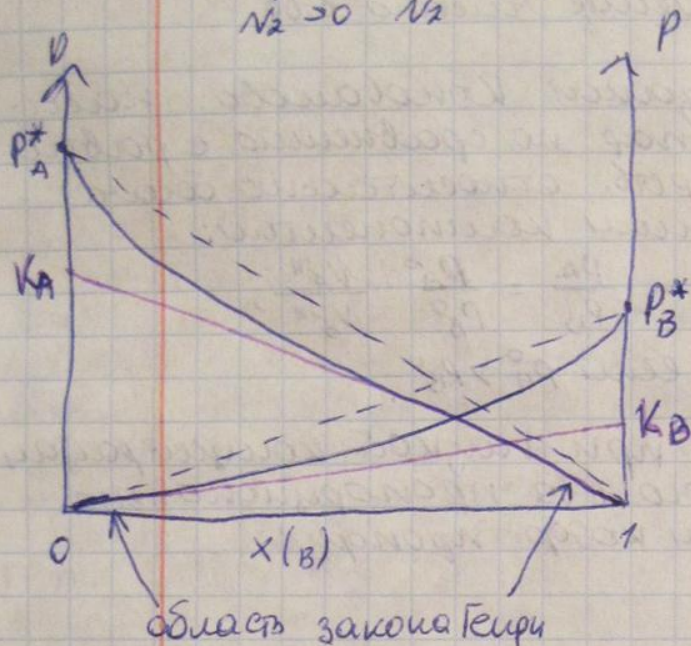
но $dN_1 = -dN_2$, тогда $\frac{dN_2}{N_2} = d \ln P_2$; $\ln P_2 = \ln N_2 + K_2$

$$P_2 = K_2 \cdot N_2 \text{ закон Генри.}$$

Если компоненты 1 и 2 близки по свойствам, то закон Генри переходит в закон Рауля.

Константа Генри:

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{P_2}{N_2} = K_2$$



При положительных отклонениях от закона Рауля $K_2 > P_2^0$, при отрицательных $K_2 < P_2^0$.

K_2 равна отрезку отсекаемого касательной к начальному участку кривой $P_2 = P(N_2)$ при $N_2 = 1$.

Билет №25. Отличие термодинамических свойств смесей от свойств индивидуальных в-в. Парциальные мольные величины (на примере парциальных мольных объемов в системе $C_2H_5OH - H_2O$).

Экстенсивные свойства смеси можно выразить через интенсивные, н.р., $V = nV_m$

V_m - мольный объем компонента.

Для идеального р-ва. $V = n_A V_{Am} + n_B V_{Bm}$. при $P, T = const$.

Для реальных р-ва. это соотношение не выполняется; для этого используются парциальные мольные величины:

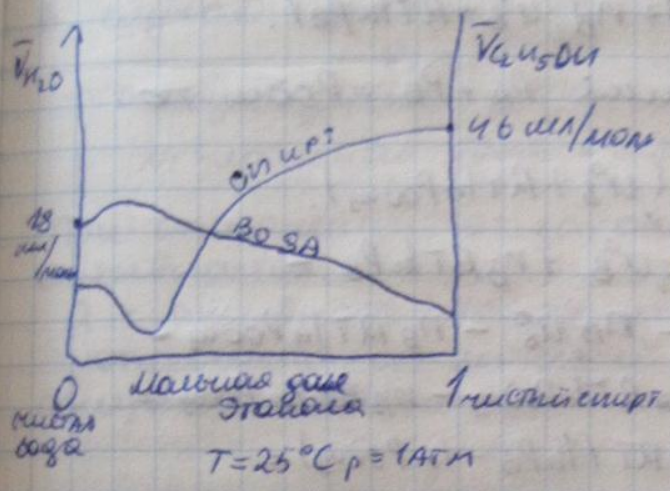
$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

парциальной объем \bar{V}_i в смеси - величина изменения объема смеси при добавлении 1 моль в-ва A и некоторому объему в-ва B.

т.е. $\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$ n_j - постоянное число всех остальных присутствующих в смеси компонентов.

Например, смесь H_2O и C_2H_5OH .

Если мы к 200 мл чистой H_2O добавим 1 моль H_2O , то $\Delta V = V_m = 18$ мл. Но если мы добавим 1 моль H_2O к 200 мл спирта, то $\Delta V = 14$ мл. Т.е. 14 мл - парциальный мольный объем H_2O в чистой этаноле. Парциальные мольные объемы зависят от концентрации в смеси.



Парциальные мольные объемы могут быть и отрицательными, при этом при добавлении в вв и растворителя его объем уменьшается, $\Delta V < 0$.

Кроме объема, используются и любые другие экстенсивные функции состояния.

Нр. хим. потенциал - парциальная мольная функция Гиббса:

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{P, T, n'}$$

и $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$ - полная ф-ия Гиббса для бинарного раствора.

Хим. потенциал в вв в смеси характеризует вклад этого вв в полную энергию Гиббса.

- Свойства парциальных величин:
- характеризуют не св-во, а скорость его изменения, поэтому могут быть отрицательными
 - Зависят от состава смеси, температуры и давления

Если концентрации вв в смеси уменьшаются, то уменьшается и общая ф-ия смеси (нр. объем), т.к. уменьшаются все парциальные величины.

Т.е. парциальные величины не могут меняться независимо друг от друга.

Это показывает ур-е Гиббса-Дюанья $\sum n_i dz_i = 0$. z_i - парциальная мольная величина.

Термодинамика смесей

1. смешение газов. Происходит самопроизвольно. Поэтому $\Delta G < 0$. До смешения каждый из газов имеет свой "хим. потенциал"

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln p \text{ (atm)}; \quad G^{\circ}$$

После смешения:

T, P, n_A, n_B - не изменились.
Поскольку G° - полная форма для хим. потенциалов,

$$G^{\circ} = n_A \mu_A^{\circ} + n_B \mu_B^{\circ};$$

$$G = n_A (\mu_A^{\circ} + RT \ln p_A) + n_B (\mu_B^{\circ} + RT \ln p_B).$$

Поскольку после смешения $p_A + p_B = p_{\text{общ}}$, то после смешения

$$G = n_A (\mu_A^{\circ} + RT \ln p_{\text{общ}}) + n_B (\mu_B^{\circ} + RT \ln p_{\text{общ}}).$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= n_A \mu_A^{\circ} + n_A RT \ln p_A + n_B \mu_B^{\circ} + n_B RT \ln p_B - \\ &\quad - n_A \mu_A^{\circ} - n_A RT \ln p_{\text{общ}} - n_B \mu_B^{\circ} - n_B RT \ln p_{\text{общ}} = \\ &= n_A RT \ln p_A + n_B RT \ln p_B - n_A RT \ln p_{\text{общ}} - n_B RT \ln p_{\text{общ}} = \\ &= n_A RT (\ln p_A - \ln p_{\text{общ}}) + n_B RT (\ln p_B - \ln p_{\text{общ}}) = \\ &= n_A RT \ln p_A / p_{\text{общ}} + n_B RT \ln p_B / p_{\text{общ}}. \end{aligned}$$

Если газы идеальны, то $\frac{p_A}{p}$ можно записать как

$$\frac{n_A}{n}, \text{ тогда } \Delta G_{\text{mix}} = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \text{ где } x_A \text{ и } x_B -$$

мольные доли.

т.е. А поскольку x_A и $x_B < 1$, то $\ln x_A$ и $\ln x_B < 0$, т.е. $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ всегда, т.е. газы смешиваются в любых соотношениях.

Другие термодинамические характеристики:

$$\Delta_{\text{mix}} S = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right)_{P, N} = -R \sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} G + T \Delta_{\text{mix}} S = 0;$$

$$\Delta_{\text{mix}} V = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial p} \right)_{T, N} = 0.$$

Эти же термодинамические формулы используются и для идеальных растворов.

Билет № 26. Реальные растворы. Давление активности. Определение активности по давлению пара.

В общем случае для любого раствора хим. потенциал растворителя записывается так:

$$\mu_A(m) = \mu_A^*(m) + RT \ln(P_A/P_A^*)$$

P_A - давление пара А над раствором

P_A^* - давление пара А над чистым растворителем А.

В случае идеального раствора

$$P_i = P_i^0 N_i^m \quad (\text{закон Рауля});$$

$$\text{отсюда } \mu_i(m) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln N_i(m)$$

N_i - мольная доля в-ва i .

