Ì åæäóíàðîäíàÿ Àêàäåìèÿ Íàóê
International Academy of Sciences

Öåíòðà Íîîñôåðíîé Çàùèòû
Centre Noospheric of Defence
Õèìè÷åñêàÿ Ëàáîðàòîðèÿ
Chemical Laboratory

Àêàäåìèê ÖÍÇ Êóòîëèí Ñ. À.
×ëåí-êîðð. ÖÍÇ Ïèñè÷åíêî Ã. Ì.

ÝËÅÌÅÍÒÀÐÍÛÉ ÊÓÐÑ ÔÈÇÈ×ÅÑÊÎÉ ÕÈÌÈÈ

Êîíñïåêò ëåêöèé
äëÿ ñòóäåíòîâ òåõíè÷åñêèõ ÂÓÇîâ

Chem.Lab.NCD
Íîâîñèáèðñê 2001

ÓÄÊ54(078)
ÁÁÊ24.3
Ê01

Êóòîëèí Ñ.À., Ïèñè÷åíêî Ã. Ì. Ýëåìåíòàðíûé êóðñ ôèçè÷åñêîé õèìèè (Êîíñïåêò ëåêöèé äëÿ ñòóäåíòîâ òåõíè÷åñêèõ ÂÓÇîâ). Íîâîñèáèðñê: Èçä.-âî Chem.Lab.NCD, 2001. – 104ñ.

ISBN-5-85921-054-075

Êîíñïåêò ëåêöèé äëÿ ñòóäåíòîâ èíæåíåðíûõ ñïåöèàëüíîñòåé ÂÓÇîâ.

Êóðñ ëåêöèé ÿâëÿåòñÿ îáîáùåíèåì â îáëàñòè ìàòåðèàëîâåäåíèÿ è õèìè÷åñêîãî äèçàéíà â ôîðìå êîìïüþòåðíîãî ìîäåëèðîâàíèÿ ïðîöåññîâ è ÿâëåíèé, êîòîðûå ðàçðàáàòûâàþòñÿ àêàäåìèêîì Ñ.À.Êóòîëèíûì óæå áîëåå 30ëåò. À ÷ëåíîì-êîðð. Ïèñè÷åíêî Ã. Ì. àïðîáèðîâàëèñü íà ýëåìåíòàõ îðãàíè÷åñêîé è ôàðìàêîëîãè÷åñêîé õèìèè.

Ïî ñóùåñòâó êóðñ ñîîòâåòñòâóåò îáúåìó ìàòåðèàëà ñïåöèàëüíîñòè 330200- *Èíæåíåðíàÿ çàùèòà îêðóæàþùåé ñðåäû*, êîòîðàÿ ïðåäóñìàòðèâàåò ñòàíäàðòîì îáó÷åíèÿ 600 ó÷åáíûõ ÷àñîâ ïî íåîðãàíè÷åñêîé, ôèçè÷åñêîé è îðãàíè÷åñêîé õèìèè äëÿ ñòóäåíòîâ I-III êóðñîâ, à òàê æå âëèÿòåò â ñåáÿ êóðñ - "Êîíñòðóêöèîííûå ìàòåðèàëû" êàê ìàòåðèàëû êîìïîçèöèîííûå äëÿ ðàçëè÷íûõ öåëåâûõ ïðîãðàìì òðàíñïîðòíîé òåõíèêè.

Â ëåêöèÿõ ïðåäñòàâëåíû íå òîëüêî îñíîâíûå çàêîíîìåðíîñòè, íî è óãëóáëåííî ðàçáèðàþòñÿ âîïðîñû êèçèêî-õèì÷åñêîãî àíàëèçà è êîìïüþòåðíîãî ìîäåëèðîâàíèÿ ÿâëåíèé è ïðîöåññîâ õèìèè â ñâåòå ïåðèîäè÷åñêîãî çàêîíà Ä.È. Ìåíäåëååâà, õèì÷åñêîé ñâÿçè, òåðìîäèíàìèêè ñòðîåíèÿ ðàñòâîðîâ è êðèñòàëëîâ, ñâîéñòâ êîëëîèäíûõ è äèñïåðñíûõ ñèñòåì (ñì., íàïðèìåð, ìîíîãðàôèþ ñ äèñêóññèåé äëÿ ÝÂÌ: Ñ.À.Êóòîëèí, Â.È.Êîòþêîâ, Ã. Ì. Ïèñè÷åíêî «Êèáåðíåòè÷åñêèå ìîäåëè â ìàòåðèàëîâåäåíèè», Íîâîñèáèðñê: Chem.Lab.NCD, 1996. 226ñ., è áðîøþðó: Ñ.À.Êóòî-ëèí, Ã. Ì. Ïèñè÷åíêî, À.Ñ.Êàïðàí «Êîìïüþòåðíûå ìîäåëè êîíñòðóêöèîííûõ ñâîéñòâ ñòàëåé. Íîâîñèáèðñê: Chem.Lab.NCD, 1997–50ñ., Êóòîëèí Ñ.À., Ïèñè÷åíêî Ã. Ì., Êîòþêîâ Â.È. «Íåîð-ãàíè÷åñêîå ìàòåðèàëîâåäåíèå» (Ñèíòåç, ñâîéñòâà, ìîäåëè, êèáåðíåòèêà). – Ó÷åáíîå ïîñîáèå. Íîâî-ñèáèðñê: Chem.Lab.NCD, 1997.p.186.),ñì îòðè:—.Chem.Abstr.,v.126,119426,1997;v.127, 208625, 1997; v127, 207659,1997

Ê 205664-184 áåç îáúÿâë.
001(069)-01

®©*Êóòîëèí Ñ.À., Ïèñè÷åíêî Ã. Ì., 2001*

Ñîäåðæàíèå

Ëåêöèÿ ¹1	Ââåäåíèå. Ïðåäìåò ôèçè-÷åñêîé õèìèè.	5
Ëåêöèÿ ¹2	Ôèçèêî-õèìè÷åñêàÿ ñèñòåìà è ïåðâûé çàêîí òåðìîäèíàìèêè	10
Ëåêöèÿ ¹3	Âòîðîé çàêîí òåðìîäèíàìèêè	16
Ëåêöèÿ ¹4	Òåðìîõèìèÿ	23
Ëåêöèÿ ¹5	Òåðìîäèíàìèêà õèìè÷åñêîãî ðàâíîâåñèÿ	29
Ëåêöèÿ ¹6	Òåðìîäèíàìèêà èäåàëüíûõ è ðåàëüíûõ ðàñòâîðîâ	35
Ëåêöèÿ ¹7	Ïðàâèëî ôàç Ãèááñà è ôèçèêî-õèìè÷åñêèé àíàëèç ñïëàâîâ	43
Ëåêöèÿ ¹8	Ìåòîä ðàñòâîðèìîñòè è ôèçèêî-õèìè÷åñêèé àíàëèç ðàñòâîðîâ	52
Ëåêöèÿ ¹9	Îñíîâû õèìè÷åñêîé êèíåòèêè	57
Ëåêöèÿ ¹10	Òåïëîâûå ñòîëêíîâåíèé, ïåðåõîäíîãî ñîñòîÿíèÿ è èõ ïðèëîæåíèÿ	61
Ëåêöèÿ ¹11	Óðàâíåíèÿ Ôîêêåðà-Ïëàíêà è åãî ïðèëîæåíèÿ	68
Ëåêöèÿ ¹12	Òåðìîäèíàìèêà íåðàâíîâåñíûõ ïðîöåññîâ	73
Ëåêöèÿ ¹13	Ýëåìåíòû ýëåêòðîõèìèè	76
Ëåêöèÿ ¹14	Ýëåêòðîäèâèæóùèå ñèëû è ýëåêòðîäíûå ïðîöåññû	80
Ëåêöèÿ ¹15	Êîëëîèäíàÿ õèìèÿ	86
Ëåêöèÿ ¹16	Õèìè÷åñêèé äèçàéí	96
Ðåêîìåíäóåìûå ó÷åáíèêè, ó÷åáíûå ïîñîáèÿ, ìåòîäè÷åñêèå óêàçàíèÿ		99

The content

Lecture ¹ 1	Introduction. A subject of physical chemistry	5
Lecture ¹ 2	Physicochemical system and first law of thermodynamics	10
Lecture ¹ 3	The second law of thermodynamics	16
Lecture ¹ 4	Thermochemistry	23
Lecture ¹ 5	The thermodynamics of a chemical equilibrium	29
Lecture ¹ 6	The thermodynamics of ideal and actual solutions	35
Lecture ¹ 7	A rule of phases of Gibbs and physicochemical Analysis of alloys	43
Lecture ¹ 8	A method of a miscibility and physicochemical Analysis of solutions	52
Lecture ¹ 9	Basis of a chemical kinetics	57
Lecture ¹ 10	The theory of collisions, transitions estate abd their appendix	61
Lecture ¹ 11	The equations of Fokker-Planck and its appendices	68
Lecture ¹ 12	Thermodynamics of non-equilibrium processes	73
Lecture ¹ 13	Devices of an electrochemistry	76
Lecture ¹ 14	Electromotive forces and electrode processes	80
Lecture ¹ 15	A colloid chemistry	86
Lecture ¹ 16	Chemical Design	96
The recommended textbooks, manuals, methodical instructions .		99

Ë å ê ö è ÿ ¹ 1

Â â å ä å í è å .
Ïðåäìåò ôèçè÷åñêîé õèìèè

Ïëàí:

Ââåäåíèå. Îñíîâàíèå ïðåäìåòà ôèçè÷åñêîé õèìèè â ó÷åíèÿõ Ìåíäåëååâà, Áóòëåðîâà, Áåêåòîâà, Íåðíñòà, Âàíò - Ãîôôà, Ãèááñà è Êóðíàêîâà.

Ìåòîäû ôèçè÷åñêîé õèìèè; Ýíåðãèÿ è àãðåãàòíûå ñîñòîÿíèÿ ìåòîäà ôèçè÷åñêîé õèìèè.

1. Ââåäåíèå. Îñíîâàíèå ïðåäìåòà ôèçè÷åñêîé õèìèè â ó÷åíèÿõ Ìåíäåëååâà, Áóòëåðîâà, Áåêåòîâà, Íåðíñòà, Âàíò - Ãîôôà, Ãèááñà è Êóðíàêîâà.

Ïî âñåé âèäèìîñòè, â íàóêå "Õèìèÿ" íåò ïðåäìåòà ñòîëü ôóíäàìåíòàëüíîãî ïî ñâîåé çíà÷èìîñòè ñ òî÷êè çðåíèÿ îáîáùåíííîñòè ïîäõîäà ê îïèñàíèþ õèìè÷åñêèõ ÿâëåíèé, ÷åì ìåòîä ôèçè÷åñêîé õèìèè. Ýòà òàêàÿ îáëàñòü çíàíèÿ, î êîòîðîé íåò ñìûñëà ãîâîðèòü, åñëè â ñîçíàíèè ÷åëîâåêà íåò íàâûêîâ õèìè÷åñêîãî ìûøëåíèÿ. Íî ýòî è òàêàÿ îáëàñòü çíàíèÿ, â êîòîðîé áåç çíàíèÿ è íàëè÷èÿ íàâûêîâ ôèçè÷åñêîãî, ýêñïåðèìåíòàëüíî - òåîðåòè÷åñêîãî ïîäõîäà íåâîçìîæíî ïîíÿòü ãëóáèííîé ñóùíîñòè õèìè÷åñêèõ ÿâëåíèé êàê ñ òî÷êè çðåíèÿ õèìè÷åñêèõ ïðåâðàùåíèé, àïðèîðíîãî äîêàçàòåëüñòâà âîçìîæíîñòè ñèíòåçà õèìè÷åñêîãî âåùåñòâà, òàê è êà÷åñòâåííîãî, è êîëè÷åñòâåííîãî îïèñàíèÿ ñâîéñòâ âåùåñòâà, îáðàçîâàíèå êîòîðîãî ïðîèñõîäèò âî âðåìåíè â ðàçëè÷íûõ àãðåãàòíûõ ñîñòîÿíèÿõ (ðàñòâîð, ðàñïëàâ, ãàç, èõ ñìåñè) ïðè èçó÷åíèè òàêîé ñèñòåìû, íàïðèìåð, â ìàãíèòíîì, ýëåêòðè÷åñêîì ïîëå èëè â ïëàçìåííîì ñîñòîÿíèè.

Âîò ïî÷åìó ïðåäìåò ôèçè÷åñêîé õèìèè åñòü îïèñàíèå ìíîãîîáðàçèÿ õèìè÷åñêèõ ÿâëåíèé ìåòîäàìè ýêñïåðèìåíòàëüíîé è òåîðåòè÷åñêîé ôèçèêè.

Òåðìîäèíàìèêà êàê íàóêà î ñîñòîÿíèè è ñîçìåíåíèè ýíåðãèè âåùåñòâà ñ òåìïåðàòóðîé è äàâëåíèåì, êîíå÷íî æå ñâÿçàíà ñ èìåíàìè òàêèõ âûäàþùèõñÿ ó÷åíûõ êàê Êàðíî, Êëàóçèóñ, Áîëüöìàí, Êèðõãîôô è Ãåëüìãîëüö, Ãèááñ.

Îäíàêî ñëåäóåò èìåòü ââèäó, ÷òî ðàçäåëû òåðìîäèíàìèêè ïðèìåíèòåëüíî ê õèì è÷åñêèì ÿâëåíèÿì áûëè îñìûñëåíû è ïîíÿòû êàê íàóêà, ïðåæäå âñåãî, òèòàíàìè õèìèè íà ïëå÷àõ êîòîðûõ ñòðîèëîñü çäàíèå íàóêè "Ôèçè÷åñêàÿ õèìèÿ".

ÝËÅÌÅÍÒÀÐÍÛÉ ÊÓÐÑ ÔÈÇÈ×ÅÑÊÎÃÎ ÕÈÌÈÈ

Ìàãèñòåðñêàÿ äèññåðòàöèÿ *Ä.È. Ìåíäåëååâà*(1834-1907) ñîäåðæèò ðàçâèòèå çàêîíà Êëàïåéðîíà ïðèìåíèòåëüíî ê ïðîöåññàì ÷èñëî ìîëåêóë ãàçà, ïîçâîëÿÿ îïðåäåëÿòü åãî ìîëåêóëÿðíûé âåñ ïî ôîðìóëå:

$$PV = nRT = \frac{m}{M} \cdot RT$$

ãäå P,V,T,R— äàâëåíèå, îáúåì è òåìïåðàòóðà ãàçà, à R— ãàçîâàÿ ïîñòîÿííàÿ,a n, m, M— ÷èñëî ìîëåé, ìàññà ãàçà è ìîëåêóëÿðíûé âåñ ãàçà.

Ýòî îäíà èç ïåðâûõ ôóíäàìåíòàëüíûõ ôèçèêî-õèìè÷åñêèõ çàêîíîìåðíîñòåé, ïîçâîëÿþùèõ ñâÿçàòü ìîëåêóëÿðíûé âåñ ãàçà ñ åãî ñâîéñòâàìè. Ïî ñóùåñòâó äàëüíåéøèå èññëåäîâàíèÿ Ä.È. Ìåíäåëååâà ïðèâåëè åãî ê ðàñøèðåíèþ çàêîíà òÿãîòåíèÿ Íüþòîíà îòíîñèòåëüíî óñòàíîâëåíèÿ ïåðèîäè÷åñêîé çàâèñèìîñòè ñâîéñòâ õèìè÷åñêèõ ýëåìåíòîâ îò âåëè÷èíèõ àòîìíûõ âåñîâ! Èç ïðèæèçíåííîãî 4-ãî èçäàíèÿ åãî "Îñíîâ Õèìèè" ñîâåðøåííî î÷âèäíî, ÷òî òàêîãî ðîäà çàêîíîìåðíîñòè áûëà âûâåäåíà èì íà îñíîâàíèè èññëåäîâàíèé Äþëîíãà è Ïòè, ïîñêîëüêó "àòîìíûå òåïëåìêîñòè ïðîñòûõ òåë, âçÿòûõ èëè â òâåðäîì ñîñòîÿíèè ïðè îáûêíîâåííîé òåìïåðàòóðå, èëè ñðàâíåííûõ â ãàçîîáðàçíîì âèäå ïðè îáíèõ è òàõ æå óñëîâèÿõ... âåñüìà áëèçêè ìæäó ñîáîé"[1]. Ôàêòè÷åñêè ýòî ïî Ìåíäåëåâó îçíà÷àåò:

$$A = \frac{3R}{c_{óä}}$$

Ñâîéñòâî ýëåìåíòà (â äàííîì ñëó÷àå åãî àòîìíûé âåñ) ïåðèîäè÷åñêè çàâèñèò îò åãî óäåëüíîé òåïëîåìêîñòè (â äàííîì ñëó÷àå îáàòíî ïðîïîðöèîíàëüíî), à ÷èñëèòåëü ýòîé çàâèñèìîñòè åñòü âåëè÷èíà ïîñòîÿííàÿ. Òåì ñàìûì ïåðèîäè÷åñêèé çâîí õèì÷åñêèõ ýëåìåíòîâ Ä.È. Ìåíäåëåâà åñòü ôóíäàìåíòàëüíàÿ ôèçèêî - õè÷ìè÷åñêàÿ çâîíìåðíñòü.

Òåîðèÿ õèì÷åñêîãî ñòðîåíèÿ *À. Ì .Áóòëåðîâà* (1828-1886) óñòàíàâëèâàåò çâîíìåðíñòè ìåæäó ñâîéñòâàìè è ñòðîåíèåì âåùåñòâà, ïðîèëëþñòðèðîâàâ âïåðâûå îáðàçîâàíèå òàóòîìåðíûõ ôîðì îðãàíè÷åñêèõ ñîåäèíåíèé, ò.å. ñîåäèíåíèé, èìåþùèõ îäèíàêîâûé êà÷åñòâåííûé è êîëè÷åñòâåííûé ñîñòàâ (èçîìåðû), êîòîðûé äèíàìè÷åñêè, êèíåòè÷åñêè îáðàòèìî èçìåíÿåò ñâîå ñòðîåíèå (òàóòîìåðíîå ïðåâðàùåíèå). Òåì ñàìûì è çäåñü ìû âñòðå÷àåìñÿ ñ ïðåâðàùåíèåì õèì÷åñêîé ïðèðîäû ñîåäèíåíé, ÷òî ïðèâîäèò ê èçìåíåíèþ èõ ôèçè÷åñêèõ ñâîéñòâ (ïëîòíîñòè, òåìïåðàòóðû ïëàâëåíèÿ, êèïåíèÿ è ò.ä.).

Èç êóðñà "Îáùåé õèìèè" èçâåñòåí "ðÿä íàïðÿæåíèé ìåòàëëîâ Áåêåòîâà", ñòîëü âàæíûé äëÿ ïîñòðîåíèÿ õèì÷åñêèõ èñòî÷íèêîâ òîêà, ïðääñêàçàíèÿ êîððîçèè ìåòàëëîâ è ò.ï. *Í.Í.Áåêåòîâ* (1826-1911), îñíîâàòåëü íàóêè îáî çâàèñòâîñòè íàïðàâëåíèÿ ðåàêöèé îò ýíåðãåòè÷åñêîãî ñîñòîÿíèÿ âåùåñòâ è ïðî÷èòàë ïåðâûé â Ðîññèè êóðñ ïî ôèçè÷åñêîé õèìèè.

[1] .Ä. Ìåíäåëåâà. Îñíîâû õèìèè. ÑÏá.,1881.-ò.2.-ñ.619.

Â.Ô.Ã. Íåðíñò (1864-1941) ðàçâèë òåîðèþ äèôôóçèè, òåîðèþ ãàëüâàíè÷åñêîãî ýëåìåíòà íà îñíîâå ðàáîò Áåêåòîâà, ðàçâèë òåîðèþ êèíåòèêè ãàçîâ, ñîçäàííûõ ïðîöåññîâ, ñèíòåçèðîâàâ àììèàê ïðè âûñîêîì äàâëåíèè íà ìàðãàíöåâîì êàòàëèçàòîðå, èññëåäîâàë ýëåêòðîëèç ðàñïëàâà ãèäðèäà ëèòèÿ.