При отклонении от закона Рауля используется метод активностей.

a - активность - "экорректированная мольная доля" отличается от мольной доли на множитель γ -коэффициент активности:

$$a_i = N_i \cdot \gamma_i$$

γ - сложная функция от P и T и состава р-ва

активность a стремится к его мольной доле при $N_A \rightarrow 1$;

$\gamma_A \rightarrow 1$ при $N_A \rightarrow 1$ при любых P и T .

Активность связана с составом раствора и может быть найдена как отношение $a_A = P_A/P_A^*$.

$$\mu_i \text{ пар} = \mu_i \text{ р-ва};$$

$$\mu_i^*(T, P) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} = \mu_i^*(T, P) + RT \ln a_i$$

P_i - давление пара в-ва i над р-вом

P_i^0 - давление пара в-ва i над чистым в-вом i

$$\ln \frac{P_i}{P_i^0} = \ln a_i; \quad a_i = P_i/P_i^0$$

Тогда для неидеального раствора

$$\mu_A(m) = \mu_A^*(m) + RT \ln a_A = \mu_A^*(m) + RT \ln N_A + RT \ln \gamma_A$$

В шагах $RT \ln \gamma_A$ заключены все отклонения от идеальности.

Активность по давлению пара можно определить, только если пар обладает свойствами идеальных газов. Если нет

таким образом

Вместо давлений используются потенциалы - это "эквивалентное давление". Отличаются от давлений на множитель γ - коэфициент активности.

Билет №27. Коллигативные св-ва растворов неэлектролитов. Зависимость химического потенциала растворителя от температуры и мольной доли.

Коллигативные свойства растворов (содержащих неэлектролиты растворенные в-ва) зависят только от числа частиц растворенного в-ва, но не от природы этого в-ва.

Это:

- 1) Повышение температуры раствора по сравнению с чистой жидкостью растворителем
- 2) Понижение температуры раствора по сравнению с чистой жидкостью растворителем
- 3) Осмотическое давление
- 4) Относительное понижение давления пара растворителя над раствором.

Необходимые условия проявления коллигативных св-в:
• Растворенное в-во должно быть нелетучим.
• Растворенное в-во не образует твердых растворов с растворителем.

Причина появления коллигативных св-в - уменьшение хим. потенциала жидкости в присутствии растворенного в ней в-ва. Такие признаки появления коллигативных свойств можно вывести из понижения давления пара растворителя над раствором.

По определению

$$\mu(p) = \mu^{\circ} + RT \ln p.$$

При снижении давления пара растворителя над раствором соответственно снижается и хим. потенциал:

$$\mu_A = \mu_A^* = \mu_A^{\circ} + RT \ln p_A^{\circ}; \quad \text{хим. потенциал чистого р-ва}$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^{\circ}} \quad \text{хим. потенциал компонента раствора}$$

p_A° - давление насыщ. пара

По закону Рауля $\frac{p_A}{p_A^{\circ}} = N_B; \quad N_B = \frac{p_A^{\circ} - p_A}{p_A^{\circ}};$

но поскольку растворенное в-во неметалле, то $p_0 \ll p_A$,
и $p_{\text{общ}} = p_A^0 \cdot N_A$; отсюда

$$N_B = \frac{p_A^0 - p}{p_A^0} \quad p - p_{\text{общ}}$$

т.е. $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \left(\frac{p_A^0 - p}{p_A^0} \right)$; при смене давления пара над раствором считается и химический потенциал.

чтобы сохранить равновесие $\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{пар}}$.

Зависимость μ от N_A .

Если μ_A^* - химический потенциал чистого р-ва, то химический потенциал раствора выражается как

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln X_A,$$

где X_A - мольная доля в-ва А.

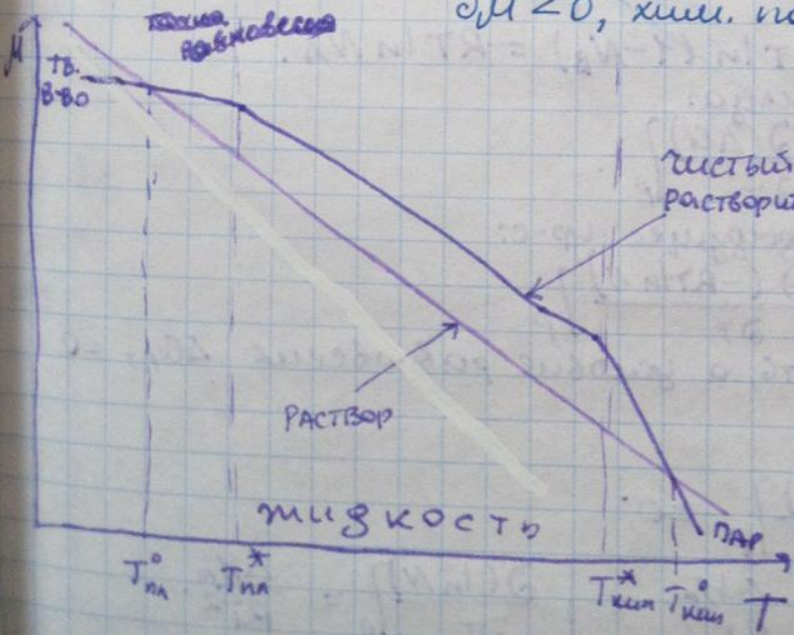
В случае чистого в-ва А $X_A = 1$; $\mu_A = \mu_A^*$.

В случае р-ва $X_A < 1$; $\ln X_A < 0$; и μ_A по сравнению с μ_A^* считается.

Чем больше X_B , т.е. чем меньше X_A , тем меньше μ_A .

Зависимость μ от T .

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m \quad \text{при возрастании температуры } (\partial T > 0) \text{ энтропия тоже возрастает, поэтому } \partial \mu < 0, \text{ хим. потенциал убывает.}$$



Химический потенциал раствора считается по сравнению с чистым веществом, и при этом фазовое состояние с этим измененным потенциалом оказывается более стабильным. Поэтому в точке $T_{\text{жж}}^*$ фазового перехода р-ва не происходит - в этих условиях еще жидкость остается самым стабильным состоянием.

Вот когда линия, соот-

ветствующая раствору, пересечет линию чистого в-ва и станет выше нее, тогда самым стабильным состоянием окажется то, что соответствует чистому в-ву. Тут-то и произойдет фазовый переход.

Бинет n 28. Поищите температуры плавления (замерзание) и повысите температуры кипения растворов.

1) Повышение температуры кипения.

Кипение происходит тогда, когда давление насыщенного пара над жидкостью равно внешнему давлению. Пусть чистый раствор чистого в-ва находится в равновесии со своим паром, т.е.

$$\mu_n(p, T) = \mu_{nb}(p, T, N);$$

$$\mu_n(p, T) = \mu_n^*(p, T) + RT \ln N_A \quad N_A - \text{мольная доля в-ва в растворе.}$$

$$N_A + N_B = 1;$$

$$\ln(1 - N_B) = \frac{\mu_n(p, T) - \mu_n^*(p, T)}{RT}$$

При $p = 1 \text{ атм}$ $\mu_n(p, T) - \mu_n^*(p, T)$ - разность стандартных химических потенциалов чистого в-ва в паре и в жидком состоянии, т.е. $\Delta G_{\text{исп}}$ 1 моля чистого растворителя. Отсюда

$$\Delta G_{\text{исп}} = -RT \ln(1 - N_B) = -RT \ln N_A.$$

Ур-е Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_{p, T} = \Delta H_m + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p.$$

Подставим в него предыдущее ур-е:

$$\Delta G_{p, T} = \Delta H_m + T \left[\frac{\partial(-RT \ln N)}{\partial T} \right]_p$$

т.к. у нас равновесный рств, а условие равновесия $\Delta G_{p, T} = 0$ (т.к. $\Delta G = -SdT + Vdp$).

Отсюда

$$\Delta H_m + T(-RT) \left[\frac{\partial(\ln N)}{\partial T} \right]_p = 0;$$

$$T \left[\frac{\partial(\ln N)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H_m}{RT} \quad \left[\frac{\partial(\ln N)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H_m}{RT^2}.$$

до ур-я Шредера.

$\Delta_m H$ - молярная энтальпия испарения.