Ãîëëàíäñêèé ôèçèêè *ß.Õ.Âàíò-Ãîôô* (1852-1911) ðàçúÿñíèë òåîðèþ îïòè÷åñêîé èçîìåðèè êàê ðåçóëüòàò ðàçëè÷èÿ ïðîñòðàíñòâåííîãî ðàñïîëæåíèÿ àòîìîâ âåùåñòâà, èìåþùåãî îäèí è òîò æå êà÷åñòâåííûé è êîëè÷åñòâåííûé ñîñòàâ, èññëåäîâàë êèíåòèêó ðåàêöèé è õèì è÷åñêîå ñðîäñòâî, âûâåë îäíî èç îñíîâíûõ óðàâíåíèé õèìèè — çàâèñèìîñòü êîíñòàíòû ðàâíîâåñèÿ îò òåìïåðàòóðû è òåïëîâîãî ýôôåêòà, çàëîæèë îñíîâû êîëè÷åñòâåííîé òåîðèè ðàçáàâëåííûõ ðàñòâîðîâ, âûâåë çàêîí îñìîòè÷åñêîãî äàâëåíèÿ, ðàñïðîñòðàíèë àíàëîãèþ ìåæäó ïîëèìîðôíûìè ïðåâðàùåíèÿìè è ïåðåõîäàìè èç îäíîãî àãðåãàòíîãî ñîñòîÿíèÿ â äðóãîå íà äâîéíûå ñîëè (Íîâåëåâñêàÿ ïðåìèÿ 1901ã), îáðàòèë âíèìàíèå åâðîïåéöåâ íà ôóíäàìåíòàëüíîñòü òðóäîâ äëÿ ôèçè÷åñêîé õèìèè àìåðèêàíñêîãî ôèçèêà è ìàòåìàòèêà *Äæ.Â.Ãèááñà*(1839-1903). Ãèááñ âïåðâûå ïðåäëîæèë ãðàôè÷åñêèå ìîäåëè äëÿ îïèñàíèÿ òåðìîäèíàìè÷åñêèõ ñâîéñòâ âåùåñòâà, â òîì ÷èñëå òðåõêîìïîíåíòíûõ ñèñòåì, ðàçâèâ òåðìîäèíàìè÷åñêèõ ïîòåíöèàëîâ, âûâåë "ïðàâèëî ôàç", çàëîæèë îñíîâû òåðìîäèíàìèêè ïîâåðõíîñòíûõ ÿâëåíèé, ýëåêòðîõèì÷åñêèõ ïðîöåññîâ è àäñîðáöèè, óêàçàâ íà àòîìèñòè÷åñêîå èñòîëêîâàíèå ðàçâèòûõ èì òåðìîäèíàìè÷åñêèõ ìåòîäîâ.

Òðóäàìè *Í.Ñ.Êóðíàêîâà*(1860-1941) ñîçäàí ôèçèêî-õèìè÷åñêèé àíàëèç, ïîëó÷èâøèé øèðîêîå ðàñïðîñòðàíåíèå ïðè èññëåäîâàíèè ìèíåðàëüíûõ è îðãàíè÷åñêèõ âåùåñòâ, ðóä ÷åðíûõ è öâåòíûõ ìåòàëëîâ, ñïëàâîâ, ñòåêîë è æèäêèõ ðàñòâîðîâ. Ðàññìàòðèâàë ïðèðîäó âåùåñòâà êàê îñîáîå ôèçèêî-õèìè÷åñêîå ïðîñòðàíñòâî ñ ñîîòâåòñòâóþùåé ãåîìåòðèåé[2], "ïðåäñòàâëÿþùåé íåðàçäåëüíîå öåëîå.... äëÿ èçó÷åíèÿ õèìè÷åñêèõ ïðåâðàùåíèé".

Âïåðâûå òåðìèí "ôèçè÷åñêàÿ õèìèÿ" ââåë çíàìåíèòûé íåìåöêèé ôèçèêî-õèìèê *Âèëüãåëüì Îñòâàëüä*(1853-1832), îñíîâàâøèé îäíîèìåí-íûé èíñòèòóò â Áåðëèíå â 1895ã. è êàôåäðó ôèçè÷åñêîé õèìèè â Ëåéïöèãñêîì óíèâåðñèòåòå â 1887ã.

2. Ìåòîäû ôèçè÷åñêîé õèìèè; Ýíåðãèÿ è àãðåãàòíûå ñîñòîÿíèÿ âåùåñòâ â ìåòîäå ôèçè÷åñêîé õèìèè.

Ê ìåòîäàì ôèçè÷åñêîé õèìèè îòíîñÿòñÿ:

1.òåðìîäèíàìèêà — íàóêà îá èçìåíåíèè ýíåðãèè âåùåñòâà ñ äàâëåíèåì è òåìïåðàòóðîé (íàïðèìåð, ïëàâëåíèå, êèïåíèå, ðàñòâîðåíèå èò.ï.).

2.êèíåòèêà — íàóêà îá èçìåíåíèè ñîñòîÿíèÿ è êîíöåíòðàöèè âåùåñòâà âî âðåìåíè ñ òåìïåðàòóðîé è äàâëåíèåì.

[2].ñì.Ä. Ìåíäåëåâà. Îñíîâû õèìèèè.- Ì .Ë.:ÃÍÒÈ,1931.ò.1, ñòàòüÿ Í.Ñ.Êóðíàêîâà. Ðàñòâîðû è ñïëàâû.-ñòð.469-524.

ÝËÅÌÅÍÒÀÐÍÛÉ ÊÓÐÑ ÔÈÇÈ×ÅÑÊÎÃÎ ÕÈÌÈÈ

3. Ìåòîäû êâàíòîâîé õèìèè è ìîëåêóëÿðíîé ñòàòèñòèêè — íàóêè î êâàíòîâî-õèìè÷åñêèõ ïðåâðàùåíèÿõ âåùåñòâ, â òîì ÷èñëå ïðè âîçäåéñòâèè âíåøíèõ óñëîâèé (äàâëåíèå, òåìïåðàòóðà, îáëó÷åíèå).

4. Ìåòîäû òåðìîõèìèè— êàê ðàçäåë òåðìîäèíàìèêè î ïðåâðàùåíèè â âåùåñòâàõ, ñâÿçàííûõ ñ òåïëîâûìè ýôôåêòàìè è èçìåíåíèåì âåñà âåùåñòâà ïðè íàãðåâàíèè è îõëàæäåíèè.

5. Îïòè÷åñêèå ìåòîäû àíàëèçà êàê ñïîñîáû èçó÷åíèÿ ôèçèêî-õèìè÷åñêèõ ïðåâðàùåíèé âåùåñòâ â ðàçëè÷íûõ îáëàñòÿõ ñïåêòðà (îò ãàììà-ñïåêòðîñêîïèè äî ðàäèîñïåêòðîñêîïèè).

6. ïîëóýìïèðè÷åñêèå ìåòîäû ðàñ÷åòà - ñïîñîáû ðàñ÷åòà ñâîéñòâ âåùåñòâ, ÿâëåíèé è ïðåâðàùåíèé â õèìèè ïóòåì ñî÷åòàíèÿ òåîðåòè÷åñêèõ ìåòîäîâ õèìèè è ýìïèðè÷åñêèõ çàêîíîìåðíîñòåé â ðÿäó ïîäîáíûõ ñîåäèíåíèé.

7. õèìè÷åñêèé äèçàéí — ìîäåëèðîâàíèå õèìè÷åñêèõ ñâîéñòâ âåùåñòâ, ÿâëåíèé è ïðåâðàùåíèé ñ ïîìîùüþ ÝÂÌ íà îñíîâàíèè ýëåêòðîííîãî ñòðîåíèÿ âåùåñòâà.

Êîãäà ìû ôîðìóëèðóåì çàêîí ñîõðàíåíèÿ ýíåðãèè êàê "ýíåðãèÿ íå âîçíèêàåò èç íè÷åãî è íå èñ÷åçàåò áåññëåäíî; îíà ïåðåõîäèò èç îäíîãî ñîñòîÿíèÿ â äðóãîå â íîâîì êà÷åñòâå, íî òîì æå ñàìîì êîëè÷åñòâå", òî ìû íåïðåìåííî èìååì â âèäó, ÷òî ýíåðãèÿ íå åñòü òåïëî, ðàáîòà èëè èçëó÷åíèå, à åñòü ñàìî ïðåâðàùåíèå èç îäíîãî ñîñòîÿíèÿ â äðóãîå.

Òàêîå ïðåâðàùåíèå ìîæåò áûòü ñîñòîÿíèåì ïîêîÿ ñèñòåìû, ò.å. îïðåäåëÿåò åå ïîòåíöèàëüíóþ ýíåðãèþ, à ìîæåò áûòü ñîñòîÿíèåì äâèñòâèÿ ñèñòåìû, ò.å. ÿâëÿåòñÿ êèíåòè÷åñêîé ýíåðãèåé ñèñòåìû.

Âñå ôèçèêî-õèìè÷åñêèå ÿâëåíèÿ ïðîòåêàþò â òâåðäûõ, æèäêèõ èëè ãàçîîáðàçíûõ ñîñòîÿíèÿõ èëè èõ ðàçëè÷íûõ ñìåñÿõ, ò.å. îòëè÷àþòñÿ äðóã îò äðóãà ñâîèì àãðåãàòíûì ñîñòîÿíèÿìè.

Â îáùåì ñëó÷àå ýòîò ðàçäåë ôèçè÷åñêîé õèìèè íàçûâàåòñÿ õèìèåé äèñïåðñíûõ ñèñòåì, åñëè ðàçìåð ÷àñòèö âåùåñòâà ïðåâûøàåò â íåñêîëüêî ðàç ðàçìåðû ìîëåêóë âåùåñòâà.

Õèìèÿ è ôèçèêà, õîòÿ è ïîäõîäÿò ê îïèñàíèþ êà÷åñòâåííîãî è êîëè÷åñòâåííîãî îáðàçèÿ âåùåñòâ è ìàòåðèàëîâ ñ ðàçíûõ ïîçèöèé, íî ñîâðåìåííûå èíôîðìàöèîííî - òåõíîëîãè÷åñêèå ìåòîäû, ò.å. ìåòîäû êîìïüþòåðíîãî ìîäåëèðîâàíèÿ ("õèìè÷åñêîãî äèçàéíà"), ïîçâîëèëè íàéòè îáùèé ïîäõîä òåîðåòè÷åñêîãî îïèñàíèÿ ìíîãèõ òåõíîëîãè÷åñêèõ ïðîöåññîâ ñ åäèíûõ ïîçèöèé *ôèçèêî - õèìè÷åñêîãî ìàòåðèàëîâåäåíèÿ*.

Ôèçèêî-õèìè÷åñêîå ìàòåðèàëîâåäåíèå - ýòî ñèíòåòè÷åñêàÿ íàóêà, êîòîðàÿ ìåòîäàìè ôèçèêî-õèìè÷åñêîãî ìîäåëèðîâàíèÿ ïîçâîëÿåò ðåøàòü òåõíîëîãè÷åñêèå çàäà÷è ñîçäàíèÿ íîâûõ, íåèçâåñòíûõ ðàíåå ìàòåðèàëîâ ñ çàäàííûìè ñâîéñòâàìè è ìîäåëèðîâàòü òåõíîëîãè÷åñêèå ïðîöåññû ðàçíîé ñòåïåíè ñëîæíîñòè â õèìè÷åñêèõ, ýêîëîãè÷åñêèõ è áèîñôåðíûõ ñèñòåìàõ.

Ëåêöèÿ ¹ 2

Ôèçèêî-õèìè÷åñêàÿ ñèñòåìà è ïåðâûé çàêîí òåðìîäèíàìèêè

Ïëàí:

Ïàðàìåòðû è ôóíêöèè ñîñòîÿíèÿ ïðîöåññà.
Ïåðâûé çàêîí òåðìîäèíàìèêè.
Çàêîí Ãåññà
Ôîðìóëà Êèðõãîôôà.

3. Ïàðàìåòðû è ôóíêöèè ñîñòîÿíèÿ ïðîöåññà.

Íåçàâèñèìûìè ïàðàìåòðàìè ñîñòîÿíèÿ íàçûâàþòñÿ òàêèå ïàðàìåòðû ñîñòîÿíèÿ â ôîðìå äàâëåíèÿ, òåìïåðàòóðû, êîíöåíòðàöèè (P,V,c), êîòîðûå ïîçâîëÿþò îïèñàòü ôèçèêî-õèìè÷åñêóþ ñèñòåìó êàê ôóíêöèþ f (P,V,c), à åñëè íà íåå íå äåéñòâóþò íèêàêèå ñèëû èçâíå, òî òàêàÿ ôèçèêî-õèìè÷åñêàÿ ñèñòåìà îïèñûâàåòñÿ óðàâíåíèåì: f(P,V,c)=0, à åñëè äåéñòâóþò ñèëû òèïà F, òî óðàâíåíèåì: f(P,V,c)=F.

Ôèçèêî-õèìè÷åñêèå ïðîöåññû, ïðîòåêàþùèå ïðè êîíñòàíòíûõ âåëè÷èíàõ ïàðàìåòðîâ, íåêîòîðûå èç êîòîðûõ îêàçûâàþòñÿ ïîñòîÿííûìè, èìåþ ñïåöèàëüíûå íàçâàíèÿ,íàïðèìåð: ïðè P=const èìååì *èçîáàðíûé ïðîöåññ*; V=const ¾ *èçîõîðíûé ïðîöåññ*; ïðè T=const — *èçîòåðìíûé ïðîöåññ*; à ïðè ðàâåíñòâå òåïëà Q=0 — *àäèàáàòè÷åñêèé ïðîöåññ*.

Ïàðàìåòðû ñîñòîÿíèÿ ìîãóò áûòü: *ýêñòåíñèâíûìè*,ò.å. çàâèñèìûìè îò ìàññû; *èíòåíñèâíûìè*, ò.å. íå çàâèñèìûìè îò ìàññû, íî çàâèñèìûìè îò P,T; *äâóõêîìïîíåíòíûìè*,ò.å. ÿâëÿþòñÿ ôóíêöèåé ñóìì ïàðöèàëüíûõ âåëè÷èí P,T.

Ôèçèêî-õèìè÷åñêàÿ ñèñòåìà ìîæåò áûòü *çàêðûòîé(èçîëèðîâàííîé)* ¾ îíà íå îáìåíèâàåòñÿ ñ îêðóæàþùåé ñðåäîé íè ýíåðãèåé, íè ìàññîé; *çàìêíóòîé*—ò.å. îáìåíèâàåòñÿ ñ îêðóæàþùåé ñðåäîé ýíåðãèåé, íî íå ìàññîé; *îòêðûòîé*—ò.å. îáìåíèâàåòñÿ ñ îêðóæàþùåé ñðåäîé è ýíåðãèåé, è ìàññîé.

Îñîáîå çíà÷åíèå äëÿ îïèñàíèÿ ñîñòîÿíèÿ ôèçèêî-õèìè÷åñêîé ñèñòåìû èìåòò êàòåãîðèÿ *ôóíêöèÿ ñîñòîÿíèÿ*! *Ýíåðãèÿ, íàïðèìåð,- ôóíêöèÿ ñîñòîÿíèÿ*! À *ðàáîòà è òåïëî â îáùåì ñëó÷àå íå ÿâëÿþòñÿ ôóíêöèÿìè ñîñòîÿíèÿ*. Âñÿêàÿ ôóíêöèÿ ñîñòîÿíèÿ íå çàâèñèò îò ïóòè ôèçèêî-õèìè÷åñêîãî ïðîöåññà.

Âîò ïî÷åìó ïîòåíöèàëüíàÿ ýíåðãèÿ ôèçèêî-õèìè÷åñêîé ñèñòåìû, ò.å. åå âíóòðåííÿÿ ýíåðãèÿ, íå çàâèñèò îò ïóòè ïðîöåññà, à òîëüêî îò íà÷àëüíîãî(1) è êîíå÷íîãî(2) ñîñòîÿíèÿ,íàïðèìåð äëÿ èçîëèðîâàííîé ñèñòåìû:

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = 0$$

È òåïëî, è ðàáîòà ïîòîìó è íå ÿâëÿþòñÿ ôóíêöèÿìè ñîñòîÿíèÿ, ÷òî ïåðâàÿ âåëè÷èíà çàâèñèò îò ðàçíîñòè òåìïåðàòóð, à âòîðàÿ îò ðàçíîñòè îáúåìîâ ñèñòåìû ïðè åå ñæàòèè!

4. Ïåðâûé çàêîí òåðìîäèíàìèêè.

Çàêîí Äæîóëÿ ëèøü óêàçàë íà ýêâèâàëåíò(J) ìåæäó ïðåâðàùåíèåì ðàáîòû â òåïëîòó (A=JQ). Âåëè÷èå ýòîãî çàêîíà â òîì è ñîñòîèò, ÷òî îí îòêðûâàåò ïàíîðàìó ïîëó÷åíèÿ ðàçíîãî ðîäà "ýêâèâàëåíòîâ" ìåæäó ïðåâðàùåíèÿìè ýíåðãèè(õèì÷åñêîé, ýëåêòðè÷åñêîé, ìàãíèòíîé, ñâåòîâîé, òåïëîâîé), âçÿòûõ â ðàçíûõ ñâîèõ ôîðìàõ ïðåâðàùåíèé: õèì÷åñêîå-ýëåêòðè÷åñêîå; òåðìî-ýëåêòðè÷åñêîå; ôîòî-ýëåêòðè÷åñêîå; ýëåêòðî-ìàãíèòíîå è ò.ä.

Êîãäà ìû ôîðìóëèðóåì çàêîí ñîõðàíåíèÿ ýíåðãèè êàê "ýíåðãèÿ íå âîçíèêàåò èç íè÷åãî è íå èñ÷åçàåò áåññëåäíî; îíà ïåðåõîäèò èç îäíîãî ñîñòîÿíèÿ â äðóãîå â íîâî ìì êà÷åñòâå, íî òî ìæå ñàìî êîëè÷åñòâå", òî ýòî êàëüêà çàêîíà ñîõðàíåíèÿ, îêðûòîãî Ì.Â.Ëîìîíîñîâûì, íà ñîâðåìåííî ÿçûêå. Â òîæå âðåìÿ ýòî äàíà èç ôîðìóëèðîâîê ïåðâîãî çàêîíà òåðìîäèíàìèêè, â ñèëó ñëîæíîñòè ïîíèìàíèÿ êîòîðîãî ïðèáåãàþò ê åãî îïèñàíèþ ðàçëè÷íûìè óóòÿìè. Ñëåäóþùàÿ ôîðìóëèðîâêà àíàëèòè÷åñêàÿ: "âíóòðåííÿÿ ýíåðãèÿ ôèçèêî-õèìè÷åñêîé ñèñòåìû ðàñõîäóåòñÿ íà ïðîèçâîäñòâî ðàáîòû è âûäåëåíèå (ïîãëîùåíèå) ñèñòåìîé òåïëà". Òàêàÿ àíàëèòè÷åñêàÿ ôîðìóëèðîâêà çàäàåòñÿ â òîì ÷èñëå è ðàçëè÷åì çíà÷êîâ, ñòîÿùèìè ïåðåä âåëè÷èíàìè: U, Q, A, èç êîòîðûõ òîëüêî ýíåðãèÿ—ôóíêöèÿ ñîñòîÿíèÿ! Åå ìîæíî ñóììèðîâàòü ïóòåì èíòåãðèðîâàíèÿ! Ïîýòîìó ïåðâûé âåëè÷èíîé âíóòðåííåé ýíåðãèè ñèñòåìû è ñòîèò çíàê ïîëíîãî äèôôåðåíöèàëà:

$$dQ = dU + dA$$

È, íàêîíåö, òðåòüÿ ôîðìóëèðîâêà ïåðâîãî çàêîíà òåðìîäèíàìèêè: "âûäåëÿþùàÿñÿ òåïëîòà ôèçèêî-õèìè÷åñêîé ñèñòåìû ýêâèâàëåíòíà çàòðà÷åííîé ðàáîòå", ÷òî â ïðèíöèïå îçíà÷àåò áåññìûñëåííîñòü ïîñòðîåíèÿ äâèãàòåëÿ, êîòîðûé ïðèçâîäèò òåïëà áîëüøå, ÷åì çàòðà÷åíî íà åå ïðîèçâîäñòâî ðàáîòû ("åå÷íûé äâèãàòåëü ïåðâîãî ðîäà íåâîçìîæåí).