Пусть $\Delta_m H$ - const в рассматриваемом температурном интервале, тогда проинтегрируем ур-е от $N=1$ и $T=T_0$ (чистый растворитель) до $N=N$ и $T=T$ (раствор):

$$\ln N = - \frac{\Delta_m H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right).$$

$$\ln N = \ln N_A = \ln(1 - N_B) \approx -N_B;$$

$$-N_B = - \frac{\Delta_m H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right); \quad \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = \frac{N_B \cdot R}{\Delta_m H};$$

$$\frac{T_0 - T}{T T_0} = \frac{R}{\Delta_m H} \cdot N_B; \quad \Delta T = \frac{R T T_0}{\Delta_m H} \cdot N_B; \quad T T_0 \approx T_0^2, \text{ отсюда}$$

$$\Delta T_{исп} = \frac{R T_0^2}{\Delta_m H} \cdot N_B \quad \text{для разбавленных р-тов}$$

или, перейдя к молярностям -

$$\Delta T_{исп} = \left[\frac{R T_0^2 M_A}{\Delta_m H \cdot 1000} \right] \cdot m$$

$$\Delta T_{исп} = K_3 \cdot m.$$

K_3 - эмпирическая константа данного р-ва-л

2) Понижение температуры плавления

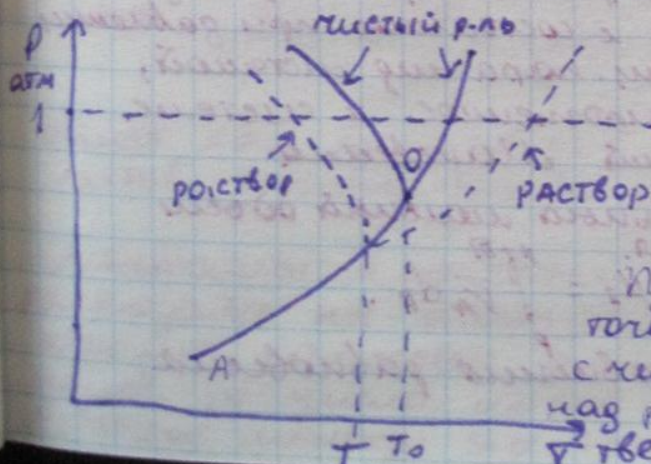
$T_{замрз}$ - температура, при которой раствор данного состава находится в равновесии с чистым растворителем (твердым).

Формула для ΔT_3 выводится аналогично формуле для $\Delta T_{исп}$.

$$\Delta T_3 = \left[\frac{R T_0^2 M_A}{\Delta_m H \cdot 1000} \right] m$$

$$K_4 \cdot m = \Delta T_3.$$

K_4 - криоскопическая константа данного р-ва-л.



Пунктирная линия - зависимость давления насыщен. пара над р-вом. неметушка в-ва от T .

O - тройная точка

Линия AO - равновесие между твердым чистым р-лем и его паром.

Пунктирная линия пересекает AO в точке, где р-в находится в равновесии с чистым р-лем, поэтому давление пара над р-вом равно давлению пара над твердым р-лем при соответств. температуре T.

Билет № 29. Осмотическое давление. Уравнение Ван-Гоффа.

Пусть раствор и чистый растворитель разделим мембраной, пропускающей молекулы растворителя и не пропускающей молекулы растворенного в-ва. Поскольку хим. потенциал чистого растворителя больше, чем раствора, то растворитель стремится перейти в раствор (осмос). Если к раствору приложить внешнее давление \mathcal{P} , то можно прекратить ток растворителя из мембрану. Такое давление - осмотическое. Если приложить давление, большее, чем \mathcal{P} , то произойдет явление обратного осмоса, и растворитель будет уходить из раствора.



А р-ль чистый р-б в-ва в-ва.

Химический потенциал чистого растворителя $\mu_A^I = \mu_A^0 + RT \ln p_A^0$

Хим. потенциал растворителя в растворе

$$\mu_A^{II} = \mu_A^0 + RT \ln p_A$$

p_A^0 - давление насыщ. пара над чистым р-лем; p_A - над р-бом.

$$\Delta \mu = \mu^{II} - \mu^I = RT \ln \frac{p_A}{p_A^0} < 0.$$

При $\Delta \mu < 0$ растворитель переходит в р-б.

При $\Delta \mu > 0$ растворитель выходит из р-ба.

Найдем величину внешнего давления, необходимою для равновесия в системе.

$\Delta \mu_2$ - изменение хим. потенциала при переходе от состояния при давлении p к состоянию при давлении $p + \mathcal{P}$, где p - давление насыщ. пара над чистой, \mathcal{P} - избыточное давление, приложенное к системе.

По одному из соотношений Максвелла

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_A; \quad \bar{V}_A - \text{парциальный молярный объем}$$

При $F = \text{const}$ $d\mu = \bar{V}_A dp$; $\Delta \mu_2 = \int_{p}^{p+\mathcal{P}} \bar{V}_A dp$.

Но $-\Delta \mu_1 = \Delta \mu_2$ для установившегося равновесия, тогда

$$\int_p^{p+\sigma} \bar{V}_A dp = -RT \ln \frac{p_A}{p_A^0}$$

Поскольку парциальный мольный объем в конденсированной фазе практически не зависит от p , то

$$\bar{V}_A = RT \ln \frac{p_A^0}{p_A} \quad (\text{проинтегрировали предыдущее}).$$

Отсюда $\bar{p} = \frac{RT}{\bar{V}_A} \ln \frac{p_A^0}{p_A}$. Для мольного раствора, насыщ. пар которого - идеальный газ.

Для идеальных р-ств $p_A = p_A^0 N_A$ и $\bar{V}_A = \bar{V}_{m,A}$.

$$\text{Тогда } \bar{p}_{ид} = -\frac{RT}{\bar{V}_{m,A}} \ln N_A.$$

Для неидеальных р-ств $p_A = a_A p_A^0$;

$$\bar{p} = -\frac{RT}{\bar{V}_A} \ln a_A = -\frac{RT}{\bar{V}_A} \ln(\gamma_A \cdot N_A).$$

Для разбавленных р-ств (закон Рауля) при $\ln \frac{p_A}{p_A^0} \approx -N_B$

$$\bar{p} \bar{V}_{m,A} = RT N_B = RT \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (\text{результат разложения в ряд})$$

По т.к. $n_B \ll n_A$ и $n_A \cdot \bar{V}_A = V$, то

$$\bar{p} = RT \frac{n_B}{V} = RT \cdot c_B; \quad c_B - \text{молярность растворенного в-ва.}$$

Это - уравнение Вант-Гоффа.

Осмотическое давление не зависит от природы растворенного в-ва и полупроницаемой мембраны.

Для отклонений от идеальности реальных р-ств используют осмотический коэффициент:

$$\varphi = \bar{p} / \bar{p}_{ид} \quad (\text{характеризует отклонение от идеальности}).$$

$$\text{Тогда } \bar{p} = -\varphi \frac{RT}{\bar{V}_A} \ln N_A.$$

Бишет №30. Коллигативные св-ва растворов электролитов. Осмотический коэффициент.

Электролиты в растворах претерпевают диссоциацию, распадаясь на некоторое число частиц. Если электролит полностью диссоциирует, распадаясь на ν ионов, то число ионов в растворе будет равно $N \cdot \nu$, N - число молекул электролита.

Если диссоциирует некая доля молекул α ,
причем $0 \leq \alpha \leq 1$, то число частиц в растворе будет
больше, чем N , в i раз.

i - изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа).

$$i = 1 + \alpha(\delta - 1)$$

α - степень диссоциации

$\alpha = \frac{\text{число диссоциировавших}}{\text{число общих молекул}}$

А поскольку коллигативные свойства растворов зависят
от числа частиц в растворах, то у электролитов
будут аномально высокие коллигативные свойства.

Но если ввести i в уравнение коллигативных свойств,
то они будут подчиняться обычной правилу.

$$\Delta T = i c R T$$

$$\Delta T = i \cdot m \cdot K \quad \text{и т. д.}$$

Г.е. мы переводим число молекул в растворе в
реальное число частиц в этом растворе при помощи
 i .

В разбавленных р-вах электролитов $i \rightarrow \delta$ при $c \downarrow$.