Èç ïîëó÷åííîãî ïåðâîãî çàêîíà òåðìîäèíàìèêè ñëåäóåò äëÿ:

èçîõîðíîãî ïðîöåññà (V=cost): $\delta A=0; P\cdot dV=0$ è $\delta Q=dU$;

èçîáàðíîãî ïðîöåññà (P=const): $\delta Q=dU+d(P\cdot V)=d(U+PV)=dH$,

ãäå $H=U+PV$ - íàçûâàåòñÿ ýíòàë�ïèåé. Ýíòàë�ïèÿ (ôóíêöèÿ ñîñòîÿíèÿ) è åñòü ñóììà âíóòðåííåé ýíåðãèè è ðàáîòû ñæàòèÿ.

Àäèàáàòè÷åñêèé ïðîöåññ ($\delta Q=0$) è òîãäà: $dU= - \delta A= - pdV$, ÷òî ýêâèâàëåíòíî ñîâåðøåíèþ ðàáîòû íàä ñèñòåìîé.

Èçîòåðìè÷åñêèé ïðîöåññ (T=const). Â ýòîì ñëó÷àå äëÿ U= U(T,V) äëÿ èäåàëüíîãî âàçà ïðè ïîñòîÿííîì äàâëåíèè èìåì ô.(2.1):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

ãäå â ðåçóëüòàòå èçîòåðìè÷åñêîãî ïðîöåññà ïðè ïîñòîÿííîì îáúåìå, íàïðèìåð, äëÿ èäåàëüíîãî ãàçà dU=0 ïîñòîëüêó, ïîñêîëüêó èçìåíåíèå ýíåðãèè ïðè èçìåíåíèè îáúåìà èäåàëüíîãî ãàçà ïî îïðåäåëåíèþ òàêîâî-ãî ðàâíî íóëþ, òî äëÿ ïðèìåðà èäåàëüíîãî ãàçà èìååì: $\delta Q=\delta A$.

5.Çàêîí Ãåññà.

Ðóññêèé õèìèê Ãåðìàí Èâàíîâè÷ Ãåññ (1802-1850) çàäîëãî äî ó÷åíûõ Çàïàäíîé Åâðîïû Òîìñêíà è Áåðëèí îòêðûë (1840) îñíîâíîé çàêîí òåðìîõèìèè, ïî êîòîðîìó:

Òåïëîâîé ýôôåêò ðåàêöèè çàâèñèò òîëüêî îò íà÷àëüíîãî è êîíå÷íîãî ñîñòîÿíèÿ ðåàãèðóþùèõ âåùåñòâ, à íå îò êîëè÷åñòâà ñòàäèé ïðîöåññà.

Ãåññ óñòàíîâèë, ÷òî ïðè íåéòðàëèçàöèè ãðàì-ýêâèâàëåíòà ëþáîé ñèëüíîé êèñëîòû ñèëüíûì ñíîâàíèåì âñåãäà âûäåëÿåòñÿ îäèíàêîâîå êîëè÷åñòâî òåïëîòû(13,5 êêàë)!

Ìåòîä ôèçè÷åñêîé õèìèè ïîçâîëÿåò òåîðåòè÷åñêè íà îñíîâàíèè àíàëèòè÷åñêîãî âûðàæåíèÿ ïåðâîãî çàêîíà òåðìîäèíàìèêè äàòü ñòðîãîå îáîñíîâàíèå çàêîíà Ãåññà:

Ïðè P=const èìååì: $\delta Q_P = dH$; Ïðè V=const: $\delta Q_V = dU$. Ýòî êàê ðàç òîò ÷àñòíûé ñëó÷àé, êîãäà òåïëîâîé ýôôåêò íå çàâèñèò îò ïóòè ïðîöåññà, à çàâèñèò òîëüêî îò íà÷àëüíîãî è êîíå÷íîãî ñîñòîÿíèé, ò.å. òåïëîâîé ýôôåêò ðåàêöèè â äàííîì ñëó÷àå åñòü ôóíêöèÿ ñîñòîÿíèÿ.

Âîò ïî÷åìó äëÿ ïðîöåññîâ òåðìîõèìèè è òåðìîäèíàìèêè èìåòò ìåñòî ðàçëè÷èå â çíàêàõ òåðìîõèìè÷åñêèõ è òåðìîäèíàìè÷åñêèõ:

Êîãäà $\delta Q_P>0$; $\delta Q_V>0$ - ýêçîòåðìè÷åñêèå ýôôåêòû, òî $dH<0$; $dU<0$.

Êîãäà $\delta Q_P<0$; $\delta Q_V<0$- ýíäîòåðìè÷åñêèå ýôôåêòû, òî $dH>0$; $dU>0$.

Îáû÷íî "ñòàíäàðòíûì" ñîñòîÿíèåì â òåðìîäèíàìèêå ïðèíèìàåòñÿ óñëîâèå: äàâëåíèå P=1àòì., à $T=298^0K$, ÷òî çàäàåòñÿ çàïèñüþ âåëè÷è:
dH^0_{298}, dU^0_{298}, ΔH^0_{298}, ΔU^0_{298}, îáû÷íî âûðàæàåìûõ â êêàë/ìîëü èëè êäæ/ìîëü.

Ñ ïîìîùüþ çàêîíà Ãåññà ìîæíî ðàññ÷èòàòü òåïëîòû ñàìûõ ðàçíîîáðàçíûõ ïðîöåññîâ, â òîì ÷èñëå è òàêèõ, ýêñïåðèìåíòàëüíîå èçó÷åíèå êîòîðûõ âîîáùå íåâîçìîæíî. Ýíòàëüïèéíàÿ äèàãðàììà äëÿ ðàçëè÷íûõ ñîñòîÿíèé âåùåñòâà ïîçâîëÿåò êà÷åñòâåííî ñ òî÷íîñòüþ äî çíàêà ñóäèòü î âåëè÷èíàõ òåïëîâûõ ýôôåêòîâ ôèçèêî-õèìè÷åñêîé ñèñòåìû.

Ðèñ.2.1. Ýíòàëüïèéíàÿ äèàãðàììà äëÿ ðàçëè÷íûõ ñîñòîÿíèéà.

Èç äèàãðàììû ñëåäóåò: ýíòàëüïèè îáðàçîâàíèÿ ïðîñòûõ âåùåñòâ ðàâíû íóëþ; ýíòàëüïèè àòîìèçàöèè è äèññîöèàöèè âåùåñòâ âåëèêè è ñîîòâåòñòâóþò ýíãîðåòèø÷åñêèì ÿâëåíèÿì; ýíòàëüïèè îáðàçîâàíèÿ ãàçîîáðàçíûõ, æèäêèõ è êðèñòàëëè÷åñêèõ âåùåñòâ ÿâëÿþòñÿ ïðîöåññàìè ýêçîòåðìè÷åñêèìè è âåëè÷èíû ýòèõ ýôôåêòîâ ïðåìóùåñòâåííî ðàñòóò îò äàçîîáðàçíîãî ê êðèñòàëëè÷åñêîìó ñîñòîÿíèþ âåùåñòâà. Ïî ñóòè äåëà ïåðâûé çàêîí òåðìîäèíàìèêè è åãî ñëåäñòâèå—çàêîí Ãåññà - åñòü ôîðìà óñòàíîâëåíèÿ êîëè÷åñòâåííûõ ñîîòíîøåíèé ìåæäó âåëè÷èíàìè ðàâîûõ è òåïëà ôèçèêî-õèìè÷åñêîé ñèñòåìû, â êîòîðîé ïðîòåêàþò ïðîöåññû ñ ñîâåðøåíèåì è ðàâîûõ è òåïëà.

Âîò ïî÷åìó òàê âàæíî çíàòü âåëè÷èíû èçìåíåíèÿ ýíòàëüïèé, èìåþùèõ ìåñòî â ôèçèêî-õèìè÷åñêèõ ïðîöåññàõ. Ñòàíäàðòíûå òåïëîòû îáðàçîâàíèÿ íåêîòîðûõ âåùåñòâ è èîíîâ ïðèâåäåíû â òàáëèöå 2.1.

Òàáëèöà 2.1

Ñòàíäàðòíûå òåïëîòû îáðàçîâàíèÿ (êêàë/ìîëü) âåùåñòâ è èîíîâ

Вещество	ΔH°_{298}	Вещество	ΔH°_{298}
AgBr (к)	— 24,06	H_2O (г)	— 57,796
Ag_2CO_3 (к)	—120,96	H_2O (ж)	— 68,315
Al_2O_3 (к, α)	—400,5	H_2S (г)	— 5,0
$AsCl_3$ (ж)	— 75,4	HgO (к, красная)	— 21,72
$BaSO_4$ (к)	—350,2	Li^+ (г)	163,0
C (алмаз)	0,437	LiCl (к)	— 97,58
C (графит)	0	N (г)	112,384
CH_4 (г)	— 17,88	NO (г)	21,57
CO (г)	— 26,416	Na (г)	25,74
CO_2 (г)	— 94,052	Na^+ (г)	144,45
C_2H_2 (г)	54,02	NaBr (к)	— 86,38
$CaSO_4$ (к)	—342,42	NaCl (к)	— 98,26
CdO (к)	— 61,9	NaF (к)	—137,1
Cl (г)	28,993	NaI (к)	— 69,46
Cl^- (г)	— 54,837	O (г)	59,556
Cs^+ (г)	109,951	O_2 (г)	34,0
CsF (к)	—132,7	OH^- (г)	— 32,154
$CuSO_4$ (р)	—201,73	SO_2 (г)	— 70,96
F (г)	19,003	$SrSO_4$ (к)	—350,82
F^- (г)	— 62,066	TiN (к)	— 81,1
Fe_2O_3 (к)	—196,5	XeF_4 (к)	— 60
H (г)	52,098	ZnO (к)	— 83,80
H^+ (г)	367,163	$ZnSO_4$ (р)	—254,45
HCl (г)	— 22,06		

6.Ôîðìóëà Êèðõãîôôà.

Åñëè ïî çàêîíó Ãåññà èìåì: $\delta Q_V = dU$ è $\delta Q_P = dH$, òî èçìåíåíèå óêàçàííûõ âåëè÷èí ïî òåìïåðàòóðå ñîîòâåòñòâåííî ïðè ïîñòîÿííîì îáúåìå èëè äàâëåíèè âûðàæàþòñÿ ôîðìóëàìè ô.2.2 è ô.2.3 è ïðåäñòàâëÿþò ñîáîé ìîëÿðíûå òåïëîåìêîñòè ïðè ïîñòîÿííîì îáúåìå è äàâëåíèè ñîîòâåòñòâåííî:

$$C_v = \frac{\partial Q_v}{\partial T} = (\frac{dU}{dT})_v \rightarrow \text{ìîëÿðíàÿ}$$

$$\text{òåïëîåìêîñòü}, V - const$$

$$C_p = \frac{\partial Q_p}{\partial T} = (\frac{dH}{dT})_p \rightarrow \text{ìîëÿðíàÿ}$$

$$\text{òåïëîåìêîñòü}, P - const$$

$$C_p = (\frac{dH}{dT})_p = \frac{d(U + PV)}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{PdV}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{nRdT}{dT} =$$

$$= C_v + R.$$

Ôîðìóëà Êèðõãîôôà ïîçâîëÿåò ðàññ÷èòûâàòü èçìåíåíèå ýíòàëüïèè èëè èçìåíåíèå âíóòðåííåé ýíåðãèè ôèçèêî-õèìè÷åñêîé ñèñòåìû ñ òåìïåðàòóðîé êàê ôóíêöèþ èçìåíåíèÿ ñ òåìïåðàòóðîé òåìëîâîñòè ñèñòåìû. Ýòî î÷åíü âàæíàÿ ôîðìóëà, ïîñêîëüêó ïðè ñðàâíèòåëüíî íèçêèõ òåìïåðàòóðàõ èçìåíåíèå òåïëîåìêîñòè, íàïðèìåð, äëÿ òâåðäûõ âåùåñòâ íåâåëèêî, íî ñèëüíî âîçðàñòàåò ñ óâåëè÷åíèåì òåìïåðàòóðû. Äëÿ ãàçîâ æå, äàæå ïðè ñðàâíèòåëüíî íåáîëüøîì èíòåðâàëå èçìåíåíèÿ òåìïåðàòóðû, âîçìîæíî ñóùåñòâåííîå èçìåíåíèå òåïëîåìêîñòè, âëèÿþùåå íà âåëè÷èíó êîíå÷íîãî çíà÷åíèÿ ïðè äàííîé òåìïåðàòóðå èçìåíåíèÿ ýíòàëüïèè. Âîò ïî÷åìó ôîðìóëà Êèðõãîôôà äëÿ ðàñ÷åòà èçìåíåíèÿ òåïëîåìêîñòè ñ òåìïåðàòóðîé ïðè ïîñòîÿííîì îáúåìå ô.2.4 èëè ïîñòîÿííîì äàâëåíèè ô.2.5 òàê âàæíà äëÿ äàëüíåéøèõ òåðìîäèíàìè÷åñêèõ ðàñ÷åòîâ:

$$(\frac{\partial H}{\partial T})_P = \Delta n \cdot C_P$$

$$(\frac{\partial U}{\partial T})_V = \Delta n \cdot C_V$$

Èíòåãðàëüíàÿ ôîðìóëà äëÿ ðàñ÷åòà èçìåíåíèÿ ýíòàëüïèè ñèñòåìû ñ òåìïåðàòóðîé èìååò âèä ô.2.6:

$$\Delta H_T = \Delta H^0{}_{298} + \int_{298}^{T} \Delta n \cdot C_P \cdot dT$$

Èçìåíåíèå ÷èñëà ìîëåé â õèì÷åñêîì ïðîöåññå ïîäñ÷èòàòü íåòðóäíî, à âîò çíàòü èçìåíåíèå òåïëîåìêîñòè ñ òåìïåðàòóðîé çàäà÷à î÷åíü òðóäíàÿ, ïîñòàíîâêà ýêñïåðèìåíòà òðåáóåò áîëüøèõ çàòðàò. Âîò ïî÷åìó â ýòîì ñëó÷àå ïðèáåãàþò ê ðåçóëüòàòàì òàáëè÷íûõ äàííûõ, êîòîðûå äëÿ õèì÷åñêèõ ÿâëåíèé è âåùåñòâ èçó÷åíû ðàíåå èëè ðàññ÷èòûâàëèñü ñîîòâåòñòâóþùèìè ïîëóýìïèðè÷åñêèìè ïðèåìàìè. Îáû÷íî òàêèå çàâèñèìîñòè äëÿ òåïëîåìêîñòè ïðåäñòàâëÿþòñÿ â âèäå òåìïåðàòóðíîãî ðÿäà, à êîýôôèöèåíòû ýòîãî ðÿäà ïðèâîäÿòñÿ â òàáëèöàõ, èñïîëüçóåìûõ äëÿ êîíêðåòíûõ ðàñ÷åòîâ:

Òàáëèöà 2

Èçìåíåíèÿ òåïëîåìêîñòè âåùåñòâ ñ òåìïåðàòóðîé

Вещество	Теплоемкость					
	Коэффициенты уравнения $C_p = \varphi(T)$				Рекомендуемый температурный интервал °K	Вероятная ошибка %
	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$		
$KAl(SO_4)_2$ (т)	55,96	19,68	—13,96	—	298—1100	2
$KAlSi_3O_8$ (т)	63,83	12,90	—17,05	—	298—1400	1
KBr (т)	11,56	3,32	—	—	298—1000	2
KCl (т)	9,89	5,20	0,77	—	298—1043	2
$KCl \cdot MgCl_2$ (т)	25,92	17,60	—	—	298— 760	3
$KClO_3$ (т)						

Ëåêöèÿ ¹ 3

Âòîðîé çàêîí òåðìîäèíàìèêè

Ïëàí:

7.Âòîðîé çàêîí òåðìîäèíàìèêè.
8.Òåïëîâàÿ òåîðåìà Íåðíñòà èëè ïîñòóëàò Ïëàíêà.
9.Ñîîòíîøåíèå Ãèááñà-Ãåëüìãîëüöà.

7.Âòîðîé çàêîí òåðìîäèíàìèêè.

Åñëè ïåðâûé çàêîí óñòàíàâëèâàåò çàâèñèìîñòü ìåæäó êîëè÷åñòâîì òåïëà, ðàáîòû è ýíåðãèåé ôèçèêî-õèìè÷åñêîé ñèñòåìû, òî âòîðîé çàêîí òåðìîäèíàìèêè ôàêòè÷åñêè óêàçûâàåò íà íàïðàâëåíèå ïðîòåêàíèÿ ôèçèêî-õèìè÷åñêîãî ïðîöåññà. Îáà çàêîíà ÿâëÿþòñÿ ïî ñóùåñòâó îãðàíè÷èòåëüíûìè, ò.å. ôàêòè÷åñêè óòâåðæäàþò, ÷òî "áåñïîëåçíî äâèãàòü îò, ÷òî â ïðèðîäå âåùåé íåîñóùåñòâèìî". Â ýòîì ñìûñëå îáà çàêîíà òåðìîäèíàìèêè äàæå "òî÷åå çàêîíîâ àñòðîíîìèè", êàê ëþáèë ãîâîðèòü àê. Õâîëüñîí â ñâîåì "Êóðñå ôèçèêè". È äåéñòâèòåëüíî. Âåäü ïåðâûé çàêîí òåðìîäèíàìèêè—ýòî çàêîí ñîõðàíåíèÿ ýíåðãèè, ïàíîðàìà êîòîðîãî íå ìîæåò áûòü íàðóøåíà, êàê ïîêàçûâàåò âñÿ èñòîðèÿ ðàçâèòèÿ åñòåñòâîçíàíèÿ. Âòîðîé çàêîí òåðìîäèíàìèêè ïî ñóùåñòâó îáðàçíî ãîâîðèò: "Íåëüçÿ ïîäæàðèòü ÿè÷íèöó â õîëîäåëüíèêå". Êñòàòè, ýòî âñå ïîíèìàþ, íî ÷èñëî èçîáðåòàòåëåé ûå÷íîãî äâèãàòåëÿ, ïîäàþùèõ ñâîè çàÿâêè â ïàòåíòíûå âåäîìñòâà ðàçíûõ ñòðàí, íó íèêàê íå óìåíüøàåòñÿ. Ïî÷åìó? Äà ïîòîìó, ÷òî ñëîæíîñòü ìûøëåíèÿ ÷åëîâåêà â ôîðìå åãî ôàíòàçèè ïðèâîäèò åãî ê çàáëóæäåíèþ. ×åëîâåêó êàæåòñÿ, ÷òî ÷åðïàòü ýíåðãèþ èç ñèñòåìû è ïðåâðàùàòü åå â ìàêñèìàëüíî ïîëåçíóþ ðàáîòó ìîæíî áåñêîíå÷íî. Âîò ýòî êàê ðàç è åñòü çàáëóæäåíèå, êîòîðîå ðàçâåí÷èâàåòñÿ ñìûñëîì âòîðîãî çàêîíà òåðìîäèíàìèêè.

Ïîÿñíèì ýòî ñëåäóþùèì ïóòÿìè.