При $c \rightarrow 0$ $\alpha \rightarrow 1$, диссоциация становится полной.

при $c \uparrow$ $i \downarrow$.

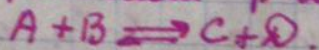
Билет №31. Условие химического равновесия.

Термодинамический вывод закона действующих масс.

Химическое равновесие - состояние, когда в смеси
находятся и реагенты, и продукты, и нет тенденции к
изменению достигнутого состава.

Равновесный состав р-ва соответствует минимуму
энергии Гиббса.

Пусть есть обратимая р-ция:



Сначала, когда есть только А и В, самопроизвольно
идет реакция между А и В и образование С и D.
По мере ее протекания ее энергия Гиббса умень-
шается, до некоторого состояния системы, когда $\Delta G = 0$,
G достигает минимума.

С другой стороны, пусть есть только С и D, тогда са-
мопроизвольно будет идти р-ция между ними с образова-

ищем A и B и считаем G . Когда G достигнет минимума и $dG=0$, реакция остановится.

В этот момент будет равновесие между $A+B$ и $C+D$.

Пусть есть реакция $A \rightleftharpoons B$.

И бесконечно малое $d\varepsilon$ в-ва A превращается в B .

$dn_A = -d\varepsilon$; изменение n_A отрицательно, т.к. n_A превращается в n_B .

$dn_B = +d\varepsilon$

При $p, T = \text{const}$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B, \text{ т.е.}$$

$$dG = -\mu_A d\varepsilon + \mu_B d\varepsilon = (\mu_B - \mu_A) d\varepsilon.$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{p, T} = \mu_B - \mu_A \quad d\varepsilon - \text{бесконечно малое кол-во в-ва [моль]}.$$

Поэтому это выражение - для мольной доли Гиббса.

При $\mu_A > \mu_B$ $A \rightarrow B$; $\mu_A < \mu_B$: $B \rightarrow A$.

При $\mu_A = \mu_B$ равновесие

Найдем равновесный состав:

если A и B - идеальные газы, то

$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$ (атм); при равновесии значениями парциальных давлений

$$\text{равни-е: } \mu_A^0 + RT \ln(p_A) = \mu_B^0 + RT \ln(p_B);$$

$$RT \ln \frac{p_B}{p_A} = -(\mu_B^0 - \mu_A^0)$$

мольная стандартная доля Гиббса

$$\ln \frac{p_B}{p_A} = \frac{-\Delta G_m^0}{RT}; \quad \frac{p_B}{p_A} = \exp\left(\frac{-\Delta G_m^0}{RT}\right).$$

Для более сложных р-ий



$$dn_A = -d\varepsilon;$$

$$dn_B = -d\varepsilon;$$

$$dn_C = d\varepsilon;$$

$$dn_D = d\varepsilon;$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D;$$

$$dG = -\mu_A d\varepsilon - \mu_B d\varepsilon + \mu_C d\varepsilon + \mu_D d\varepsilon;$$

$$dG = (-\mu_A - \mu_B + \mu_C + \mu_D) d\varepsilon;$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{p, T} = \mu_C + \mu_D - \mu_A - \mu_B; = 0 \text{ при равновесии.}$$

Если A, B, C, D - идеальные газы, то $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$;

$$\mu_C^0 + RT \ln p_C + \mu_D^0 + RT \ln p_D - \mu_B^0 - RT \ln p_B - \mu_A^0 - RT \ln p_A = 0;$$

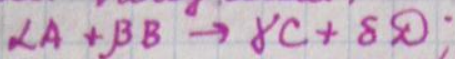
$$RT \ln \left(\frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B}\right) = -(\mu_C^0 + \mu_D^0 - \mu_A^0 - \mu_B^0) = -\Delta G_m^0$$

и ΔG_m^0 зависит только от температуры.

Тогда константа равновесия K_p равна $\frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B}$, т.к. P_A, P_B, P_C, P_D - равновесные парциальные давления A, B, C, D; - эквивалентно

$$K_p = \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B} \quad \text{закон действующих масс}$$

Если в р-ии стоят стехиометрические коэффициенты, то мы получаем:



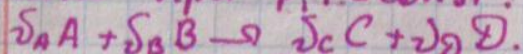
$$\mu = \mu^0 + RT \ln p^n;$$

$$RT \ln \left(\frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_B^\beta \cdot P_A^\alpha} \right) = -\Delta G_m^0;$$

$$K_p = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_B^\beta \cdot P_A^\alpha} \quad \text{Закон действующих масс. Выражения константы K_p с, а, х и т.д. - тот же выражение этого закона.}$$

Билет №32. Изотермия химической р-ии Вант-Гоффера.

Рассмотрим некоторую реакцию, протекающую самопроизвольно при $p, T = \text{const}$:



При этом A, B, C, D - идеальные газы, и убыль $\delta_A A$ и $\delta_B B$ не влияет на общий состав и условия существования системы.

Изменение энергии Гиббса р-ии:

$$\Delta G_{p,T} = G_{пр} - G_{исх} = \delta_C G_C + \delta_D G_D - \delta_A G_A - \delta_B G_B$$

подчеркивая энергию Гиббса - мольная.

Или же это μ_i :

$$\text{Но } \mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i.$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{p,T} &= \delta_C \cdot \mu_C^0(T) + \delta_C RT \ln p_C + \delta_D \mu_D^0(T) + \delta_D RT \ln p_D - \\ &- \delta_A \mu_A^0(T) - \delta_A RT \ln p_A - \delta_B \mu_B^0(T) - \delta_B RT \ln p_B = \\ &= G_C^0 + G_D^0 - G_A^0 - G_B^0 + RT (\ln p_C^{\delta_C} + \ln p_D^{\delta_D} - \ln p_A^{\delta_A} - \ln p_B^{\delta_B}) / \delta \\ &= \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_C^{\delta_C} P_D^{\delta_D}}{P_A^{\delta_A} P_B^{\delta_B}}. \end{aligned}$$

Но у нас $\Delta G_{p,T}$ не равно 0, т.к. р-ия не находится в равновесии. И парциальные давления $p_i^{\delta_i}$ - не равновесные, поэтому градь не равен константе.

Тогда это ур-е - изотерма химической р-ии (ур-е Вант-Гоффа).

Если $p_A = p_B = p_C = p_D = 1 \text{ атм}$, то $\Delta G = \Delta G^\circ$

ΔG°_T - стандартное изменение энергии Гиббса.

Если система при $p, T = \text{const}$ находится в равновесии, то $\Delta G_{p,T} = 0$, и давления всех компонентов являются равновесными. Поэтому

$$K_p = \left(\frac{p_C^{\delta_C} \cdot p_D^{\delta_D}}{p_A^{\delta_A} \cdot p_B^{\delta_B}} \right)_{\text{равн.}} = e^{-\frac{\Delta G^\circ_T}{RT}}$$

при $T = \text{const}$ является константой равновесия зависит только от температуры

Тогда $\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p$ чистый случай уравнения изотермы хим. р-ии.

При $\Delta G^\circ > 0$ $K_p < 1$ р-ия не идет самопроизвольно

При $\Delta G^\circ < 0$ и $K_p > 1$, р-ия идет самопроизвольно.

Билет №33. Различные константы равновесия и связь между ними. Химическое равновесие в идеальных и реальных системах.

$$K_p = \frac{p_C^{\delta_C} \cdot p_D^{\delta_D}}{p_A^{\delta_A} \cdot p_B^{\delta_B}}$$

По уравнению состояния идеальных газов $p_i = c_i \cdot RT$, отсюда

$$K_p = \frac{c_C^{\delta_C} \cdot c_D^{\delta_D}}{c_A^{\delta_A} \cdot c_B^{\delta_B}} \cdot (RT)^{\Delta \nu} = K_c (RT)^{\Delta \nu} \quad \Delta \nu = \delta_C + \delta_D - \delta_A - \delta_B$$

$K_c = K_p$ при $\Delta \nu = 0$.

K_c , как и K_p , зависит только от T , но не зависит от p .

Если выразить парциальное давление через мольную долю, т.е. $p_i = x_i \cdot p$, то

$$K_p = \frac{x_C^{\delta_C} \cdot p^{\delta_C} \cdot x_D^{\delta_D} \cdot p^{\delta_D}}{x_A^{\delta_A} \cdot p^{\delta_A} \cdot x_B^{\delta_B} \cdot p^{\delta_B}} = \frac{x_C^{\delta_C} \cdot x_D^{\delta_D}}{x_A^{\delta_A} \cdot x_B^{\delta_B}} \cdot p^{-\Delta \nu} = K_x \cdot p^{-\Delta \nu}$$

p - общее давление газовой смеси.