Îòíîñèòåëüíîå êîëè÷åñòâî òåïëà, ïòàââàåìîå ñèñòåìîé, îïðåäåëÿåòñÿ, åñòåñòâåííî, îòíîñèòåëüíîé âåëè÷èíîé êîíå÷íîé è íà÷àëüíîé òåìïåðàòóðàìè èñòî÷íèêîâ òåïëà, ò.å. áóäåì èìåòü ñîîòíîøåíèå ô.3.1:

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

Îòêóäà äëÿ ëþáîãî ÷èñëà èñòî÷íèêîâ òåïëà áóäåò ñïðàâåäëèâî ñîîòíîøåíèå ô.3.2:

$$\frac{\partial Q_1}{T_1} = \frac{\partial Q_2}{T_2} = \cdots = \frac{\partial Q_n}{T_n}$$

Ïîëó÷åííîå ñîîòíîøåíèå â ôîðìå èçìåíåíèÿ êîëè÷åñòâà èñòî÷íèêà òåïëà ïî òåìïåðàòóðå èñòî÷íèêà íàçûâàåòñÿ åìêîñòüþ òåïëà. Ýòà âåëè-

÷èíà èìåòò ðàçìåðíîñòü òåïëîåìêîñòè è ôàêòè÷åñêè îçíà÷àåò, ÷òî åìêîñòü òåïëà, íàïðèìåð, ïàðà, âîäû, ðàñïèàâëåíîãî ëèòèÿ êàê òåïëîíîñèòåëåé îäèíàêîâà òîëüêî ïðè âïîëíå îïðåäåëåííûõ çíà÷åíèÿõ ñîäåðæàùåãîñÿ â íèõ òåïëà ïðè çàäàííîé òåìïåðàòóðå. Òàêàÿ åäèè÷èíà åìêîñòè òåïëà íàçûâàåòñÿ ýíòðîïèåé, èìåòò ðàçìåðíîñòü òåïëîåìêîñòè (êàë/ìîëü.ãðàä; äæ/ìîëü.ãðàä), ÿâëÿåòñÿ ôóíêöèåé ñîñòîÿíèÿ êàê ýíåðãèè è ýíòàëüïèÿ, è îïðåäåëÿåòñÿ ñîîòíîøåíèÿìè(ô.3.3):

$$\frac{dQ}{T} = dS - \text{ðàâíîâåñíûé ïðîöåññ}$$

$$\frac{dQ}{T} > dS - \text{ñàìîïðîèçâîëüíûé ïðîöåññ}$$

$$\frac{dQ}{T} < dS - \text{íåñàìîïðîèçâîëüíûé ïðîöåññ}$$

Ïî ñóùåñòâó ýòè ñîîòíîøåíèÿ óêàçûâàþò, ÷òî âñå ôèçèêî-õèìè÷åñêèå ïðîöåññû åñòü ïðîöåññû íàïðàâëåííûå â òîì ñìûñëå, ÷òî îíè èëè êîëåáëþòñÿ îêîëî ïîëîæåíèÿ ðàâíîâåñèÿ, èëè ïðîòåêàþò ñàìîïðîèçâîëüíî çà ñ÷åò èìïðùåéñÿ â ñèñòåìå ìàêñèìàëüíî ïîëåçíîé ðàáîòû, èëè òðåáóþò çàòðàòû òàêîâîé ñî ñòîðîíû âíåøíèõ ñèë, êîãäà ïðîöåññ îêàçûâàåòñÿ ïðèíóäèòåëüíûì, íåñàìîïðîèçâîëüíûì. Ñàìîïðîèçâîëüíûå ôèçèêî-õèìè÷åñêèå ïðîöåññû, êàê ñëåäóåò èç ýòèõ ñîîòíîøåíèé, èäóò ñ óâåëè÷åíèåì ýíòðîïèè S (en- â, trope- "ïðåâðàùåíèå" ïî ãðå÷åñêè; entropos - ïî ëàòûíè "óâåðòêà"), ò.å. âñåîáùåé òåíäåíöèåé ïðåâðàùåíèÿ âî âñå ìåíåå öåííûå ôîðìû— ðàññåÿíèåì ýíåðãèè èëè "óâåðòêîé ÷àñòè ýíåðãèè îò êàêèõ ëèáî ïðåâðàùåíèé â ïîëåçíóþ ðàáîòó". Ýòî è ïðèâåëî èçâåñòíîãî ôèçèêà Ð.Êëàóçèóñà ê ìûñëè, ÷òî "ýíòðîïèÿ ìèðà âîçðàñòàåò", ò.å. ïåðâîé èç ôîðìóëèðîâîê âòîðîãî çàêîíà òåðìîäèíàìèêè. Óâû! Êàê îêàçàëîñü â äàëüíåéøåì â ïðèðîäå åñòü ìíîãî ïðîöåññîâ, êîòîðûå ñîïðîâîæäàþòñÿ íå ðàññåÿíèåì ýíåðãèè, à åå îðãàíèçàöèåé, íàïðèìåð, îáðàçîâàíèå óñòîé÷èâûõ àòîìîâ õèìè÷åñêèõ ýëåìåíòîâ èç èõ ÿäåð è ýëåêòðîíîâ! Ïîýòîìó óêàçàííàÿ ôîðìóëèðîâêà ìîæåò ëèøü ñëóæèòü îäíîé èç ïåðâûõ ôîðì îïðåäåëåíèÿ òàêîãî ñëîæíîãî ïîíÿòèÿ êàê "ýíòðîïèÿ".

Âòîðàÿ ôîðìóëèðîâêà êàòåãîðèè ýíòðîïèè áûëà âûâåäåíà Ì.Ïëàíêîì[3], êîòîðàÿ ïîëó÷èëà íàçâàíèå ôîðìóëû Áîëüöìàíà ïî ðÿäó òðàãè÷åñêèõ îñòîÿòåëüñòâ "ñîáåñåäîâàíèÿ Êàðòàòîâåðè(àñïèðàíòà Ïëàíêà) ñ Áîëüöìàíîì(ô.3.4):

$$S = k \ln W_i$$

[3].ñì.Õ.-Ã.Øåïô.Îò Êèðõãîôà äî Ïëàíêà. Ìèð: Ì.,1981.-189Ñ.

ãäå *k*- ïîñòîÿííàÿ Áîëüöìàíà, à W_i - òåðìîäèíàìè÷åñêàÿ âåðîÿòíîñòü ðàñïðåäåëåíèÿ ÷àñòèö â ôèçèêî-õèìè÷åñêîé ñèñòåìå. Á ýòî ì ñìûñëå—ýíòðîïèÿ åñòü ìåðà õàîñà èëè áåñïîðÿäêà.

Åñëè â àíàëèòè÷åñêóþ ôîðìóëèðîâêó ïåðâîãî çàêîíà òåðìîäèíàìèêè ïîäñòàâèòü çíà÷åíèå èçìåíåíèÿ ýíòðîïèè äëÿ ðàâíîâåñíûõ ïðîöåññîâ,òî ïîëó÷èì ñîîòíîøåíèå, êîòîðîå è íàçûâàåòñÿ àíàëèòè÷åñêîé ôîðìóëèðîâêîé âòîðîãî çàêîíà òåðìîäèíàìèêè, ô.3.5:

$$T \cdot dS = dU + \boldsymbol{d}\, A,$$

à òîãäà :

$$P = \text{const.}:$$

$$\boldsymbol{d}\, A = pdV + \boldsymbol{d}\, A^{'},$$

ãäå $\boldsymbol{d}\, A^{'}$ - ìàêñèìàëüíî - ïîëåçíàÿ ðàáîòà,

òîãäà :

$$T \cdot dS = dU + d(P \cdot V) + \boldsymbol{d}\, A',$$

$$-\boldsymbol{d}\, A' = d(U + PV) - T \cdot dS,$$

$$-\boldsymbol{d}\, A' = d(U + PV - TS) = dG,$$

à ääë $V = \text{const.}:$

$$-\boldsymbol{d}\, A' = d(U - TS) = dF.$$

Íå âñÿ ðàáîòà (δA), êîòîðîé îáëàäàåò ôèçèêî-õèìè÷åñêàÿ ñèñòåìà, ìîæåò áûòü ïðåâðàùåíà â ýíåðãèþ Ãèááñà (G) èëè åå èçìåíåíèå (dG), èëè â èçìåíåíåå ñâîáîäíîé ýíåðãèè (dF), à òîëüêî åå ÷àñòü — ìàêñèìàëüíîïîëåçíàÿ ðàáîòà (δA'), îñòàëüíàÿ ÷àñòü ðàáîòû, íàçûâàåìàÿ ýíåðãèåé äèññèïàöèè èëè ðàññåÿíèÿ(ε = T· S), íå ìîæåò áûòü ïðåâðàùåíà â ìàêñèìàëüíîïîëåçíóþ ðàáîòó íè ïðè êàêèõ óñëîâèÿõ ïðîöåêàíèÿ ïðîöåññà.

Ïîýòîìó òðåòüå îïðåäåëåíèå êàòåãîðèè ýíòðîïèè—ýíòðîïèÿ åñòü ìåðà äåãðàäàöèè èëè ðàññåÿíèÿ ýíåðãèè.

È ýíåðãèÿ Ãèááñà (G), è ñâîáîäíàÿ ýíåðãèÿ (F), êàê è ñàìà ýíòðîïèÿ(S) åñòü ôóíêöèè ñîñòîÿíèÿ, èõ èçìåíåíèÿ çàâèñÿò îò òåïëîâîìêîñòè è èçìåíÿþòñÿ ñ òåì ïðàòóðîé (ô.3.6):

$$\Delta H_T = \Delta H^0{}_{298} + \int_{298}^{T} \Delta n \cdot C_P \cdot dT$$

$$\Delta S_T = \Delta S^0{}_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta n \cdot C_P}{T} \cdot dT$$

$$\Delta G_T = \Delta G^0{}_{298} + \int_{298}^{T} \Delta n \cdot C_P \cdot dT$$

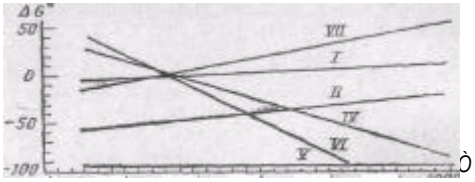
$$\Delta F_T = \Delta F^0{}_{298} + \int_{298}^{T} \Delta n \cdot C_v \cdot dT$$

Âîò ïî÷åìó îáùàÿ ôîðìóëà ðàñ÷åòà ýíåðãèè Ãèááñà ñ òåìïåðàòóðîé (ΔG_T) äàåòñÿ ôîðìóëîé ô.3.7:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T$$

Â ðÿäå ñëó÷àåâ äëÿ ðàñ÷åòà ýíåðãèè Ãèááñà ñ òåìïåðàòóðîé òðåáóåòñÿ ó÷åò èçìåíåíèÿ åå òåïëîåìêîñòè, íî ïðè ñðàâíèòåëüíî íåâûñîêèõ òåìïåðàòóðàõ âêëàä èçìåíåíèÿ òåïëîåìêîñòè ñ òåìïåðàòóðîé íåâåëèê. È òîëüêî â ýòîì ñëó÷àå ìîæíî ïðîèçâîäèòü ðàñ÷åòû èçìåíåíèÿ ñâîáîäíîé ýíåðãèè áåç ó÷åòà âåëè÷èí èçìåíåíèé òåïëîåìêîñòè ñèñòåìû!

Íà ðèñ.3.1 ïðåäñòàâëåíû çíà÷åíèÿ èçìåíåíèÿ ýíåðãèè Ãèááñà ñ òåìïåðàòóðîé äëÿ ðÿäà âàæíûõ â õèìè÷åñêîì îòíîøåíèè ïðîöåññîâ. Â òåõ ñëó÷àÿõ, êîãäà $\Delta G_T<0$ - ïðîöåññû èìåþò ìåñòî; â ïðîòèâíîì ñëó÷àå ($\Delta G_T>0$) -íåò; à ïðè âåëè÷èíàõ $\Delta G_T \cong 0$ -èìåòî ìåñòî ðàâíîâåñíûé ïðîöåññ.



Ò

Ðèñ. 3.1. Çàâèñèìîñòü $\Delta G_T°$ (êêàë/ìîëü) íåêîòîðûõ ðåàêöèé îò òåìïåðàòóðû Ò (Ê):

$ÑÎ (ã)+Í_2Î (ã)=ÑÎ_2 (ã)+Í_2 (ã)$ (I)

$H_2(ã)+0.5Î_2 (ã)= Í_20(æ)$ (II)

$Ñ (ãðàôèò)+ÑÎ_2 (ã)=2ÑÎ (ã)$ (IV)

$Ñ (ãðàôèò)+Î_2 (ã) = ÑÎ_2 (ã)$ (V)

$ÑÍ_4 (ã)+ÑÎ_2 (ã)=2ÑÎ (ã)+2Í2 (ã)$ (VI)

$Ñ (ãðàôèò)+2Í_2 (ã)=ÑÍ_4 (ã)$ (VII)

8.Òåïëîâàÿ òåîðåìà Íåðíñòà èëè ïîñòóëàò Ïëàíêà(òðåòèé çàêîí òåðìîäèíàìèêè).

Îñíîâûå êà÷åñòâà ýíòðîïèè, ñâÿçûâàþùèå åå ñ óïîðÿäî÷åííîñòüþ ìîëåêóëÿðíîãî ñîñòîÿíèÿ ñèñòåìû, òðåáóþò îïðåäåëåíèÿ åå ñâîéñòâ áîëåå ïîäðîáíî ïðè òåìïåðàòóðå àáñîëþòíîãî íóëÿ, ïîñêîëüêó ñàìà ïî ñåáå ýíòðîïèÿ åñòü ìåðà ðàñïåÿíèÿ ýíåðãèè è ñâÿçàíà ñî ñòàòèñòè÷åñêèìè õàðàêòåðèñòèêàìè è íîæåñòâà ÷àñòèö ñèñòåìû.

Ì. Ïëàíê (1911) ïîñòóëèðîâàë âûñêàçàë óòâåðæäåíèå, ÷òî ïðè àáñîëþòíî íóëå ýíòðîïèÿ íå òîëüêî èìåòò íàèìåíüøåå çíà÷åíèå, íî ïðîñòî ðàâíà íóëþ. Ïîñòóëàò Ïëàíêà ôîðìóëèðóåòñÿ òàê: *ýíòðîïèÿ ïðàâèëüíî ñôîðìèðîâàííîãî êðèñòàëëà ÷èñòîãî âåùåñòâà ïðè àáñîëþòíî íóëå ðàâíà íóëþ.*

Íàëè÷èå ïðèìåñåé è äåôåêòîâ â êðèñòàëëè÷åñêîé ðåøåòêå óâåëè÷èâàåò ýíòðîïèþ. Âûñêàçûâàÿ ïðèâåäåííûå óòâåðæäåíèå, Ïëàíê îñíîâûâàëñÿ íà èçâåñòíûõ óæå â òî âðåìÿ ñâîéñòâàõ âåùåñòâ ïðè òåìïåðàòóðàõ áëèçêèõ ê àáñîëþòíîìó íóëþ Â òåðìîäèíàìèêå õèì÷åñêèõ ðåàêöèè èçâåñòíî ïîëæåíèå, íàçûâàåìîå *òåïëîâûì íåðíñòà èëè òðåòüèì çàêîíîì òåðìîäèíàìèêè,* ñîãëàñíî èì ïðîèçâîäíàÿ òåïëîâîãî ýôôåêòà ïî òåìïåðàòóðå ñòðåìèòñÿ ê íóëþ ñ ïîíèæåíèåì òåìïåðàòóðû. Êðèñòàëë ñ èäåàëüíîé êðèñòàëëè÷åñêîé ðåøåòêîé ïðè àáñîëþòíîì íóëå ÿâëÿåòñÿ ïðèìåðîì ïðèäåáåëüíîé óïîðÿäî÷åííîñòè è åãî ýíòðîïèÿ íå ðàâíà íóëþ, íî ñòðåìèòñÿ ê ìèíèìàëüíîé âåëè÷èíå, ÷òî è ëëëþñòðèðóþò äàííûå ïî èçó÷åíèþ èçìåíåíèÿ òåïëîåìêîñòè êðèñòàëëîâ ïðè ãåëèåâûõ òåìïåðàòóðàõ.

Âîò ïî-åìó ïðàâèëüíåå çäåñü îðèåíòèðîâàòüñÿ íà ïðääåëüíûå ñîîòíîøåíèÿ èçìåíåíèÿ ýíòàëüïèè è ýíåðãèè Ãèááñà ñ òåìïåðàòóðîé ïðè ïðèáëèæåíèè àáñîëþòíîé òåìïåðàòóðû ê íóëþ (ô.3.8):

$$Lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = 0, \Delta C_P = 0$$

$$Lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = 0, -\Delta S = 0$$

Ýòî çíà÷èò, ÷òî âáëèçè àáñîëþòíîãî íóëÿ èçìåíåíèå ýíòàëüïèè è èçìåíåíèå ýíåðãèè Ãèááñà äîëæíû èìåòü îáùóþ êàñàòåëüíóþ, ïàðàëëåëüíóþ îñè òåìïåðàòóð, ÷òî ïîçâîëÿåò íàéòè êîíñòàíòû èíòåãðèðîâàíèÿ äëÿ ðàñ÷åòà àáñîëþòíîãî çíà÷åíèÿ ýíòàëüïèè è ýíåðãèè Ãèááñà â ô.3.6.

9.Ñîîòíîøåíèå Ãèááñà-Ãåëüìãîëüöà.

Ïî îïðåäåëåíèþ ýíåðãèè Ãèááñà è ñâîáîäíîé ýíåðãèè è èõ èçìåíåíèé èìåì ô.3.9:

$$G = H - TS,$$

$$F = U - TS,$$

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

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

$$-\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P,$$

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

Îòêóäà ïîëó÷àþòñÿ øèðîêî èçâåñòíûå óðàâíåíèÿ Ãèááñà-Ãåëüìãîëüöà â âèäå ô.3.10:

$$\Delta G = \Delta H + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P,$$

$$\Delta F = \Delta U + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V,$$

Îòêóäà ìîæåò áûòü îïðåäåëåíà ìàêñèìàëüíîïîëåçíàÿ ðàáîòà (δA'), ó÷èòûâàÿ, ÷òî

Ïðè V è T=const ΔF=—δA'; à ïðè P è T=const ΔG=—δA',÷òî îçíà÷àåò âîçìîæíîñòü âû÷èñëåíèÿ ìàêñèìàëüíîïîëåçíîé ðàáîòû êàê âåëè÷èíû ñîîòâåòñòâóþùåãî òåïëîâîãî ýôôåêòà è èçìåíåíèÿ ìàêñèìàëüíî ïîëåçíîé ðàáîòû ñòåìïåðàòóðîé ô.3.11:

$$dA' = -Q_P + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta A'}{\partial T}\right)_P,$$

$$dA' = -Q_V + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta A'}{\partial T}\right)_V$$

Ýòî î÷åíü ïîëåçíûå ñîîòíîøåíèÿ. Ïóñòü èçâåñòíî, íàïðèìåð, çíà÷åíèå ìàêñèìàëüíîïîëåçíîé ðàáîòû äëÿ ýëåêòðî-õèì÷åñêîãî ýëåìåíòà, êîòîðîå âûðàæàåòñÿ ôîðìóëîé Ôàðàäåÿ:

$$dA' = nEF$$

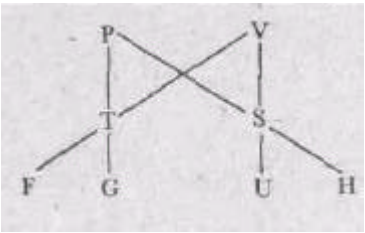
ãäå n, E, F, êàê èçâåñòíî, åñòü ÷èñëî ýëåêòðîíîâ â îêèñëèòåëüíî-âîññòàíîâèòåëüíîì ïðîöåññå, ý.ä.ñ. ñèñòåìû, ÷èñëî Ôàðàäåÿ. Òîãäà ïîëó÷àåì ïî ôîðìóëå Ãèááñà-Ãåëüìãîëüöà âàæíîå ñîîòíîøåíèå:

$$nFE = -Q_P + T\left(\frac{\partial nEF}{\partial T}\right)_P,$$

$$E = -\frac{Q_P}{nF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P.$$

Çäåñü ìû óáåæäàåìñÿ â òîì, ÷òî íå òîëüêî óðàâíåíèå Ãåááà ìîæåò áûòü âûâåäåíî íà "êîí÷èêå ïåðà" ìåòîäàìè õèì÷åñêîé òåðìîäèíàìèêè, íî è, íàïðèìåð, çàâèñèìîñòü ýäñ ãàëüâàíè÷åñêîãî ýëåìåíòà îò òåì ïåðàòóðû.