Но эти константы выводились для идеальных систем.

Для равновесий в реальных системах используется метод активностей:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln F_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln p_i + RT \ln \gamma_i \quad (\text{неидеальный газ})$$

μ_i° - химический потенциал газа при $p = 1 \text{ атм}$ и $\gamma_i = 1$, т.е. когда газ ведет себя идеально.

Тогда ур-е потерь будет выглядеть так:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G_T^{\circ} + RT \ln \left(\frac{f_c^{\delta c} \cdot f_D^{\delta D}}{f_A^{\delta A} \cdot f_B^{\delta B}} \right) \text{ нерав.}$$

и для равновесия

$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{f_c^{\delta c} \cdot f_D^{\delta D}}{f_A^{\delta A} \cdot f_B^{\delta B}} \right)_{\text{равн}} = -RT \ln K_f$$

F_i - fugacity компонентов δ_D

$$\text{и } K_f = K_f \cdot \frac{\gamma_c^{\delta c} \cdot \gamma_D^{\delta D}}{\gamma_A^{\delta A} \cdot \gamma_B^{\delta B}}$$

Для растворов:

если раствор идеальный, то по закону Раули

$$K_x = \frac{x_c^{\delta c} \cdot x_D^{\delta D}}{x_A^{\delta A} \cdot x_B^{\delta B}} = e^{-\frac{\Delta G_T^{\circ}}{RT}}; \quad \Delta G_T^{\circ} = \sum_j \delta_j \mu_j^* - \sum_i \delta_i \mu_i^*$$

μ_i^* - хим. потенциал индивидуального вещества в том же состоянии при равновесии с паром:

$$\mu_i^* = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln p_i^{\circ}$$

Для неидеальных растворов

$$K_a = \frac{a_c^{\delta c} \cdot a_D^{\delta D}}{a_A^{\delta A} \cdot a_B^{\delta B}} = K_x \cdot \frac{\gamma_c^{\delta c} \cdot \gamma_D^{\delta D}}{\gamma_A^{\delta A} \cdot \gamma_B^{\delta B}} = e^{-\frac{\Delta G_T^{\circ}}{RT}}$$

Мольные доли обычно используют, если есть только смесь участников р-ии. А если есть еще и растворитель, то используют концентрации:

$$K_c = \frac{c_c^{\delta c} \cdot c_D^{\delta D}}{c_A^{\delta A} \cdot c_B^{\delta B}} \quad \text{для идеальных}$$

$$K_a = K_c \cdot \frac{\gamma_c^{\delta c} \cdot \gamma_D^{\delta D}}{\gamma_A^{\delta A} \cdot \gamma_B^{\delta B}} \quad \text{для неидеальных}$$

Если какие-то из участников находится в конденсированном состоянии, но не образует растворов, то их $\mu_i = \text{const}$, и их концентрации в выражении для K не входят.

Если р-ия проходит между в-вами, не образующими раствора, то равновесие не будет, р-ия будет идти до полного израсходования одного из реагентов.

Г.к. ΔG такой р-ии зависит только от T и p , и при T и $p = \text{const}$ $\Delta G = \text{const}$.

Билет №34. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары (изохоры) Вант-Гоффа в дифференциальной и интегральной формах. Принцип Ле-Шателье.

Константа равновесия зависит только от T .

Рассмотрим ур-е

$$\Delta G_{p,T} = RT \left[\ln \left(\frac{p_C^{\delta_C} \cdot p_D^{\delta_D}}{p_A^{\delta_A} \cdot p_B^{\delta_B}} \right) - \ln K_p \right].$$

$$\Delta G_{p,T} = RT \ln \left(\frac{p_C^{\delta_C} \cdot p_D^{\delta_D}}{p_A^{\delta_A} \cdot p_B^{\delta_B}} \right) - RT \ln K_p.$$

$$\text{Но } \Delta G_T^{\circ} = -RT \ln K_p; \quad \Delta G_{p,T}^{\circ} = \Delta G_T^{\circ} + RT \ln \left(\frac{p_C^{\delta_C} \cdot p_D^{\delta_D}}{p_A^{\delta_A} \cdot p_B^{\delta_B}} \right).$$

$$RT \ln \left(\frac{p_C^{\delta_C} \cdot p_D^{\delta_D}}{p_A^{\delta_A} \cdot p_B^{\delta_B}} \right) = \Delta G_{p,T}^{\circ} - \Delta G_T^{\circ}.$$

~~$$\Delta G_{p,T}^{\circ} = \Delta G_T^{\circ} + RT \ln K_p; \quad \Delta G_{p,T}^{\circ} = \Delta G_T^{\circ} + RT \ln K_p$$~~

~~$\Delta G_{p,T}^{\circ} = \Delta G_T^{\circ} + RT \ln K_p$~~

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta G_{p,T}^{\circ} - RT \ln K_p;$$

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta G_T^{\circ} + RT \ln \left(\frac{p_C^{\delta_C} \cdot p_D^{\delta_D}}{p_A^{\delta_A} \cdot p_B^{\delta_B}} \right) - RT \ln K_p;$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln K_p + RT \ln \left(\frac{p_C^{\delta_C} \cdot p_D^{\delta_D}}{p_A^{\delta_A} \cdot p_B^{\delta_B}} \right) - RT \ln K_p;$$

$$\left[\frac{\partial \Delta G_T^{\circ}}{\partial T} \right]_p = -RT \left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_p + RT \ln \left(\frac{p_C^{\delta_C} \cdot p_D^{\delta_D}}{p_A^{\delta_A} \cdot p_B^{\delta_B}} \right) - RT \ln K_p$$

поскольку это $\Delta G_{p,T}^{\circ}$, то оно не зависит от T и по T дифференцируется.

Ур-е Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H_{p,T} + T \left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p.$$

Подставим в него поученное.

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H_{p,T} + RT \ln \left(\frac{P_C^{\delta C} \cdot P_D^{\delta D}}{P_A^{\delta A} \cdot P_B^{\delta B}} \right) - RT \ln K_p - RT^2 \left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_p$$

$$RT^2 \left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_p = \Delta H_{p,T} + RT \ln \left(\frac{P_C^{\delta C} \cdot P_D^{\delta D}}{P_A^{\delta A} \cdot P_B^{\delta B}} \right) - RT \ln K_p - \Delta G_{p,T}$$

$$RT^2 \left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_p = \Delta H_{p,T} + RT \ln \left(\frac{P_C^{\delta C} \cdot P_D^{\delta D}}{P_A^{\delta A} \cdot P_B^{\delta B}} \right) - RT \ln K_p - \Delta G^{\circ}_T - RT \ln \left(\frac{P_C^{\delta C} \cdot P_D^{\delta D}}{P_A^{\delta A} \cdot P_B^{\delta B}} \right)$$

$$\left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H_{p,T}}{RT^2} \quad \text{это уравнение изобары химической реакции.}$$

Аналогично

$$\left[\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right]_V = \frac{\Delta U_{v,T}}{RT^2} \quad \text{ур-е изохоры химической реакции}$$

Здесь вместо $K_p - K_c$, а вместо $\Delta H_{p,T} - \Delta U_{v,T}$, и вместо энергии Гиббса - энергия Гельмгольца.

Используются соотношения:

$$\Delta F_{v,T} = \Delta U_{v,T} + T \left[\frac{\partial (\Delta F)}{\partial T} \right]_V \quad \text{одно из ур-я Гиббса-Гельмгольца}$$

$$K_c = e^{-\frac{\Delta F^{\circ}_T}{RT}} \cdot e^{-\Delta \delta}, \quad \text{где } F^{\circ}_T - \text{стандартное состояние при } c_i = 1 \text{ моль/л.}$$

Для интегрирования этих уравнений надо знать, как зависит $\Delta H_{p,T}$ или $\Delta U_{v,T}$ от T . В небольшом интервале температур можно считать их от T не зависящими. Тогда

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B \quad \text{и} \quad \ln K_c = -\frac{\Delta U}{RT} + B'$$

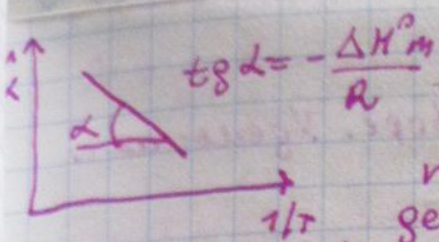
B и B' - константы интегрирования.