Íèæå ïðèâîäèòñÿ î÷åíü ïîëåçíàÿ ãðàôè÷åñêàÿ ñõåìà, êîòîðàÿ ïîçâîëÿåò íàõîäèòü ïåðâóþ è âòîðóþ ïðîèçâîäíûå îò ôóíêöèé ñîñòîÿíèÿ (ýíåðãèÿ, ýíòàëüïèÿ, ýíòðîïèÿ, ýíåðãèÿ Ãèááñà, ñâîáîäíàÿ ýíåðãèÿ) ïî ïàðàìåòðàì ñîñòîÿíèÿ P,V,T òàê, ÷òî êàæäàÿ ôóíêöèÿ ñîñòîÿíèÿ çàâèñèò òîëüêî îò êàëîðè÷åñêîãî è äèíàìè÷åñêîãî ïàðàìåòðîâ:



Ðèñóíîê 3.2.Ôèãóðà, ïîçâîëÿþùàÿ çàïîìíèòü åñòåñòâåííûå ïåðåìåííûå ôóíêöèé ñîñòîÿíèÿ F,G,U,H-"õàðàêòåðèñòè÷åñêèå ôóíêöèè".

Íàïðèìåð:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S,$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T.$$

Ë å ê ö è ÿ ¹ 4

Òåðìîõèìèÿ

Ïëàí:

10.Óðàâíåíèÿ Êëàïåéðîíà-Êëàóçèóñà.
11.Ôàçîâûå ïðåâðàùåíèÿ ïåðâîãî è âòîðîãî ðîäà.
12.Òåïëîåìêîñòü òâåðäûõ âåùåñòâ ïî Ýéíøòåéíó è Äåáàþ.

10.Óðàâíåíèÿ Êëàïåéðîíà-Êëàóçèóñà.

Áåíóà Ïîëü-Ýìèëü Êëàïåéðîí (1799-1864), åùå ðàáîòàÿ â Ðîññèè, ïðîÿâèë îñîáûé èíòåðåñ ê ïðîöåññàì ïëàâåíèÿ-èñïàðåíèÿ è êîíäåíñàöèè, êîòîðûå, êàê èçâåñòíî, èìåþò ìåñòî äëÿ áîëüøèíñòâà ôèçèêî-õèìè÷åñêèõ ñâîéñòâ âåùåñòâ[4]. Âîäà èìååò òðè àãðåãàòíûõ ñîñòîÿíèÿ. Ñåðà, ïîìèìî æèäêîãî è ïàðîîáðàçíîãî ñîñòîÿíèÿ, îáðàçóåò ðîìáè÷åñêóþ è ìîíîêëèííóþ êðèñòàëëè÷åñêèå ðåøåòêè ïðè ðàçíûõ çíà÷åíèÿõ òåìïåðàòóðû è äàâëåíèÿ. Ýêñïåðèìåíòàëüíî èññëåäóÿ ïîâîâíîãî ðîäà ÿâëåíèÿ íà äèàãðàììàõ ïëàâêîñòè äàâëåíèå-îáúåì(PV-äèàãðàììû), äàâëåíèå-òåìïåðàòóðà (PT- ñîñòîÿíèÿ), Êëàïåéðîí ûûâåë óðàâíåíèå, óñòàíàâëèâàþùåå ñâÿçü ìåæäó òåìïåðàòóðîé ïëàâëåíèÿ è êèïåíèÿ âåùåñòâà è äàâëåíèåì (ô.4.1):

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{Q}{T \cdot \Delta V},$$

ãäå Q- òåïëîòà ïðåâðàùåíèÿ.

Ñèëà ìåòîäà ôèçè÷åñêîé õèìèè êàê ðàç è ñîñòîèò â òîì, ÷òî, õàðàêòåðèçóÿ ñîñòîÿíèå ñèñòåìû åå ôóíêöèÿìè ñîñòîÿíèÿ è õàðàêòåðèñòè÷åñêèè ïàðàìåòðàìè, ïðèâîäèìûìè íà ðèñ.3.2, ìîæíî âûâåñòè ýìïèðè÷åñêèé çàêîí Êëàïåéðîíà òåîðåòè÷åñêèì ïóòåì, ÷òî è áûëî ñäåëàíî âåëèêèì íåìåöêèì ôèçèêîì Ðóäîëüôîì Êëàóçèóñîì (1822-1888) â 1851ã. Ïîñëå ÷åãî óêàçàííûå óðàâíåíèå ñòàëî íàçûâàòüñÿ óðàâíåíèåì Êëàïåéðîíà-Êëàóçèóñà è ÿâëÿåòñÿ îñíîâîïîëàãàþùèì óðàâíåíèåì òåðìîõèìèè.

Äåéñòâèòåëüíî, èìåÿ ô.4.2,:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \cdot \partial V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \cdot \partial T} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

ïðèíèìàÿ âî âíèìàíèå P·dV=R·dT è T·dS=δQ, ïîëó÷àåì: ô.4.3 è ô.4.4

[4] .À í. Í. Íåñìåÿíîâ. Äàâëåíèå ïàðà õèìè÷åñêèõ ýëåìåíòîâ. Ì.: ÀÍÑÑÑÐ,1961

$$\frac{dP}{dT} = \frac{dS}{dV},$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{đQ}{T \cdot dV},$$

$$\frac{dP}{P \cdot dT} = \frac{đQ}{RT^2},$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{đQ}{RT^2},$$

êîòîðûå è ÿâëÿþòñÿ óðàâíåíèÿìè Êëàïåéðîíà-Êëàóçèóñà â äèôôåðåíöèàëüíîé ôîðìå, âûðàæàÿ çàâèñèìîñòè â äèôôåðåíöèàëüíîé ôîðìå ìåæäó äàâëåíèåì íàñûùåííîãî ïàðà ñèñòåìû, åå òåìïåðàòóðîé è òåïëîòîé ïðåâðàùåíèÿ.

Íàïðèìåð, äëÿ èñïàðåíèÿ æèäêîñòåé, ïðè èíòåãðèðîâàíèè óðàâíåíèÿ Êëàïåéðîíà-Êëàóçèóñà ïðè ïîñòîÿííîì çíà÷åíèè òåïëîòû èñïàðåíèÿ ($\delta Q = \Delta H$) ïîëó÷àþòñÿ ñîîòíîøåíèÿ â ôîðìå ô.4.5,ïîñëåäíåå èç êîòîðûõ ïîçâîëÿåò ãðàôè÷åñêè ðàññ÷èòûâàòü âåëè÷èíó òåïëîòû èñïàðåíèÿ êàê òàíãåíñ óãëà íàêëîíà ëèíåéíîé çàâèñèìîñòè ëîãàðèôìà äàâëåíèÿ íàñûùåííîãî ïàðà âåùåñòâà(ðèñ.4.1à) îò îáðàòíîãî çíà÷åíèÿ òåìïåðàòóðû(Ðèñ.4.1á).

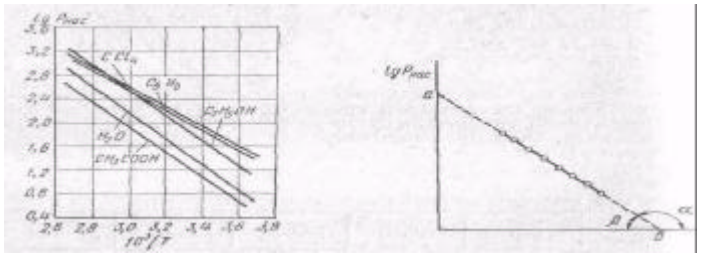
$$\int d \ln P = \int \frac{\Delta H_{èñï}}{RT^2} \cdot dT.$$

ïðè $\Delta H = \text{const}$.:

$$\ln P_{íàñ} = \frac{\Delta H_{èñï}}{R} \cdot \int \frac{dT}{T^2} + i$$

Ïîñòîÿííàÿ èíòåãðèðîâàíèÿ i - ýòî ïîñòîÿííàÿ â óðàâíåíèè çàâèñèìîñòè äàâëåíèÿ ïàðà îò òåìïåðàòóðû. Ïîýòîìó â îáùåì âèäå èìåå ðåçóëüòàò ô.4.6, óäîáíûé äëÿ ãðàôè÷åñêîãî ïðåäñòàâëåíèÿ:

$$\lg P_{íàñ} = -\frac{\Delta H_{èñï}}{4.576 \cdot T} + \frac{i}{2.303}$$



à á

Ðèñ.4.1.Ëèíåéíàÿ çàâèñèìîñòü ëîãàðèôìà íàñûùåííîãî ïàðà îò îáðàòíîé òåìïåðàòóðû äëÿ íåêîòîðûõ æèäêîñòåé (à) è ãðàôè÷åñêîå îïðåäåëåíèå òåïëîòû èñïàðåíèÿ ïî çàâèñèìîñòè äàâëåíèÿ ïàðà îò îáðàòíîé òåìïåðàòóðû (á).

11.Ôàçîâûå ïðåâðàùåíèÿ ïåðâîãî è âòîðîãî ðîäà.

Ôàçîâûå ïðåâðàùåíèÿ ïåðâîãî ðîäà— ýòî ïðåâðàùåíèÿ, êîòîðûå ñîïðîâîæäàþòñÿ íàëè÷èåì òåïëîòû ïåðåõîäà, ò.å. âåëè÷èíîé δQ=ΔH. Êàê ñëåäóåò èç ñàìîãî âûâîäà óðàâíåíèÿ Êëàïåéðîíà-Êëàóçèóñà, ïåðåõîä îäíîé ôàçû â äðóãóþ ñîïðîâîæäàåòñÿ èçìåíåíèåì ýíòðîïèè è îáúåìà ôèçèêî-õèìè÷åñêîé ñèñòåìû, à òåïëîâåêîñòü ñ òåìïåðàòóðîé õàðàêòåðèçóåòñÿ ðàçðûâîì ôóíêöèè çàâèñèìîñòè òåïëîâåìêîñòè îò òåìïåðàòóðû.

Ïî òåîðèíîëîãèè Ï.Ýðåíôåñòà (1933) òàêèå ñêà÷êîîáðàçíûå ïåðåõîäû ïåðâîãî ïîðÿäêà ýíåðãèè Ãèááñà ñ òåìïåðàòóðîé è äàâëåíèåì, ñêà÷êîîáðàçíî èçìåíÿþùèå (S) è (V),è åñòü ôàçîâûå ïåðåõîäû ïåðâîãî ðîäà.

Îäíàêî â õèìè÷åñêîé ïðèðîäå âåùåñòâî âñòðå÷àþòñÿ òàêèå âåùåñòâà, ïåðâûå ïðîèçâîäíûå êîòîðûõ îò ýíåðãèè Ãèááñà íå ïðåòåðïåâàþò èçìåíåíèé, íî ñêà÷êîîáðàçíî ìåíÿþòñÿ âòîðûå ïðîèçâîäíûå, ÷òî ñâÿçàíî ñ îáðàçîâàíèåì ðàçëè÷íîãî ñòðîåíèÿ ìîäèôèêàöèé îäíîãî è òîãî æå âåùåñòâà ñ òåìïåðàòóðîé, êàê ýòî, íàïðèìåð, íàáëþäàåòñÿ ó ñåãíåòîýëåêòðèêà($BaTiO_3$), ìåòàëëè÷åñêèõ ñïëàâîâ, íàïðèìåð, ìåäè è çîëîòà, èëè íèòðàòà íàòðèÿ.

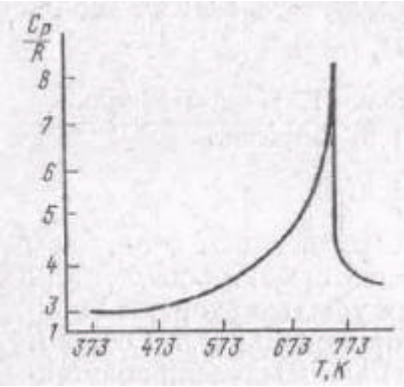
Âèä ôîðìóë ñêà÷êîîáðàçíîãî èçìåíåíèÿ âòîðûõ ïðîèçâîäíûõ ýíåðãèè Ãèááñà ñëåäóþùèé, ô.4.6-4.7:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{C_P}{T};$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \cdot \partial T} = \frac{\partial V}{\partial T} = \alpha V$$

ãäå α - êîýôôèöèåíò òåðìè÷åñêîãî ðàñøèðåíèÿ. Âîò ïî÷åìó íà äèàãðàììå ïëàâêîñòè îáíàðóæèòü ôàçîâûå ïåðåõîäû íåâîçìîæíî, à èõ ñëåäóåò èññëåäîâàòü ìåòîäàìè íå òåðìîãðàôèè, à, íàïðèìåð, òåìïåðàòóðíîé ðåíòãåíîãðàôèè èëè äóãèè ìåòîäàìè (èññëåäîâàíèåì òåïëîâîãî ñ

òåìïåðàòóðîé), êàê ýòî ïîêàçàíî íà ðèñ.4.2, ãäå ñêà÷îê òåïëîåìêîñòè ñîòâåòñòâóåò,òàê íàçûâàåìîé òî÷êå Êþðè.



Ðèñ.4.2.Òåïëîåìêîñòü ýêâèìîëüíîãî ñïëàâà ìåäè è çîëîòà îêîëî òî÷êè Êþðè.

12.Òåïëîåìêîñòü òâåðäûõ âåùåñòâ ïî Ýéíøòåéíó è Äåáàþ.

Âû÷èñëåíèå âíóòðåííåé ýíåðãèè U, ýíòàëüïèè H, ýíòðîïèè S èëè èõ èçìåíåíèé ÿâëÿþòñÿ îñíîâîé äëÿ ðàñ÷åòà ýíåðãèè Ãèááñà G, ñâîáîäíîé ýíåðãèè èëè èõ èçìåíåíèé. Ðàñ÷åò ýòèõ âåëè÷èí îáëåã÷àåòñÿ çíàíèåì òåïëîåìêîñòè, êîòîðàÿ äëÿ òâåðäûõ òåë, âïîëíå åñòåñòâåííî, ñâÿçàíà ñî ñòðîåíèåì òâåðäîãî òåëà, ÷àñòèöû êîòîðîãî îáëàäàþò îïðåäåëåííîé ÷àñòîòîé êîëåáàíèÿ èëè ñïåêòðîì òàêèõ ÷àñòîò, çíàÿ êîòîðûå ìîæíî ðàññ÷èòàòü è çíà÷åíèå åìïëîåìêîñòè, à çàòåì âíóòðåííþþ ýíåðãèþ, ýíòàëüïèþ, ýíòðîïèþ, ñâîáîäóþ ýíåðãèþ è ýíåðãèþ Ãèááñà.

Ïàëüì à ïåðâåíñòâà ðàñ÷åòîâ â ýòî ì íàïðàâëåíèè ïðèíàäëåæàëà Ýéíøòåéíó è Ï.É.Â.Äåáàþ(1884-1966), ïîñëåäíèé èç êîòîðûõ âîîáùå ÿâèëñÿ îñíîâîïîëîæíèêîì òåîðèè òâåðäîãî òåëà, ðàññ÷èòàâ ñïåêòð ñîáñòâåííûõ ÷àñòîò äëÿ ïðàâèëüíîãî êðèñòàëëà, êîòîðûé áûë îõàðàêòåðèçîâàí è "õàðàêòåðèñòè÷åñêîé òåìïåðàòóðîé", ïîëó÷èâøåé íàçâàíèå òåìïåðàòóðû Äåáàÿ: $\theta=h\nu/k=\beta_0\nu=1.438\cdot\nu$ â ^{0}Ê.

Â 1907ã. Ýéíøòåéí ïðèìåíèë òåîðèþ êâàíò Ïëàíêà ê ðàñ÷åòó êîëåááàòåëüíîé ýíåðãèè àòîìîâ, òåïëîåìêîñòü êîòîðûõ ïðè ïîñòîÿííîì îáúåìå, êàê ðàíåå óêàçûâàëîñü, åñòü ïåðâàÿ ïðîèçâîäíàÿ ýíåðãèè òâåðäîãî òåëà ïî òåìïåðàòóðå. Î ïðåäåëèâ âíóòðåííþþ ýíåðãèþ òâåðäîãî òåëà äëÿ òðåõìåðíîãî ïðîñòðàíñòâà ïðîñòî êàê óòðîåííîå ïðîèçâåäåíèå âåëè÷èíû ýíåðãèè ïî Ïëàíêó, ò.å. êàê ô.4.8, Ýéíøòåéí ïðîäèôôåðåíöèðîâàë åå çíà÷åíèå ïî òåìïåðàòóðå è ïîëó÷èë âåëè÷èíó òåïëîåìêîñòè ïðè ïîñòîÿííîì îáúåìå òâåðäîãî òåëà -ô.4.9. Ïðè ïðèíÿòîé Ýéíøòåéíîì ôèêñèðîâàííîé ÷àñòîòå êîëåááàíèé ν ðàñ÷åòíûå çíà÷åíèÿ ñîâïàäàëè ñ ýêñïåðèìåíòàëüíûìè òîëüêî ïðè ñðàâíèòåëüíî âûñîêèõ òåìïåðàòóðàõ.

$$U = \frac{3Nh\boldsymbol{n}}{e^{\frac{hn}{kT}} - 1} \quad (4.8)$$

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3R \cdot \frac{e^{\frac{hn}{kT}} \cdot (\frac{h\boldsymbol{n}}{kT})^2}{(e^{\frac{hn}{kT}} - 1)^2} \quad (4.9)$$

Òàáëèöà 4.1.

Àòîì íàÿ òåïëîåìêîñòü óãëåðîäà(àëìàçà) ñ òåì ïåðàòóðîé

T (абсолютн.)	$\frac{T}{\Theta_0 V}$	C_p вычисленная по уравнению Эйнштейна.	C_p наблюденная (Weber).
232,4	0,1679	0,762	0,70
262,4	0,1960	1,146	1,14
283,7	0,2141	1,354	1,35
306,4	0,2312	1,582	1,55
331,3	0,2500	1,838	1,84
358,5	0,2705	2,118	2,12
413,0	0,3117	2,661	2,66
476,0	0,3619	3,280	3,28
520,0	0,3924	3,631	3,63
879,7	0,6638	5,290	5,29
1079,7	0,8147	5,567	5,39
1258,0	0,9493	5,567	5,51

Òåïëîåìêîñòü òâåðäîãî òåëà ïðè ïîñòîÿííîì îáúåìå ïî ôîðìóëå Äåáàÿ ðàñ÷èòûâàåòñÿ êàê ôóíêöèÿ õàðàêòåðèñòè÷åñêèõ ñâîéñòâ òâåðäîãî òåëà, îïðåäåëÿåìûõ âåëè÷èíàìè:ξ=h·ν/kT è θ/ Ò= õ, êîòîðûå è îïðåäåëÿþò íåïðåðûâíûé ñïåêòð òâåðäîãî òåëà, íåîáõîäèìûé äëÿ ðàñ÷åòà òåïëîåìêîñòè òâåðäîãî òåëà ïðè ïîñòîÿííîì îáúåìå ïî ô.4.10 Äåáàÿ:

$$C_V = 3Nk(\frac{12}{x^3}\int_0^x \frac{\boldsymbol{x}^3 d\boldsymbol{x}}{e^x - 1} - \frac{3x}{e^x - 1}) \quad (4.10)$$

Ýòà ôîðìóëà ïîçâîëÿåò ïîëó÷àòü çíà÷åíèÿ òåïëîåìêîñòè óæå áëèçêèå ïî ñâîè çíà÷åíèÿì, íàáëþäàåìûì â ýêñïåðèìåíòå ïðè íèçêèõ òåìïåðàòóðàõ (Òàáë.4.2), åñëè çíà÷åíèå õàðàêòåðèñòè÷åñêîé òåìïåðàòóðû θ=398 ^{0}Ê! Çíà÷åíèå æå õàðàêòåðèñòè÷åñêîé òåìïåðàòóðû ìîæåò áûòü ñ äîñòàòî÷íîé ñòåïåíüþ òî÷íîñòè îïðåäåëåíî èç èçó÷åíèÿ êîëåáàòåëüíîãî ñïåê-

òðà ðåøåòêè òâåðäîãî òåëà, ÷àñòîòû êîòîðîãî ôèêñèðóþòñÿ îáû÷íî â äëèííîâîëíîâîé ÷àñòè èíôðàêðàñíîãî ñïåêòðà[5].

Òàáëèöà 4.2

Âû÷èñëåíèå òåïëîåìêîñòè àëþìèíèÿ ñ òåìïåðàòóðîé ïðè ***q****=398⁰Ê*

T	C_p наблюден.	C_p вычислен.	Разность наблюдаемая - вычисленная (форм. Debye)	Разность наблюдаемая - вычисленная (формула Nernst и Lindemann)
32,4	0,25	0,25	0,00	+ 0,02
35,1	0,33	0,32	0,01	+ 0,02
83,0	2,41	2,36	+ 0,05	— 0,02
86,0	2,52	2,50	+ 0,02	— 0,01
88,3	2,62	2,59	+ 0,03	0,00
137,0	3,97	4,10	— 0,13	— 0,08
235,0	5,32	5,34	— 0,02	+ 0,02
331,0	5,82	5,78	+ 0,04	+ 0,06
433,0	6,10	6,07	+ 0,03	+ 0,04
555,0	6,48	6,30	+ 0,18	+ 0,18

Èç ñîïîñòàâëåíèÿ ýêñïåðèìåíòà è òåîðèè âèäíî âïîëíå óäîâëåòâîðèòåëüíîå ñîâïàäåíèå ðàñ÷åòíûõ è ýêñïåðèìåíòàëüíûõ çíà÷åíèé òåïëîåìêîñòè äëÿ òâåðäîãî òåëà. Ïðîáëåìà çíà÷èòåëüíî óñëîæíÿåòñÿ ïðè ðàñ÷åòå òåïëîåìêîñòè òâåðäûõ òåë ñîæíîãî ñîñòàâà òèïà ñèëèêàòîâ, øïèíåëåé, õîòÿ êàê ðàç âåùåñòâà ýòîãî òèïà íàõîäÿò âñå âîçðàñòàþùåå ïðèìåíåíèå â òî ì ÷èñëå è â ïîñòðîåíèè ñâåðõïðîâîäíèêîâ ïðè êîìíàòíîé òåìïåðàòóðå. Îäíàêî è â ýòî ì ñëó÷àå ìîãóò áûòü ïðèìåíåíû ìåòîäèêè, àíàëîãè÷íûå ìåòîäèêåå Äåáàÿ[6]

[5].Ñ.À.Êóòîëèí,À.È.Íåé÷. Ôèçè÷åñêàÿ õèìèÿ öâåòíîãî ñòåêëà. Ì .:Ñòðîéèçäàò, 294Ñ.

[6].Ñ.À.Êóòîëèí.Èçáðàííûå íàó÷íûå òðóäû. Íîâîñèáèðñê: ÌÀÍÖÍÇ,1999.-298Ñ

Ëåêöèÿ ¹ 5

Òåðìîäèíàìèêà õèìè÷åñêîãî ðàâíîâåñèÿ

Ïëàí:

13. Ïðèíöèïû õèìè÷åñêîãî ðàâíîâåñèÿ.
14. Èçîòåðìà õèìè÷åñêîãî ðàâíîâåñèÿ.
15. Èçîáàðà è èçîõîðà Âàíò-Ãîôôà.
16. Ìåòîäû ñðàâíèòåëüíîãî ðàñ÷åòà ñâîéñòâ âåùåñòâ è ïðîãíîçèðîâàíèå èõ íà ÝÂÌ.

13. Ïðèíöèïû õèìè÷åñêîãî ðàâíîâåñèÿ.

Áîëüøèíñòâî õèìè÷åñêèõ ïðîöåññîâ ñòðåìÿòñÿ ïðîâîäèòü â ðàâíîâåñíûõ óñëîâèÿõ è ñ ó÷åòîì ýòîãî îáñòîÿòåëüñòâà ñòðîèòñÿ è õèìè÷åñêàÿ àïïàðàòóðà, ðàçðàáàòûâàþòñÿ "îïòèìàëüíûå òåõíîëîãèè" ïðîâåäåíèÿ õèìè÷åñêîãî ñèíòåçà. Äåéñòâèòåëüíî, ñêîðîñòè ïðÿìîé è îáðàòíîé ðåàêöèé ñòàíîâÿòñÿ áëèçêèìè ìåæäó ñîáîé. Íî ãëàâíîå îáñòîÿòåëüñòâî çàêëþ÷àåòñÿ â òîì, ÷òî èçìåíåíèå ýíåðãèè Ãèááñà â óñëîâèÿõ õèìè÷åñêîãî ðàâíîâåñèÿ ðàâíî íóëþ! Ýòî çíà÷èò:$dG_T=0$, ò.å. èçìåíåíèå ìàêñèìàëüíî ïîëåçíîé ðàáîòû ðàâíî íóëþ: $\delta A'=0$. À ýòî îçíà÷àåò, ÷òî â óñëîâèÿõ ðàâíîâåñèÿ ñîâåðøàåòñÿ ìàêñèìàëüíàÿ ïîëåçíàÿ ðàáîòà, ò.å. $A'=max$!

Ïóñòü ýíåðãèÿ Ãèááñà G=G(P,T). Òîãäà èìåì ô.5.1:

$$dG = (\frac{\partial G}{\partial P})_T dP + (\frac{\partial G}{\partial T})_P dT,$$

ïðè $dG = 0$, èìåì:

$$(\frac{\partial G}{\partial T})_P dT = \Delta G^0$$ - ðàâíîâåñíîå çíà÷åíèå

ýíåðãèè Ãèááñà ïðè ðàâíîâåñèè, êîãäà $dG = 0$.

$(\frac{\partial G}{\partial P})_T dP = V \cdot dP$, íî: $V = \frac{RT}{P}$. Òîãäà:

$$\Delta G^0 = -RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (5.1)$$

Îäíàêî, åñëè îãðàíè÷èòüñÿ òîëüêî çíà÷åíèÿìè ýíåðãèè Ãèááñà â ðàâíîâåñíîì ñîñòîÿíèè, êîòîðûå íâ çàâèñÿò îò òåì ïåðàòóðû, òî òàêîå ñîñòîÿíèå ðàâíîâåñèÿ îïèñûâàåòñÿ èçîòåðìîé õèìè÷åñêîãî ðàâíîâåñèÿ.

14.Èçîòåðìà õèìè÷åñêîãî ðàâíîâåñèÿ.

Êîíñòàíòà ðàâíîâåñèÿ ïðè ïîñòîÿííîé òåìïåðàòóðå íàçûâàåòñÿ èçîòåðìîé õèìè÷åñêîãî ðàâíîâåñèÿ K_P ïðè ïàðöèàëüíûõ äàâëåíèÿõ P â ñèñòåìå. Î íà îáîçíà÷àåòñÿ âåëè÷èíîé K_C ïðè èçìåíåíèè â ñèñòåìå çíà÷åíèé êîíöåíòðàöèé ðåàãåðóþùèõ âåùåñòâ. Òàêàÿ âåëè÷èíà íå çàâèñèò îò êîíöåíòðàöèé èëè ïàðöèàëüíûõ äàâëåíèé ðåàãåðóþùèõ âåùåñòâ, íî çàâèñèò îò ïðîèçâåäåíèé ïàðöèàëüíûõ äàâëåíèé(êîíöåíòðàöèé) ïðîäóêòîâ ðåàêöèé è èñõîäíûõ âåùåñòâ â ñòåïåíè èõ ñòåõèîìåòðè÷åñêèõ êîýôôèöèåíòîâ:

$$K_P = \frac{P_2}{P_1} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \text{ - ðåàêöèè:}$$

$$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD \quad (5.2)$$

$$K_C = \frac{C^{c} \cdot D^d}{A^a \cdot B^b}, \text{ íî: } P_i = \frac{n}{V} \cdot RT, \text{ ïîýòîìó:}$$

$$K_P = K_C \cdot RT$$

Äëÿ ãåòåðîãåííûõ õèì è÷åñêèõ ïðîöåññîâ, ãäå ïàðöèàëüíûå äàâëåíèå íàä âåùåñòâàìè, íàõîäÿùèìñÿ â òâåðäîé ôàçå, íåâåëèêî è ïîñòîÿííî, êîíñòàíòà ðàâíîâåñèÿ (èçîòåðìà) çàâèñèò òîëüêî îò ïàðöèàëüíîãî äàâëåíèÿ ãàçîîáðàçíûõ âåùåñòâ:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

$$K_P = K' \cdot P_{CO2}$$

15.Èçîáàðà è èçîõîðà Âàíò-Ãîôôà.

Èññëåäîâàíèå èçîòåðìû õèì è÷åñêîé ðåàêöèè ïðè ïîñòîÿííîì äàâëåíèè (èçîáàðà) èëè ïîñòîÿííîì îáúåìå(èçîõîðà), îñóùåñòâëåííîå âïåðâûå Âàíò-Ãîôôîì, òåîðåòè÷åñêè ïîçâîëèëî íå òîëüêî îáîñíîâàòü èçâåñòíûé ïðèíöèï Ëå-Øàòåëüå, íî è äàòü ïðàêòè÷åñêèå ñïîñîáû ðàñ÷åòà ðàâíîâåñíûé âàæíåéøèõ õèì è÷åñêèõ ïðîöåññîâ, â ÷àñòíîñòè íåîðãàíè÷åñêîãî ñèíòåçà (àì ìèàêà, ñåðíèñòîãî ãàçà), êîòîðûå ðåçêî ïîâëèóëè âïåðâûå òåõíîëîãè÷åñêóþ ïðàêòèêó ñèíòåçà îñíîâíûõ îðãàíè÷åñêèõ è íåîðãàíè÷åñêèõ ìàòåðèàëîâ. À ðàñ÷åò ðàâíîâåñèÿ ýòî ãñåãäà îïðåäåëåíèå ìàêñèìàëüíîãî âûõîäà ïðîäóêòà ïðè îïòèìàëüíûõ òåõíîëîãè÷åñêèõ ðåæèìàõ ñèíòåçà (òåìïåðàòóðà, äàâëåíèå, êîíöåíòðàöèÿ). È âñå ýòî áûëî îïÿòü æå äîñòèãíóòî íà "êî í÷èêå ïåðà" ñëåäóþùèì îáðàçîì:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P,$$

áåðÿ ïðîèçâîäíóþ ïî T,

ïîëó÷àåì:

$$\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} = -R \ln K_P - RT \cdot \frac{\partial \ln K_P}{\partial T},$$

$$RT \cdot \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = -R \ln K_P - \frac{\partial \Delta G^0}{\partial T},$$

$$RT \cdot \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{\Delta G^0}{T} + \frac{\Delta S \cdot T}{T} = \frac{\Delta H^0}{T},$$

$$\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad \text{- (5.3)}$$

Ôîðìóëà 5.3 è åñòü çíàìåíèòàÿ ôîðìóëà èçîáàðû Âàíò-Ãîôôà. Ïðè ïîñòîÿííîì îáúåìå, ò.å. äëÿ êîíñòàíòû ðàâíîâåñèÿ, âûðàæàåìîé ÷åðåç êîíöåíòðàöèè ðàñòâîðîâ, èìååò ìåñòî ôîðìóëà èçîõîðû 5.4:

$$\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad \text{(5.4)}$$

Çíàê êîíñòàíòû ðàâíîâåñèÿ ñ òåìïåðàòóðîé îïðåäåëÿåòñÿ çíàêîì èçìåíåíèÿ ýíòàëüïèè èëè èçìåíåíèÿ âíóòðåííåé ýíåðãèè. Ññëè ïîñëåäíèå âåëè÷èíû èìåþò çíàê ìåíüøå íóëÿ, ò.å. ýôôåêò ðåàêöèè ýêçîòåðìè÷åñêèé, òî è èçìåíåíèå êîíñòàíòû ðàâíîâåñèÿ ñ òåìïåðàòóðîé âñåãäà ìåíüøå íóëÿ, ò.å. ðàâíîâåñèå â ôèçèêîõèìè÷åñêîé ñèñòåìå ñìåùàåòñÿ â ñòîðîíó îáðàçîâàíèÿ èñõîäíûõ âåùåñòâ. È íàîáîðîò. Åñëè èçìåíåíèå ýíòàëüïèè èëè èçìåíåíèå âíóòðåííåé ýíåðãèè ñèñòåìû áîëüøå íóëÿ (ýíäîòåðìè÷åñêèé ýôôåêò), òî è èçìåíåíèå êîíñòàíòû ðàâíîâåñèÿ ñ òåìïåðàòóðîé âñåãäà ñìåùàåòñÿ â ñòîðîíó îáðàçîâàíèÿ ïðîäóêòîâ ðåàêöèè.

Òåïåðü ðàññìîòðèì, êàê æå áóäåò èçìåíÿòüñÿ ðàâíîâåñèå â ôèçèêîõèìè÷åñêîé ñèñòåìå ñ èçìåíåíèåì äàâëåíèÿ. Ñ ýòîé öåëüþ Âàíò-Ãîôô ïðîäèôôåðåíöèðîâàë ïî âåëè÷èíå äàâëåíèÿ ðàâíîâåñíîå çíà÷åíèå èçìåíåíèÿ ýíåðãèè Ãèááñà:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P,$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial P}\right)_T = -RT \frac{\partial \ln K_P}{\partial P},$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (5.5)$$

Îðäìóëà 5.5 ñâèäåòåëüñòâóåò î òîì, ÷òî êîíñòàíòà ðàâíîâåñèÿ çàâèñèò îò äàâëåíèÿ òîãäà è òîëüêî òîãäà, êîãäà ôèçèêî-õèìè÷åñêàÿ ñèñòåìà èçìåíÿåò ñâîé îáúåì. Ïðè ýòîì ðàâíîâåñèå ñìåùàåòñÿ â ñòîðîíó óìåíüøåíèÿ îáúåìà ñèñòåìû, êàê ýòî è ìåòî ìåñòî, íàïðèìåð, ïðè ñèíòåçå àìèàêà èç ýëåìåíòîâ èëè òðåõîêèñè ñåðû ïðè îêèñëåíèè äâóîêèñè ñåðû êèñëîðîäîì.

Ïîëåçíû ñëåäóþùèå ðàñ÷åòíûå ôîðìóëû, èñïîëüçóåìûå, íàïðèìåð, ïðè ðàñ÷åòàõ ðàâíîâåñèÿ ñ ïîìîùüþ èçîáàðû:

$$K_P = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right),$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2},$$

$$\ln K_P = \frac{\Delta H}{RT} + B, \text{ ãäå}$$

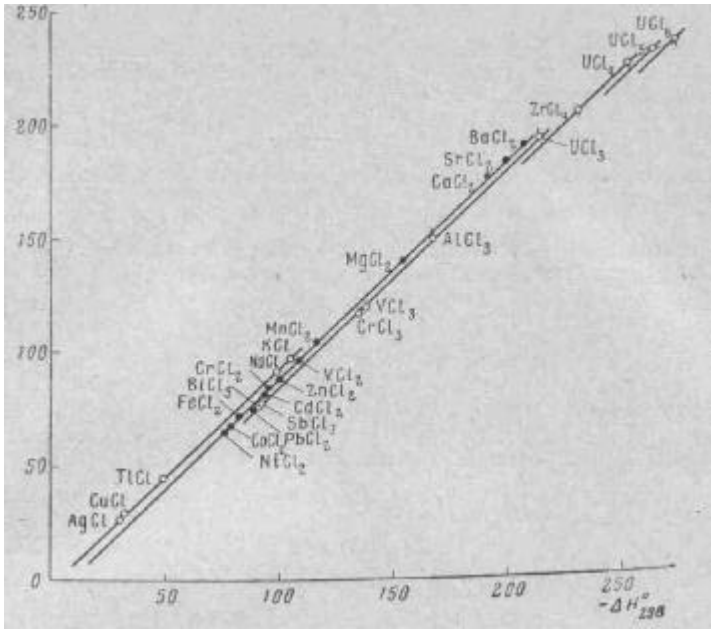
B - ãðàôè÷åñêè îïðåäåëÿåìàÿ âåëè÷èíà

òàê æå, êàê è $\frac{\Delta H}{R}$.

16. Ìåòîäû ñðàâíèòåëüíîãî ðàñ÷åòà ñâîéñòâ âåùåñòâ è ïðîãíîçèðîâàíèå èõ íà ÝÂÌ.

Ñîâåòñêèé ôèçèêî-õèìèê Ì.Õ.Êàðàïåòüÿíö(1914-1977) íàðÿäó ñ ôèçèêî-õèìèêîì Â.À.Êèðåâûì(1899-1974) ñîçäàëè îáùóþ òåîðèþ ìåòîäîâ ñðàâíèòåëüíîãî ðàñ÷åòà ôèçèêî-õèìè÷åñêèõ ñâîéñòâ âåùåñòâ è ïðîöåññîâ, êîòîðàÿ ïîçâîëÿåò ïðîãíîçèðîâàòü è ñäîñòàòî÷íî ñòåïåíüþ òî÷íîñòè âû÷èñëÿòü ôèçèêî-õèìè÷åñêèå âåëè÷èíû, õàðàêòåðèçóþùèå ìàêîçó÷åíûå èëè ñîâñåì íåèçó÷åííûå âåùåñòâà[7].

[7] . Ì.Õ.Êàðàïåòüÿíö. Ìåòîäû ñðàâíèòåëüíîãî ðàñ÷åòà ôèçèêî-õèìè÷åñêèõ ñâîéñòâ. Ì.:íàóêà,1965; Â.À.Êèðåââ. Ìåòîäû ïðàêòè÷åñêèõ ðàñ÷åòîâ â òåðìîäèíàìèêå õèìè÷åñêèõ ðåàêöèé. Ì.:Õèìèÿ,1970.



Ðèñ.5.1.Âçàèìîñâçü ìåæäó ñòàíäàðòíîé òåïëîòîé îáðàçîâàíèÿ è èçìåíåíèåì ýíåðãèè Ãèááñà (êêàë/ìîëü) äëÿ íåêîòîðûõ õëîðèäîâ

Óêàçàííûé âðàòêê êàê ðàç è èëëþñòðèðóåò ñìûñë ìåòîäà ñðàâíèòåëüíîãî ðàñ÷åòà, ïîçâîëÿÿ îïðåäåëÿòü ïî ñóòè äåëà ïî ëèíåéíîé çàâèñèìîñòè âèäà:$\Delta G^0 = a \cdot \Delta H^0 + b$ ïðè ïîëó÷åííûõ âåëè÷èíàõ a,b çíà÷åíèÿ èçìåíåíèÿ ýíåðãèè Ãèááñà ïî, ñêàæåì, èçâåñòíûì âåëè÷èíàì ñòàíäàðòíîãî èçìåíåíèÿ ýíòàëüïèè õëîðèäîâ.