Если учитывать зависимость теплового эффекта реакции $\Delta H_{p,T}$ или $\Delta U_{v,T}$ от T , то применяется ур-е Кирхгофа:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_1}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta d}{6R} T^2 + I$$

I - константа интегрирования

Необходимо здесь знать еще и зависимость C_p от T . В малом интервале температур $\ln K = f(1/T)$, и можно строить графики, т.к. это линейная зависимость:



$$\text{tg } \alpha = -\frac{\Delta H^{\circ}_m}{R}$$

Принцип Ле-Шателье-Брауна

Если на систему оказывать воздействие, то в системе будут протекать процессы, препятствующие этому воздействию.

По ур-ю Вант-Гоффа (изодерме)

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_m(T)}{RT^2} \quad \text{при } \Delta H^{\circ}_m(T) < 0 \quad \frac{d \ln K}{dT} < 0$$

экзотерм. р-ция

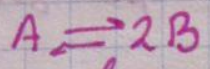
т.е. при $T \uparrow \ln K \downarrow$.

при $\Delta H^{\circ}_m(T) > 0$ (эндотерм. р-ция) $\frac{d \ln K}{dT} > 0$;

при $T \uparrow \ln K \uparrow$.

Зависимость от давления:

ΔG°_m не зависит от P , т.е. $\left(\frac{\partial K}{\partial P}\right)_T = 0$. Но:



Пусть в р-ию вступает $n_A = n \epsilon$, тогда $n_B = 2n \epsilon$.

При этом количество A убывает на $n \epsilon$:

$$A: n - n \epsilon = n(1 - \epsilon)$$

A количество B возрастает на $2n \epsilon$.

$$B: 2n \epsilon$$

$$x_A = \frac{n(1 - \epsilon)}{n(1 - \epsilon) + 2n \epsilon} = \frac{1 - \epsilon}{1 + \epsilon}; \quad x_B = \frac{2n \epsilon}{n(1 - \epsilon) + 2n \epsilon} = \frac{2 \epsilon}{1 + \epsilon}$$

$$K_p = \frac{P_B^2}{P_A} = \frac{x_B^2 \cdot P^2}{x_A \cdot P} = \left(\frac{x_B^2}{x_A}\right) \cdot P = \left[\frac{4 \epsilon^2 (1 + \epsilon)}{(1 + \epsilon)(1 - \epsilon)}\right] P = \left[\frac{4 \epsilon^2}{1 + \epsilon^2}\right] P$$

Раз K не зависит от P , значит, ϵ зависит от P .

$$K_p = \left(\frac{4 \epsilon^2}{1 + \epsilon^2}\right) P; \quad \frac{4 \epsilon^2}{1 + \epsilon^2} = K_p / P; \quad 4 \epsilon^2 = \frac{K_p}{P} (1 + \epsilon^2);$$

$$4 \epsilon^2 = \frac{K_p}{P} + \frac{K_p}{P} \epsilon^2;$$

$$4 \epsilon^2 - \frac{K_p}{P} \epsilon^2 = \frac{K_p}{P};$$

$$\epsilon^2 \left(4 - \frac{K_p}{P}\right) = \frac{K_p}{P};$$

$$\epsilon^2 = \frac{K_p}{P} : \left(4 - \frac{K_p}{P}\right) = \frac{K_p}{P} \cdot \left(\frac{4P - K_p}{P}\right)$$

$$= \frac{K_p \cdot P}{P \cdot (4P - K_p)} = \frac{K_p}{4P - K_p}$$

$$\epsilon = \sqrt{\frac{K_p}{4P - K_p}}$$

т.е. при изменении давления

изменяется ϵ - количество

прореагировавших в-в.

Если оно одинаково для всех

реактивов, то равновесие не

сдвигается. Если оно разное,

то равновесие сдвигается

к меньшему ϵ при повы-

шении давления.

Электрохимия

Бишет №35. Движение ионов в растворе. Удельная и эквивалентная электропроводность.

Электролиты - в-ва, подверженные при взаимодействии с растворителем диссоциации на ионы и обладающие раствором способностью проводить электрический ток. Являются проводниками II рода, когда прохождение тока вызывает перенос массы.

Способность в-ва проводить ток зависит от подвижности ионов и характеризуется электропроводностью.

$$\text{Электропроводность: } L = \frac{I}{R} = K \frac{S}{l}$$

S - площадь поперечного сечения проводника

l - его длина

R - сопротивление

K - удельная электропроводность

т.е. электропроводность р-ра между электродами площадью 1 см^2 , отстоящими друг от друга на 1 см .
[$\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$]; [$\text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1}$]; [см/м].

Закон Ома: $R = \frac{U}{I}$ U - разность потенциалов
 I - сила тока

$$K = \frac{I/S}{U/l} = \frac{i}{X} \quad i - \text{плотность тока}$$

X - градиент потенциала

т.е. K - количество электричества, проходящее за 1 с через 1 см^2 сечения при градиенте потенциала 1 в/см .

Эквивалентная электропроводность λ :

характеризует проводящую способность всех ионов, образующихся из 1 экв электролита в растворе данной концентрации, помещенной между двумя параллельными электродами одинаковой формы и площади, расстояние между которыми равно 1 см .

Если при этом между электродами находится некий объем $V \text{ см}^3$, то площадь поверхности каждого электрода, соприкасающаяся с раствором, равна $V \text{ см}^2$.

Тогда

$$\lambda = K \cdot V = \frac{K \cdot 1000}{C} \quad \begin{array}{l} \text{с [г-экв/л]} \\ \text{концентрация} \end{array}$$

или для молярных конц-ий (M)

$$\lambda = \frac{\kappa}{m \cdot z_+ \cdot \delta_+} = \frac{\kappa}{m \cdot |z_-| \cdot \delta_-}$$

z_{\pm} - заряд иона
 δ_{\pm} - кол-во таких ионов в молекуле

Бишет № 36. Закон Кольрауша для растворов сильных электролитов. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации. Подвижность ионов. Механизм переноса.

Сильные электролиты подчиняются закону Кольрауша в разбавленных растворах:

$$\lambda = \lambda^{\circ} - A \sqrt{c}$$

A - константа при данной температуре для данного электролита и растворителя; чем больше ^{заряд} ионов, на которые распадается молекула, и чем больше λ° , тем больше A.

c - конц-я;

λ° - предельное значение λ° - электропроводность при бесконечном разбавлении.

Электропроводность возрастает с увеличением разбавления и достигает предельного значения - электропроводности при бесконечном разбавлении, т.е. при бесконечно малой концентрации.

В разбавленном бесконечно растворе катодный ион вносит в общую электропроводность определенный вклад, не зависящий от природы других ионов.

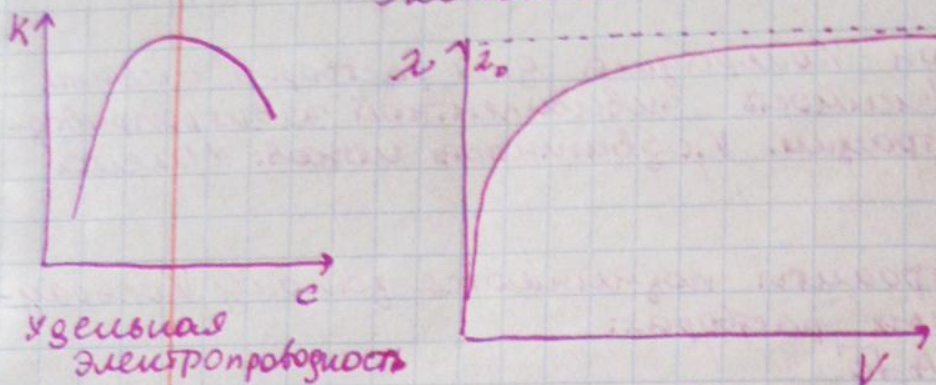
Поэтому
$$\lambda^{\circ} = \lambda^{\circ}_+ + \lambda^{\circ}_-$$

λ°_+ и λ°_- - предельные подвижности катодна и аниона, равны эквивалентным электропроводностям катодна и аниона при бесконечном разбавлении.

В отсутствие взаимодействия между ионами удельная электропроводность должна линейно возрастать при СТ, а эквивалентная - не зависеть от c. Но это наблюдается лишь в разбавленных растворах, где упомянутые вз-я отсутствуют или малы. При СТ сначала КТ, т.к. увеличивается число ионов в единице объема. Но затем возникают силы вз-я между ионами, при СТ они возрождаются, что приводит к снижению скорости движения ионов и замедлению

роста электропроводности. Затем в 3-й половине
уменьшаются, что при с $\rightarrow \infty$.

Эквивалентная же электропроводность
V-разбавления
[$\text{г}^2/\text{г} \cdot \text{эив}$]
1/c.



Подвижность ионов

Пусть есть трубка поперечным сечением $S \text{ см}^2$, запол-
ненная раствором бинарного электролита, где

$c_+ = c_- = c$ - кон-я ионов

v_+' и v_-' - скорости движения анионов и катионов (см/с)

l - расстояние между электродами (см)

U - разность потенциалов (В).

Под действием электрического поля за 1 сек и като-
ду переместятся v_+' и v_-' моль катионов, перенесут
они кол-во электричества (амперы) равно

$$I_+ = v_+' \cdot S \cdot c_+ \cdot F$$

и для анионов $I_- = v_-'$. $S \cdot c_- \cdot F$.

Общая сила тока

$$I = I_+ + I_- = c_+ \cdot F \cdot S (v_+' + v_-')$$

$$\text{Но } I = \frac{U}{R} = U \cdot \lambda = \frac{U \cdot \kappa \cdot S}{l} = \frac{\lambda \cdot c_+ \cdot S \cdot U}{1000 \cdot l}$$

c - кон-я электролита (г-эив/л).

$$\text{Тогда } \lambda = (v_+' + v_-') \cdot F \cdot \frac{c_+}{c} \cdot 1000, \text{ где}$$

$$v_+' = v_+' \cdot \frac{e}{U} = \frac{v_+'}{X} \quad \text{и} \quad v_-' = v_-' \cdot \frac{e}{U} = \frac{v_-'}{X} \quad \text{абсолютные}$$

$$\left. \begin{aligned} v_+' \cdot F &= \lambda_+ \\ v_-' \cdot F &= \lambda_- \end{aligned} \right\} \text{ подвижности ионов}$$

Для сильных электролитов $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$

Для слабых $\lambda = (\lambda_+ + \lambda_-) \cdot \alpha$

при $c \rightarrow 0 \quad \lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$ и для сильных, и для
слабых.

При высоких конц-ях возникают мешающие в3-я, и тогда $f = \frac{\lambda}{\lambda^0}$ - мера электростатических взаимодействий

Козорорицент электропроводности.

Число переноса иона - доля тока, переносимая им.

Для бинарного электролита это

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{число переноса катиона}$$

$$t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{число переноса аниона}$$

Для нескольких электролитов:

$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{\lambda_i c_i}{\sum \lambda_i c_i} = \frac{v_i c_i}{\sum v_i c_i}; \quad \sum t_i = 1$$

Для бесконечно разбавленного рств - предельные числа переноса:

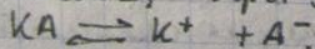
$$t_+^0 = \frac{\lambda_+^0}{\lambda^0}; \quad t_-^0 = \frac{\lambda_-^0}{\lambda^0}$$

Билет №37. Теория Аррениуса для слабых электролитов. Закон разведения Оствальда.

Теория электролитической диссоциации Аррениуса: молекулы электролита в рств. распадается на ионы. Диссоциация обратима, и поэтому может быть полной и неполной. α - степень диссоциации.

- Сильные электролиты - полная диссоциация
- Слабые электролиты - незначительная, неполная диссоциация.

Процесс образования ионов подчиняется закону действующих масс, при этом устанавливается равновесие:



$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} \quad \text{константа диссоциации}$$

Но величине α 0 или электролита судить нельзя, т.к. α зависит от c , а по K_d - можно.

Если 1 моль KA растворен в V литрах раствора (V - разведение, $V = 1/c$), то $c_{A^-} = c_{K^+} = \frac{\alpha}{V}$; а $c_{KA} = \frac{(1-\alpha)}{V}$.

Тогда $\kappa_g = \frac{\alpha^2}{\nu(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$

Это - закон разведения Оствальда

справедлив для бинарных электролитов

Применяем для слабых. Потому что в сильных электролитах происходит полная диссоциация, поэтому они характеризуются более сильными вз-ями между ионами.

Для слабых электролитов выполняется соотношение $\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha$ (ур-е Аррениуса);

тогда $\kappa_g = \frac{c \cdot \lambda^2}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)}$ - другая форма записи закона разведения Оствальда.

С помощью него из λ можно найти λ^0 и κ_g :

$c\lambda = -\kappa\lambda^0 + \frac{\kappa(\lambda^0)^2}{\lambda}$; $c\lambda = f\left(\frac{1}{\lambda}\right) \Rightarrow$ по наклону прямой находим κ

или $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{1}{\kappa(\lambda^0)^2} \cdot c\lambda$. $\frac{1}{\lambda} = f(c\lambda) \Rightarrow$ по наклону прямой находим λ^0 .

Бишет №38. Активность иона. Средний ионный коэффициент активности. Теория Дебая-Хюккеля.

Метод активностей: электростатическое вз-е между ионами приводит к их связыванию, отчего их концентрация меньше, чем на самом деле.

Активность - "камуцающаяся" концентрация

$a = \gamma \cdot m$

m - моляльность

γ - коэффициент активности - мера отклонения реальных от идеальности. При $c \rightarrow 0$ $\gamma \rightarrow 1$ и $a \rightarrow c$, т.к. уменьшаются межмолекулярные вз-я.

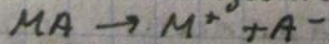
$a(m) = \gamma_m \cdot m$ - моляльный

$a(N) = \gamma(N) \cdot N$

$a(c) = \gamma_c \cdot c$ молярный

рациональный.

Для сильного электролита хим. потенциал равен сумме хим. потенциалов ионов.



$\mu_{MA} = \mu_{M^+} + \mu_{A^-}$;

$\mu_{MA}^0 + RT \ln a_{MA} = \mu_{M^+}^0 + RT \ln a_{M^+} + \mu_{A^-}^0 + RT \ln a_{A^-}$

т.к. реальные электролиты всегда идеальные.

П.к. $\mu_{MA}^0 = \mu_{M^+}^0 + \mu_{A^-}^0$, то $a_{MA} = a_{M^+} \cdot a_{A^-}$

Отдельно a_+ и a_- определить нельзя, поэтому определим среднюю ионную активность:

$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-}$ (бинарный электролит)

в общем случае $a_{\pm} = \sqrt[\delta]{a_+^{\delta_+} \cdot a_-^{\delta_-}}$

где $\delta = \delta_+ + \delta_-$

и тогда $a = (a_{\pm})^{\delta}$

Средний ионный коэффициент активности:

$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}$ для бинарного

$\gamma_{\pm} = \sqrt[\delta]{\gamma_+^{\delta_+} \cdot \gamma_-^{\delta_-}}$ общий случай.

Ионная сила - характеристика влияния зарядов и концентраций всех ионов в растворе на коэффициенты активности:

$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$ m - моляльность иона
 z - его заряд

Закон ионной силы (разд. ретв)

Коеф. активности электролита зависит от ионной силы, но не зависит от вида ионов в растворе.

Концентрация электролита:

средняя ионная моляльность

$m_{\pm} = (m_+^{\delta_+} \cdot m_-^{\delta_-})^{1/\delta} = m (\nu_+^{\delta_+} \cdot \nu_-^{\delta_-})^{1/\delta}$

$m = m_{\pm} / \nu_{\pm} = m / \delta$ - моляльность электролита.

Теория Дебая-Хюккеля:

Пусть электролиты в ретв. полностью диссоциированы, растворитель представляет собой непрерывную среду с диэлектрической проницаемостью ϵ , все отклонения активности от кон-ции обусловлены только кулоновскими силами между ионами. При этом ионы окружены ионной атмосферой: вокруг катиона будет больше анионов и наоборот. И пусть вокруг каждого иона есть сфера с размазанной по ней противоположным зарядом, зависящая от ϵ , T и кон-ции частиц.