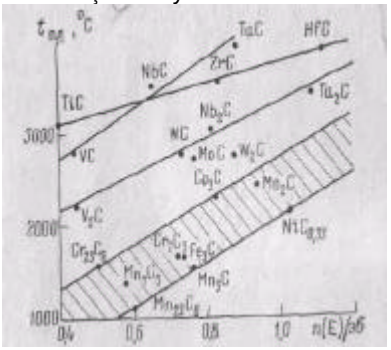
Â ïîñëåäíåå äåñÿòèëåòèÿ ñ èñïîëüçîâàíèåì ÝÂÌ áûëè ðàçâèòû ìåòîäû ïðîãíîçèðîâàíèÿ ÿâëåíèé è ïðîöåññîâ â ôèçèêî-õèìè÷åñêèõ ñèñòåìàõ, ãäå â êà÷åñòâå àðãóìåíòîâ ðàñ÷åòíûõ ñâîéñòâà èñïîëüçóþòñÿ ñâåäåíèÿ îá ýëåêòðîííîì ñòðîåíèè âåùåñòâà[8]. Â óêàçàííîé ìîíîãðàôèè äàòîðû (ñòð.71) ïèøóò:" Çäàà÷à äåòàëüíîãî ðàñ÷åòà çîííîé ñòðóêòóðû ñîåäèíåíèé ÿâëÿåòñÿ äîñòàòî÷íî ñëîæíîé, ÷òîáû èñïîëüçîâàòü åå â ïðîãíîçèðîâàíèè. Íîýòîìó ïðåäñòàâëÿþ èíòåðåñ ðàçëè÷íûå ïîëóýìïèðè÷åñêèå ìåòîäû ðåøåíèÿ ýòîé çàäà÷è. Â Ñîâåòñêîì Ñîþçå ýòî íàïðàâëåíèå øèðîêî ðàçâèâàåòñÿ â ðàáîòàõ Ñ. À. Êóòîëèíà, êîòîðûé èñïîëüçóåò óïðîùåíèå ìåòîäà ðàñ÷åòà çîííîé ñòðóêòóðû, ñîñòîÿùåå â ðåøåíèè óðàâíåíèÿ Õàðòðè äëÿ îäíîýëåêòðîííûõ âîëíîâûõ ôóíêöèé â ñàìîñîãëàñîâàííîì ïðèîäè÷åñêîì èíòåðâàëå.

[8] .Þ.Ï.Âîðîáüåâ,À. Ì. Ìåíü,Â.Á.Ôåòèñîâ. Ðñ÷åò è ïðîãíîçèðîâàíèå ñâîéñòâ êêñèâîâ. Ì.:Íàóêà,1983.

ÝËÅÌÅÍÒÀÐÍÛÉ ÊÓÐÑ ÔÈÇÈ×ÅÑÊÎÃÎ ÕÈÌÈÈ

Â êà÷åñòâå íà÷àëüíîãî ïðèáëèæåíèÿ èñïîëüçóåòñÿ ïîòåíöèàë Òîìàñà—Ôåðìè, à îïðåäåëåíèå âîëíîâûõ ôóíêöèé îñóùåñòâëÿåòñÿ ìåòîäîì ïîñëåäîâàòåëüíûõ øåñòè-ñåìè ïðèáëèæåíèé. Ðàñ÷åòû âûïîëíåíû íà ÝÂÌ. Îíè äàþò èçìåíåíèå ýíåðãèè *Å* îò êâàçèèìïóëüñà *k* äëÿ ðàñïðåäåëåíèÿ ýëåêòðîíîâ ïî çíà÷åíèÿì ãëàâíîãî *(n* -= 1, 2, 3, . . .), ïîáî÷íîãî l(s, *p, d, f)* è ìàãíèòíîãî *(m*= 0,1, 2,. . .) êâàíòîâûõ ÷èñåë. Ïîëó÷åííûå íà êàðòàõ ðàñïðåäåëåíèÿ ýíåðãèè ïîëîñ äëÿ s, *p, d,* f-âàëåíòíûõ ýëåêòðîíîâ ýëåìåíòîâ, âõîäÿùèõ â ñîñòàâ ñîåäèíåíèé, àïïðîêñèìèðîâàëè êîýôôèöèåíòàìè â ïîëèíîìàõ ×åáûøåâà....".

Çàòåì óêàçàííûå ñâîéñòâà àòîìîâ â ôîðìå êàðò ðàñïðåäåëåíèÿ ýëåêòðîííûõ ïîëîñ ñëóæàò îñíîâîé äëÿ ðàñ÷åòà ñâîéñòâ (ðèñ.5.2), ÿâëåíèé è ïðîöåññîâ â ôèçèêî-õèìè÷åñêèõ ñèñòåìàõ, äëÿ ÷åãî ðàçðàáîòàíà ñïåöèàëüíàÿ ïðîãðàììà UCMOR (ñì. íàïðèìåð ô.5.6), ðàáîòàÿ ñ êîòîðîé ìîæíî ðåøàòü ìíîãîöåëåâûå çàäà÷è ôèçèêî- õèìè÷åñêîãî ìîäåëèðîâàíèÿ(.Òàáë.5.1). Ïðîãðàììà ìîæåò áûòü âçÿòà íà ñàéòå: http://www.stu.ru/~kutolin/ Default.htm äëÿ ëè÷íîãî ïîëüçîâàíèÿ êàæäûì æåëàþùèì åé âîñïîëüçîâàòüñÿ.



Ðèñ.5.2. Çàâèñèìîñòü òåìïåðàòóðû ïëàâëåíèÿ êàðáèäîâ îò ýëåêòðîííîé ïëîòíîñòè ñîñòîÿíèé.

.

$$Y = \sum_{i=1}^{13} a_i \cdot x_i \qquad (5.6),$$

ãäå:

Y- ñâîéñòâî, ÿâëåíèå èëè ïðîöåññ, íàïðèìåð: òåïëîòà îáðàçîâàíèÿ, ìåõàíèçì õèìè÷åñêîãî ñèíòåçà, îáðàçîâàíèå õèìè÷åñêîãî ñîäåèíåíèÿ èëè íåïðåðûâíîãî ðÿäà òâåðäûõ ðàñòâîðîâ è ò.ï. Çíà÷åíèå êîýôôèöèåíòîâ i îïðåäåëÿåòñÿ ÷èñëîì êîýôôèöèåíòîâ ×åáûøåâà x_i â ïîëèíîìå ÊÐÝÏ, êîýôôèöèåíòû a_i ïîëó÷àþòñÿ â êîìïüþòåðíîì ýêñïåðèìåíòå íà ïðèìåðå èçâåñòíûõ ñâîéñòâ âåùåñòâ Y.

Òàáëèöà5.1.Ðåçóëüòàòû ðàñ÷åòà ñâîéñòâ ñîåäèíåíèé íà ÝÂÌ.

Соед.	$T_{пл}$, °C		D, г·см$^{-3}$		$-\Delta H^{298}$, ккал/моль		H_{298}, кК		α	
	расчет	опыт [1]	расчет	опыт [1]	расчет	опыт [1]	расчет	опыт [1]	расчет	опыт [1]
LaS	2308	2325	5,76	5,66	119	113	262	266	10,4	—
La_2S_3	2017	2080	5,46	4,98	255	282	—	—	10,9	17
CeS	2313	2260	5,71	5,93	119	118	262	265	10,4	—
Ce_2S_3	2024	2060	5,41	5,18	255	277	—	—	16,9	19
La_3Se_4	1725	1760	6,33	6,15	222	221	—	—	16,9	17
Ce_3Se_4	1732	1681	6,47	6,33	228	238	—	—	16,9	18
GdSe	1871	1860	8,06	8,12	127	—	210	210	8,4	—

Ëåêöèÿ ¹ 6

Òåðìîäèíàìèêà

èäåàëüíûõ è ðåàëüíûõ ðàñòâîðîâ

Ïëàí:

17.Ðàñòâîðåíèå, äèñïåðñíîñòü ñèñòåìû, ðåàëüíûå è èäåàëüíûå ðàñòâîðû.

18.Ýëåìåíòû òåðìîäèíàìèêè ðàñòâîðîâ.

19.Äèàãðàììû ñîñòîÿíèÿ è ïðàâèëî ðû÷àãà íà ïðèìåðå ðåàëüíûõ è èäåàëüíûõ ðàñòâîðîâ æèäêîñòåé è ãàçîâ.

17.Ðàñòâîðåíèå, äèñïåðñíîñòü ñèñòåìû, ðåàëüíûå è èäåàëüíûå ðàñòâîðû.

Ðàñòâîðåíèå åñòü ðàñïðåäåëåíèå ÷àñòèö ðàñòâîðÿåìîãî âåùåñòâà (êîëè÷åñòâî êîòîðîãî ïîëàãàåòñÿ ìåíåå ðàñòâîðèòåëÿ) ìåæäó ÷àñòèöàìè äóãîãî âåùåñòâà (ðàñòâîðèòåëÿ), îáúåì êîòîðîãî áîëüøå îáúåìà ðàñòâîðÿåìîãî âåùåñòâà. Ïðîáëåìà ðàñòâîðåíèÿ — êðàéíå ñëîæíàÿ ôèçèêî-õèìè÷åñêàÿ çàäà÷à, ïîñêîëüêó îòíîñèòåëüíî õàðàêòåðà âçàèìîäåéñòâèÿ ÷àñòèö è êà÷åñòâà òàêîãî âçàèìîäåéñòâèÿ ïðàêòè÷åñêè èçâåñòíî î÷åíü íåìíîãî. Âàæíûì ìîìåíòîì ðàñòâîðåíèÿ ÿâëÿåòñÿ è ðàçìåð ÷àñòèö ðàñòâîðèòåëÿ è ðàñòâîðÿåìîãî âåùåñòâà. Îáû÷íî ýòà âåëè÷èíà õàðàêòåðèçóåòñÿ ñòåïåíüþ äèñïåðñíîñòè D, êîòîðàÿ îïðåäåëÿåòñÿ êàê âåëè÷èíà, îáðàòíàÿ óäâîåííîìó ðàäèóñó(r) ÷àñòèöû ðàñòâîðåííîãî âåùåñòâà:

$$D= 1/ 2r.$$

1. Èñòèííûå ðàñòâîðû: $r < 0,001$ ìÊì, $D > 10^9$ ì$^{-1}$(10^9ì$^{-1}$)

Ýòî ãîìîãåííûå ñèñòåìû.

2. Êîëëîèäíûå ñèñòåìû:

$0,1$ìÊì $> r > 0,001$ìÊì ($10^{-7} – 10^{-9}$ì), $D = 10^7–10^9$ì$^{-1}$

Ýòî ìèêðîãåòåðîãåííûå ñèñòåìû.

3. Ãðóáîäèñïåðñíûå ñèñòåìû:

$r > 0,1$ìÊì (10^{-7}ì), $D <10^7$ì$^{-1}$

Ýòî ãåòåðîãåííûå ñèñòåìû.

Êîëëîèäíûå ðàñòâîðû èëè çîëè ìîãóò áûòü ïîëó÷åíû äâóìÿ ìåòîäàìè: äèñïåðñèîííûì è êîíäåíñàöèîííûì.

Äèñïåðñèîííûå ìåòîäû îñíîâàíû íà äðîáëåíèè áîëåå êðóïíûõ ãðóáîäèñïåðñíûõ ñèñòåì äî áîëåå ìåëêèõ êîëëîèäíûõ ÷àñòèö. Äèñïåðñèîííûå ìåòîäû – ýòî ôèçè÷åñêèå ìåòîäû.

Äðîáëåíèå îñóùåñòâëÿåòñÿ íà ñïåöèàëüíûõ óñòðîéñòâàõ, òàê íàçûâàåìûõ êîëëîèäíûõ ìåëüíèöàõ, ëèáî ñ ïîìîùüþ ýëåêòðè÷åñêîãî òîêà.

Êîíäåíñàöèîííûå ìåòîäû îñíîâàíû íà óêðóïíåíèè ìîëåêóë èëè èîíîâ â áîëåå êðóïíûå êîëëîèäíûå ÷àñòèöû. Ýòî õèì è÷åñêèå ìåòîäû (çàìåíà ðàñòâîðèòåëÿ, èîííîáìåííûå ðåàêöèè, ãèäðîëèç ñîëåé, îêèñëèòåëüíî-âîññòàíîâèòåëüíûå ðåàêöèè), íàïðèìåð:

$KJ + AgNO_3 = AgJ + KNO_3$ – êîëëîèäíûé ðàñòâîð,

$FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCl$ – êîëëîèäíûé ðàñòâîð.

Êîëëîèäíûå ðàñòâîðû ïðîçðà÷íû, ëåãêî ôèëüòðóþòñÿ (ò.ê. ðàçìåðû ïîð ôèëüòðà ïðèìåðíî â 25 ðàç áîëüøå ðàçìåðîâ êîëëîèäíûõ ÷àñòèö), íî íå ïðîõîäÿò ÷åðåç ïëåíêó èç öåëëîôàíà, íà ýòîì ñâîéñòâå îñíîâàí äèàëèç – ìåòîä î÷èñòêè êîëëîèäíûõ ðàñòâîðîâ îò ïðèìåñåé ýëåêòðîëèòîâ.

Êîëëîèäíûå ðàñòâîðû îòëè÷àþòñÿ îò èñòèííûõ ïî ñâîèì îïòè÷åñêèì ñâîéñòâàì. Ññëè ÷åðåç êîëëîèäíûé ðàñòâîð ïðîïóñòèòü ëó÷ ñâåòà, òî â ðàñòâîðå îáíàðóæèâàåòñÿ ñâåòîâîé êîíóñ. Ýòî ÿâëåíèå ïîëó÷èë íàçâàíèå ýôôåêò Òèíäåëÿ. Î íî îáúÿñíÿåòñÿ ÿâëåíèåì ñâåòîðàññåÿíèÿ. Áîëåå êðóïíûå êîëëîèäíûå ÷àñòèöû ðàññåèâàþò ïàäàþùèé íà íèõ ñâåò. Â èñòèííûõ ðàñòâîðàõ òàêîãî ÿâëåíèÿ íå íàáëþäàåòñÿ.

Ì íîãîîáðàçèå äèñïåðñíûõ ñèñòåì îáóñëîâëåíî òåì, ÷òî êàê äèñïåðñíàÿ ôàçà, òàê è äèñïåðñèîííàÿ ñðåäà ìîãóò íàõîäèòüñÿ â ëþáîì èç òðåõ àãðåãàòíûõ ñîñòîÿíèé. Ïðè ñõåìàòè÷åñêîé çàïèñè àãðåãàòíîãî ñîñòîÿíèÿ ïåðâûì óêàçûâàþò áóêâàìè àãðåãàòíîå ñîñòîÿíèå äèñïåðñíîé ôàçû, íàïðèìåð: Ã – Æ.

Äèñïåðñíûå ñèñòåìû ñ ãàçîîáðàçíîé äèñïåðñèîííîé ñðåäîé íàçûâàþò àýðîçîëÿìè. Òóìàíû ïðåäñòàâëÿþò ñîáîé àýðîçîëè ñ æèäêîé äèñïåðñèîííîé ôàçîé: T – Æ, ïûëè è äûì – àýðîçîëè Ã – T, ïåíû Æ – Ã, ýìóëüñèè Æ – Æ, ñóñïåíçèè Æ – T, òâåðäàÿ ïåíà T– Ã (ïåíîïëàñòû, ïåìçà, ïåíîáåòîí, õëåá). T – Æ – íàòóðàëüíûé æåì÷óã, ïðåäñòàâëÿþùèé ñîáîé $ÑàÑÎ_3$, â êîòîðîì êîëëîèäíî – äèñïåðãèðîâàííàÿ âîäà, T – T – áåòîí, êåðàìèòû, öâåòíûå ñòåêëà, ýìàëè, ñïëàâû.

Æèäêèå êîëëîèäíûå ñèñòåìû íàçûâàþòñÿ êîëëîèäíûìè ðàñòâîðàìè èëè çîëÿìè.

Äèñïåðñíûå ñèñòåìû óñòîé÷èâû, îíè ìîãóò ñóùåñòâîâàòü íå ðàçðóøàÿñü äëèòåëüíî îå âðåìÿ.

Ðàçëè÷àþò êèíåòè÷åñêóþ è àãðåãàòíóþ óñòîé÷èâîñòü äèñïåðñíûõ ñèñòåì. Êèíåòè÷åñêàÿ óñòîé÷èâîñòü ñâÿçàíà ñ áðîóíîâñêèì äâèæåíèåì ÷àñòèö äèñïåðñíîé ôàçû â äèñïåðñèîííîé ñðåäå.

×åì ìåíüøå ðàçìåðû ÷àñòèö äèñïåðñíîé ôàçû è âûøå òåìïåðàòóðà, òåì áîëüøå êèíåòè÷åñêàÿ óñòîé÷èâîñòü ñèñòåìû, ïîýòîìó ñóñïåíçèè è ýìóëüñèè, â êîòîðûõ ÷àñòèöû äèñïåðñíîé ôàçû èìåþò áîëüøåå ðàçìåðû, êèíåòè÷åñêè íåóñòîé÷èâû; ÷àñòèöû èõ îáû÷íî îñåäàþò íà äíî, èñòèííûå ðàñòâîðû – óñòîé÷èâû, à êîëëîèäíûå ðàñòâîðû ïî êèíåòè÷åñêîé óñòîé÷èâîñòè çàíèìàþò ïðîìåæóòî÷íîå ïîëîæåíèå.

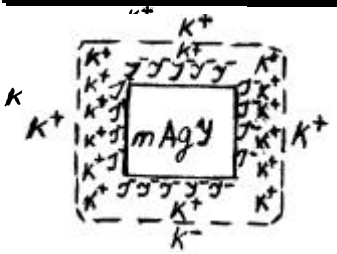
Àãðåãàòíàÿ óñòîé÷èâîñòü îáóñëîâëåíà îäíîèìåííîñòüþ çàðÿäà ÷àñòèö äèñïåðñíîé ôàçû, áëàãîäàðÿ êîòîðîé îíè íå ñêëèïàþòñÿ, à îòòàëêèâàþòñÿ äðóã îò äðóãà. Êîëëîèäíûå ðàñòâîðû àãðåãàòèâíî óñòîé÷èâû.

Ïî õàðàêòåðó âçàèìîäåéñòâèÿ ñ äèñïåðñèîííîé ñðåäîé çîëè ïîäðàçäåëÿþòñÿ íà ëèîôîáíûå (ãèäðîôîáíûå) è ëèîôèëüíûå (ãèäðîôèëüíûå).

Ëèîôîáíûì çîëÿì íàçûâàþòñÿ òàêèå, â êîòîðûõ âçàèìîäåéñòâèå ìåæäó äèñïåðñíîé ôàçîé è äèñïåðñèîííîé ñðåäîé îñóùåñòâëÿåòñÿ èëè âûðàæåíî î÷åíü ñëàáî (çîëè ñåðû, $Fe(OH)_3$, çîëè ìåòàëëîâ).

Ëèîôèëüíûå çîëè – ýòî òàêèå êîëëîèäíûå ðàñòâîðû, â êîòîðûõ âçàèìîäåéñòâèå ìåæäó äèñïåðñíîé ôàçîé è äèñïåðñèîííîé ñðåäîé âûðàæåíî ñèëüíî (êðàõìàë, êåìå, H_2SiO_3). ×àñòèöû â êîëëîèäíûõ ðàñòâîðàõ íàçûâàþòñÿ ìèöåëëàìè.

Ìèöåëëà èìåòó ñëîæíîå ñòðîåíèå è ñîñòîèò èç ÿäðà, àäñîðáèðîâàííûõ èîíîâ è ïðîòèâîèîíîâ (Ðèñ.6.1)



Ðèñ.6.1. Ñõåìà ñòðîåíèÿ ìèöåëëû çîëÿ èîäèä ñåðåáðà.