Тогда предельный закон Дебая-Хюккеля:

$$\ln \gamma_{\pm} = - |z_+ z_-| \cdot A \cdot \sqrt{I}$$

A - константа, зависит от диэлектрической проницаемости растворителя ϵ и от T.

$$A \text{ [л}^3/\text{моль]}.$$

Выполняется для $c < 0,01$ моль/кг.

Расширенный закон Дебая-Хюккеля

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + B I^{1/2}}$$

B - коэффициент, учитывающий собственные размеры ионов.

Выполняется для $c < 0,1$ моль/кг.

III приближение Дебая-Хюккеля - учет

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} + CI$$

анизотропии рств-ра (т.е. рств - не непрерывная среда с одинаковой ϵ всюду).

CI - эмпирическое поправочное слагаемое.

Зависимость среднего ионного коэффициента активности от \sqrt{I} .

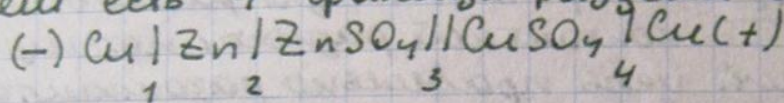


Билет №39. Электрохимический потенциал. Электрохимическая сила.

Окислительно-восстановительные реакции состоят из полуреакций окисления и восстановления. Если их разделить в пространстве, соединив перемычкой Z , то получим электрохимическую цепь.

Если в цепи идет самопроизвольная р-ия - это гальванический элемент.

В нем есть 4 границы разреза фаз:



На них существуют скачки потенциала:

- 1 - контактный
- 2 и 4 - ме/рств соли
- 3 - диффузионный.

Для систем с заряженными частицами изменение энергии Гиббса включает работу по переносу массы в-ва и заряда:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i \varphi_i de_i = -SdT + Vdp + \sum_i (\mu_i + z_i F \varphi_i) dn_i$$

где $\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \mu_i + z_i F \varphi_i$ - электрохимический потенциал.

Условие равновесия - равенство $\tilde{\mu}_i$ (Me^+ в крист. решетке Me) и $\tilde{\mu}_i$ (Me^+ в р-ве).

Пусть 2 - раствор соли Me ; 2' - крист. решетка Me .

$$\tilde{\mu}_i^2 = \mu_i^2 + z_i F \varphi_i^2 \quad \text{2-это не квадрат, а обозначение фазы!!!}$$

$$\tilde{\mu}_i^{2'} = \mu_i^{2'} + z_i F \varphi_i^{2'}$$

$$\tilde{\mu}_i^2 = \tilde{\mu}_i^{2'}; \quad \tilde{\mu}_i^2 - \tilde{\mu}_i^{2'} = 0. \quad \text{Отсюда электрический потенциал на границе 2 равен:}$$

$$\Delta \varphi = - \frac{\mu_i^2 - \mu_i^{2'}}{z_i F} \quad \text{т.е. скачок потенциала обуславливается различием } \tilde{\mu} \text{ в р-ве и в крист. решетке металла.}$$

А поскольку μ_i в растворе зависит от a_i и от много еще чего, а μ_i в крист. решетке Me - постоянная, то

$$\Delta \varphi = \frac{\mu_i^0 - \mu_i^{2'}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i = \Delta \varphi^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i, \quad \text{где}$$

742
 $\Delta\varphi^0$ - скачок потенциала при $a_i = 1$.

Другие потенциалы:

1) Диффузионный - возникает на границе раздела двух электролитов, различающихся видами или концентрациями. Причина - различие в подвижности ионов. Очень мал и исчезает при использовании солевого мостика.

2) Контактный - на границе металл/металл, причина - разность работ выхода \bar{e} .

$$\Delta\varphi_{M_1/M_2} = \frac{\mu_{e^{M_1}}}{F} - \frac{\mu_{e^{M_2}}}{F}$$

выражение для равновесной контактной разности потенциалов.

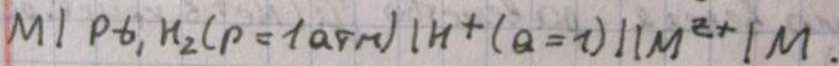
Если электрохимич. цепь правильно разомкнута, т.е. начинается и кончается одним и тем же металлом, то $\Delta\varphi_{M_1/M_2}$ исчезает.

Разность потенциалов между концами проводников I рода в гальваническом элементе, или сумма скачков всех потенциалов - ЭДС цепи E :

$$E = \Delta\varphi_{\text{сн}} - \Delta\varphi_{\text{зн}} + \Delta\varphi_{\text{конг}} + \Delta\varphi_{\text{дифф.}}$$

При преобладании диффузионного и контактного потенциалов - электродные потенциалы.

Также электродный потенциал - измеренный относительно стандартного электрода водородного электрода в цепи:



ЭДС этой цепи - электродный потенциал.

Стандартный электродный потенциал - возникающий при погружении металла в раствор его ионов с $a = 1$ при $T = 25^\circ\text{C}$, измеряется относительно стандартного водородного электрода, ~~где~~ E^0 которого равен 0.

Потенциал одного электрода измерить нельзя, можно лишь измерить ЭДС ячейки: $E = E^0_{\text{сн}} - E^0_{\text{зн}}$, например.

Электродный потенциал считается положительным, если относительно водородного электрода на нем идет восстановление, и отрицательным, если окисление.

$$E_{\text{Элемента}} = E_{\text{окисления}} - E_{\text{восст.-я}}$$

Билет №40. Основные типы электродов и гальванических элементов.

1. Электроды

• Электроды I рода

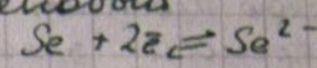
равновесие между электронейтральной частицей и соответствующими ионами.

- обратимые по катиону
восст. форма - металл
окисл. форма - ион металла

Zn/Cu - электроды

$$\Delta\psi = \Delta\psi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}$$

- обратимые по аниону - селеновые
восст. форма - ион металла
окисл. форма - металл



$$\Delta\psi = \Delta\psi^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Se^{2-}}$$

- амальгамные
- газозные

• Электроды II рода

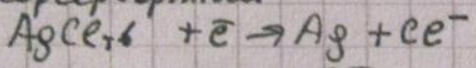
Состоит из металла, покрытого слоем его трудно растворимой соли, погруженного в раствор хорошо растворимой соли с этим же анионом.

2 равновесия:

- между металлом и катионом трудно растворимой соли
- между анионом трудно растворимой соли и анионом в растворе.

Окисленная форма - трудно растворимая соль
Восст.-я форма - металл и анион раствора.

н.р. хлорсеребряный



$$\Delta\psi = \Delta\psi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

• Редокс-электроды

Материал электрода в р-не не участвует и только переносит электроны.

2. Гальванические элементы

• Химические

В основе действия лежит химическая р-ция.

Например, элемент из водородного и кислородного электродов (используется для получения электроэнергии с высоким КПД - топливный элемент), или из водородного и хлорсеребряного электродов, и т.д.

• Концентрационные

В основе действия - процесс выравнивания концентраций в двух р-вах одной и той же электролита.

Материал обоих электродов имеет одинаковую природу, но различаются концентрации (или активности) участников r -ий:

пример - два водородных электрода, имеющих разную активность ионов водорода. Работает за счет переноса ионов из раствора с большей активностью в раствор с меньшей активностью

Также элементы делится на 2 группы по другому принципу: по наличию/отсутствию жидкостного соединения (солевой мостик)

• Без переноса - электроды разведены в пространстве и связаны соевым мостиком.

При этом один электрод должен быть обратим по катиону, а другой - по аниону (нр, водородный и хлорсеребряный).

• С переносом - электроды находятся в одном сосуде, не нужен солевой мостик, могут быть даже одинаковой типа. Н-р, два водородных с равными $a(H^+)$.

А так же:

• Окислительно-восстановительные - хотя бы один электрод является окислительно-восстановительным.

$$\ln K(T) = \ln K(T^*) - \left(\frac{\Delta G_{\text{см}}(T)}{RT} \right)$$
$$\ln K(T) = \ln K(T^*) - \frac{\Delta H^{\circ}(T)}{RT}$$