Ìèöåëëà áåç ïðîòèâîèîíîâ äèôôóçíîãî ñëîÿ íàçûâàåòñÿ *ãðàíóëîé*. Îíà âñåãäà çàðÿæåíà «+» èëè «–» Îäíîèìåííûì çàðÿäîì ãðàíóë è îáúÿñíÿåòñÿ àãðåãàòèâíàÿ óñòîé÷èâîñòü êîëëîèäíûõ ðàñòâîðîâ. Çàðÿä ãðàíóëû ìîæíî óñòàíîâèòü ñ ïîìîùüþ ýëåêòðîôîðåçà (ïåðåìåùåíèå ÷àñòèö ïîä äåéñòâèåì ýëåêòðè÷åñêîãî òîêà). Ðàçíîñòü ïîòåíöèàëîâ íà ãðàíèöå ãðàíóëà – ïðîòèâîèîíû äèôôóçíîãî ñëîÿ íàçûâàåòñÿ äçåòà – ïîòåíöèàë. ×åì áîëüøå åãî âåëè÷èíà, òåì óñòîé÷èâåå êîëëîèäíûé ðàñòâîð. ×òîáû ðàçðóøèòü êîëëîèäíûé ðàñòâîð, íóæíî óìåíüøèòü äçåòà – ïîòåíöèàë. Ýòî ìîæíî äîñòèãíóòü ââåäåíèåì ýëåêòðîëèòà. Óìåíüøåíèå àãðåãàòèâíîé óñòîé÷èâîñòè ïðèâåäåò ê ñëèïàíèþ è óêðóïíåíèþ êîëëîèäíûõ ÷àñòèö. Ýòîò ïðîöåññ íàçûâàåòñÿ *êîàãóëÿöèåé*. Çà êîàãóëÿöèåé ñëåäóåò ñåäèìåíòàöèÿ – îñàæäåíèå óêðóïíåâøèõñÿ ÷àñòèö.

Íàèìåíüøàÿ êîíöåíòðàöèÿ ýëåêòðîëèòà, ââåäåíèå êîòîðîãî âûçûâàåò ñíèæåíèå àãðåãàòèâíîé óñòîé÷èâîñòè çà îïðåäåëåííûé ïðîìåæóòîê âðåìåíè, íàçûâàåòñÿ ïîðîãîì êîàãóëÿöèè. Âåëè÷èíà åãî çàâèñèò îò çàðÿäà èîíà, ïðîòèâîïîëîæíîãî ïî çíàêó êîàãóëèðóåìûì ÷àñòèöàì:

$$V_1 : V_2 : V_3 = 1 / 1^6 : 1 / 2^6 : 1 / 3^6.$$

Â èäåàëüíûõ ðàñòâîðàõ âçàèìîäåéñòâèå ìåæäó ÷àñòèöàìè ðàñòâîðèòåëÿ è ðàñòâîðåííîãî âåùåñòâà, ò.å. ïåðâàÿ ïðîèçâîäíàÿ âíóòðåííåé ýíåðãèè ðàñòâîðà ïî åãî îáúåìó èëè êîíöåíòðàöèè ðàñòâîðåííûõ ÷àñòèö, ðàâíà íóëþ. Ýòî çíà÷èò, ÷òî ÷àñòèöû ðàñòâîðèòåëÿ è ðàñòâî-ðåííîãî âåùåñòâà íå âçàèìîäåéñòâóþò äóã ñ äóãîì. Ýòîé æå êîíöåïöèè ïðèäåðæèâàþòñÿ è òîãäà, êîãäà ðàññìàòðèâàþò âçàèìîäåéñòâèå áîëüøîãî êîëè÷åñòâà ðàñòâîðèòåëÿ ñ âåñüìà ìàëûì êîëè÷åñòâîì ðàñòâîðåííîãî âåùåñòâà, íî òîãäà òàêèå ðàñòâîðû íàçûâàþò ðàçáàâëåííûìè.

ÝËÅÌÅÍÒÀÐÍÛÉ ÊÓÐÑ ÔÈÇÈ×ÅÑÊÎÉ ÕÈÌÈÈ

Ðåàëüíûå æåð ðàñòâîðû—ýòî ðàñòâîðû âçàèìîäåéñòâóþùèõ ÷àñòèö ðàñòâîðèòåëÿ è ðàñòâîðåííîãî âåùåñòâà. Çàðàíåå íå ÿñåí ñàì õèìèçì òàêîãî âçàèìîäåéñòâèÿ. Íà ýòîì ïñíîâàíèè äëÿ æèäêîñòåé ââîäèòñÿ â òåëè÷èå îò êîíöåíòðàöèè ðàñòâîðåííîãî âåùåñòâà (c) ïîíÿòèå àêòèâíîñòè:

a=γ· c,ãäå

ìåðîé àêòèâíîñòè ÿâëÿåòñÿ êîýôôèöèåíò àêòèâíîñòè γ, â îáùåì ñëó÷àå íå ðàâíûé åäèíèöå. È ëèøü ïðåäïîëàãàåìàÿ ìîäåëü óêàçûâàåò íà ñïîñîá ðàñ÷åòà ýòîé âåëè÷èíû. *Äëÿ ñìåñåé âçàèìîäåéñòâóþùèõ ãàçîâ, à íå æèäêîñòåé ââîäèòñÿ àíàëîãè÷íûé êîýôôèöèåíò, íàçûâàåìûé óæå ôóãàåòèâíîñòüþ f.*

Àíàëîãè÷íûå ìîäåëè ñ íåêîòîðûìè ïîïðàâêàìè ìîãóò áûòü ðàñïðîñòðàíåíû è íà äèñïåðñíûå ñèñòåìû ñ ó÷åòîì ÿâëåíèé äèôôóçèè ìåæäó äèñïåðñíîé ôàçîé è äèñïåðñèîííîé ñðåäîé.

18.Ýëåìåíòû òåðìîäèíàìèêè ðàñòâîðîâ.

Òåðìîäèíàìè÷åñêåå ïîòåíöèàëû ìíîãîêîìïîíåíòíûõ ñèñòåì õàðàêòåðèçóþò âçàèìîäåéñòâèå i ÷àñòèö ðàñòâîðèòåëÿ ñ ñîñòîâåòñòâóþùèì ÷èñëîì êîìïîíåíòîâ ðàñòâîðåííîãî âåùåñòâà. Âîò ïî÷åìó èçìåíåíèå ýíåðãèè Ãèááñà çàïèñûâàåòñÿ äëÿ ðàñòâîðîâ â âèäå ôîðìóëû 6.1, ó÷èòûâàþùåé ýòî îáñòîÿòåëüñòâî:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i^m m_i dn_i \quad (6.1),$$

à èíûå çíà÷åíèÿ ôóíêöèé èìåþò âèä:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i^m m_i dn_i;$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i^m m_i dn_i;$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i^m m_i dn_i.$$

"Òàèíñòâåííàÿ âåëè÷èíà" â òðåòüåì ñëàãàåìîì âñåõ ýòèõ ôîðìóë (μ_i) åñòü õèìè÷åñêèé ïîòåíöèàë, êîòîðûé ïðè ïðî÷èõ ðàâíûõ ïîñòîÿííûõ(äàâëåíèè, òåìïåðàòóðå è êîíöåíòðàöèè) îïðåäåëÿåòñÿ ôîðìóëîé 6.2. È â ðàâíîâåñíûõ óñëîâèÿõ, êîãäà dG=0, ýòîò ïîñëåäíèé ÷ëåí ïðè ïîñòîÿííîé òåìïåðàòóðå è äàâëåíèè îêàçûâàåòñÿ ðàâíûì íóëþ, à ñàìî âûðàæåíèå â ýòîì ñëó÷àå íàçûâàåòñÿ óðàâíåíèåì Ãèááñà-Äþãåìà ô.6.3.

$$m_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T,n_j} \quad (6.2),$$

$$\sum_i n_i \cdot dm_i = 0 \quad (6.3).$$

$$\overline{G_i = m_i} \qquad (6.4)$$

Ôîðìóëà 6.4 ïî ñóùåñòâó ñèìâîëèçèðóåò ðàâåíñòâî õèìè÷åñêîãî ïîòåíöèàëà ìîëüíîìó ïàðöèàëüíîìó çíà÷åíèþ ýíåðãèè Ãèááñà äëÿ ðàâíîâåñíûõ ñîñòîÿíèé ðàñòâîðà, ÷òî ïîçâîëÿåò ïîëó÷èòü ñðàçó íåñêîëüêî âàæíûõ ñîîòíîøåíèé, ïðèìåíÿÿ ïðèíöèï èíâàðèàíòíîñòè íàïèñàíèÿ ôîðìóë äëÿ ïàðöèàëüíûõ êîìïîíåíòîâ êàê èäåàëüíûõ, òàê è ðåàëüíûõ ðàñòâîðîâ, êàê èäåàëüíûõ ãàçîâ, òàê è ãàçîâ ñ ó÷åòîì èõ ôóãåàòèâíîñòåé â ðàâíîâåñíûõ óñëîâèÿõ:

$$dG = G_i^{\,0}(T) + RT \ln K_P,$$

$$dG_i = G_i^{\,0}(T) + RT \ln p_{i,}$$

$$dm_i = m_i^0(T) + RT \ln K_i,$$

$$dm_i = m_i^0(T) + RT \ln p_i,$$

$$m_i^0(T) = 0, \rightarrow m_i = +RT \ln p_i,$$

äëÿ ãàçîâ :

$$dm_i = m_i^0(T) + RT \ln f_i,$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_{\text{ðàñòâîðà}}}{RT^2},$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta V_{\text{ðàñòâîðà}}}{RT},$$

ãäå :

$$x_i = a_i, g_i f_i, p_{i,} c_i, N_i, \tilde{a}_i.$$

ãäå N_i, $\tilde{a}_i$ - ìîëüíàÿ äîëÿ ðàñòâîðåííîãî âåùåñòâà è ïîñòîÿííàÿ Ãåíðè,-âåëè÷èíû, êîòîðûå âïîëíå èçâåñòíû èç êóðñà "Õèìèè" èëè "Îáùåé è íåîðãàíè÷åñêîé õèìèè".

Òåì ñàìûì ðàñòâîðèìîñòü ãàçîâ â æèäêîñòè èëè â òâåðäûõ âåùåñòâàõ, ïðîöåññû êèïåíèÿ, èñïàðåíèÿ, êðèñòàëëèçàöèè, ñæàòèÿ ãàçîâ, êðèîñêîïèÿ — âñå óêàçàííûå ýêñïåðèìåíòàëüíûå çàêîíû â ýòîé îáëàñòè ìîãóò áûòü

" íà êîí÷èêå ïåðà" âûâåäåíû ñ èñïîëüçîâàíèåì ïðèâåäåííûõ âûøå òåîðåòè÷åñêèõ ñîîòíîøåíèé!

Íàïðèìåð, ïóñòü èìåþòñÿ ðàçáàâëåííûé ðàñòâîð ñ êîíöåíòðàöèåé "ñ". Òîãäà èç âûøå ïðèâåäåííûõ èíâàðèàíòíûõ ñîîòíîøåíèé, íàïðèìåð, èìåì:

$$\frac{d\ln c_i}{dp} = \frac{V_{ðàñòâîðà}}{RT} = \frac{1}{p_{ðàñòâîðà}},$$

$$\ln c_i = \int_i \frac{dp}{p_i} = \ln p_i - \ln \tilde{a}_i - \text{îòêóäà ïîëó÷àåì:}$$

$$p_i = \tilde{a}_i \cdot c_i \text{ - çàêîí Ãåíðè!}$$

Ïîýòîìó, íå ïðèáåãàÿ áîëåå ê âûâîäó óêàçàííûõ çàêîíîâ òåîðåòè÷åñêè, îáðàòèìñÿ ê ãðàôè÷åñêîé èëëþñòðàöèè äèàãðàìì ñîñòîÿíèÿ íåêîòîðûõ æèäêîñòåé è ïàðà, èìåþùèõ âàæíîå çíà÷åíèå â òåõíèêå, ïîñêîëüêó ñàìî ãðàôè÷åñêîå èçîáðàæåíèå òàêîãî ðîäà ÿâëÿåòñÿ åñòü îðèãèíàëüíûõ çàâèñèìîñòåé ïðåäåëàìè è èíâàðèàíòíûõ óðàâíåíèé òåðìîäèíàìèêè ðàñòâîðîâ.

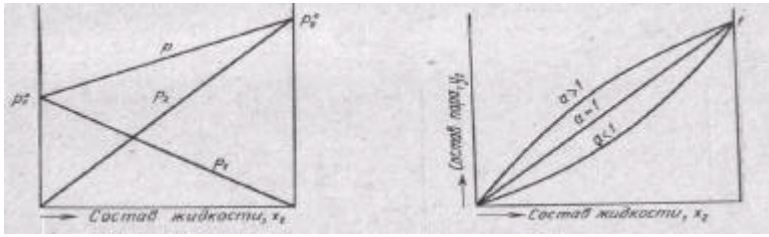
19. Äèàãðàììû ñîñòîÿíèÿ è ïðàâèëî ðû÷àãà íà ïðèìåðå ðåàëüíûõ è èäåàëüíûõ ðàñòâîðîâ æèäêîñòåé è ãàçîâ.

Âñëåä ðàñòâîðû ïðåäñòàâëÿþò ñîáîé ñìåøåíèå äâóõ âçàèìíî ðàñòâîðèìûõ æèäêîñòåé èëè âàçîâ, òî âçàèìíóþ ðàñòâîðèìîñòü æèäêîñòåé èëè âàçîâ ïðåäñòàâëÿþò îáû÷íî äèàãðàììàìè ñîñòîÿíèÿ, èçîáðàæàÿ èõ ãðàôè÷åñêè. Â ñîîòâåòñòâèè ñ çàêîíîì Ãèááñà - Äþåìà, åñëè, ñêàæåì, îäèí èç ðàñòâîðîâ ïîä÷èíÿåòñÿ çàêîíó Ðàóëÿ, òî è äóãîé òîæå ïîä÷èíÿåòñÿ ýòîìó çàêîíó, êîòîðûé â ñëó÷àå ðàçáàâëåííûõ èëè èäåàëüíûõ ðàñòâîðîâ åñòü ëèíåéíûå çàâèñèìîñòè âèäà:

$$P_1=P_1^0\cdot X_1,$$

ãäå ïàðöèàëüíîå äàâëåíèå ïàðà P_1 ïðîïîðöèîíàëüíî ìîëüíîé äîëå ðàñòâîðåííîãî âåùåñòâà X_1 è äàâëåíèþ ïàðà íàä ÷èñòûì ðàñòâîðèòåëåì P_1^0.

Ñìåøåíèå æå äâóõ æèäêîñòåé, îòâå÷àþùèõ òàêèì ðàçáàâëåííûì ðàñòâîðàì, ïðåäñòàâëÿåò ñîáîé ñóìì ëèíåéíûõ çàâèñèìîñòåé, ðåçóëüòèðóþùàÿ ëèíèÿ ïàðà äëÿ êîòîðûõ åñòü ïðÿìàÿ, ñîåäèíÿþùàÿ òî÷êè äàâëåíèÿ ïàðà ÷èñòûõ ðàñòâîðèòåëåé òàêîé äâîéíîé ñèñòåìû. ×òî è ïðåäñòàâëåíî ðèñ.6.2à. Ñîñòàâ ïàðà è ñîñòàâ æèäêîñòè äëÿ ðåàëüíûõ ðàñòâîðîâ èçãèáàþò ïðÿìóþ ëèíèþ òàêîé çàâèñèìîñòè ïðè a>1 èëè a<1, ò.å. ñìåùàþò ëèíèþ ïàð↔æèäêîñòü â ïîëîæèòåëüíóþ èëè îòðèöàòåëüíóþ îáëàñòü èçãèáà êðèâîé (ðèñ.6.2á).



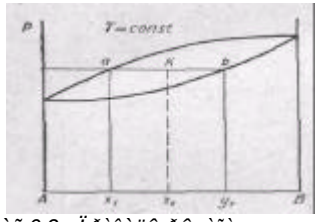
à á

Ðèñ.6.2.Çàâèñèìîñòü ïîëíîãî è ïàðöèàëüíîãî äàâëåíèÿ îò ñîñòàâà ðàñòâîðà(à) è çàâèñèìîñòü ñîñòàâà ïàðà îò ñîñòàâà æèäêîñòè(á):a=1,DV=0,DH=0; a>1, DV>0,DH>0; a<1, DV<0,DH<0

Â öåëîì æå ïðè ïîñòîÿííîé òåìïåðàòóðå äèàãðàììà ñìåñåé äâóõ æèäêîñòåé îáû÷íî ïðåäñòàâëÿåò ñîáîé "ñèãàðîîáðàçíóþ" êðèâóþ, âûøå êîòîðîé íàõîäèòñÿ "æèäêîñòü", à íèæå "ïàð", ñàìà æå ñèãàðà ñîäåðæèò ñìåñü æèäêîñòè è ïàðà, ñîñòàâ êîòîðîãî îïðåäåëÿåòñÿ "ïðàâèëîì ðû÷àãà"(ðèñ.6.3).

Åñëè òî÷êà Ê åñòü îïîðà ðû÷àãà, àÊ è Êb ¾ ïëå÷è ðû÷àãà äëÿ m-ñîñòàâà æèäêîñòè, à (1-m)¾ ñîñòàâ ïàðà, òî ïðàâèëî ðû÷àãà èìåòò âèä ôîðìóëû 6.5:

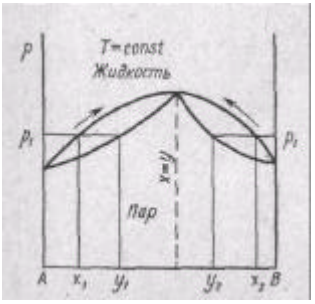
$$\frac{1-m}{m} = \frac{aK}{Kb} \quad (6.5)$$



Ðèñ.6.3. Ïðàâèëî ðû÷àãà..

Äëÿ ñìåñåé æèäêîñòåé, èìåþùèé áëèç-êèå òåìïåðàòóðû êèïåíèÿ, íà äèàãðàììå ñîñòîÿíèÿ ïîÿâëÿþòñÿ ýêñòðåìóìû (ìàêñèìóìû, ìèíèìóìû) íà âûïóêëûõ è âîãíóòûõ "ñèãàðàõ", âèä è õàðàêòåð êîòîðûõ îïðåäåëÿåòñÿ çíàê÷åíèÿìè êîýôôèöèåíòîâ àêòèâíîñòè ðàñòâîðîâ, âåëè÷èíàìè èçìåíåíèé îáúåìîâ ñèñòåìû è èçìåíåíèåì åå ýíòàëüïèè: a=1, ΔV=0, ΔH=0; a>1, ΔV>0, ΔH>0; a<1, ΔV<0, ΔH<0.

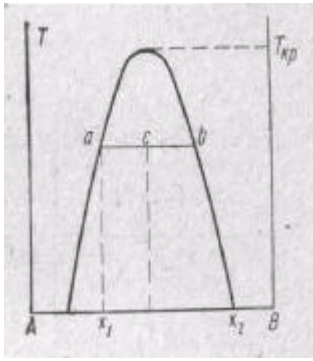
ÝËÅÌÅÍÒÀÐÍÛÉ ÊÓÐÑ ÔÈÇÈ×ÅÑÊÎÃÎ ÕÈÌÈÈ



Ðèñ.6.4. Çàêîí Êîíîâàëîâà..

Ä.Ï.Êîíîâàëîâ(1856-1929) â 1881-1884ãã îòêðûë çàêîíû, óñòàíàâëèâàþùèå çàâèñèìîñòü îòíîñèòåëüíîãî ñîñòàâà êîìïîíåíòîâ â ãàçîâîé è æèäêîé ôàçàõ ðàñòâîðîâ îò äàâëåíèÿ ïàðà è îò òåìïåðàòóðû äâîéíûõ æèäêèõ ñèñòåì (ðèñ6.4).

> *<u>Ïåðâûé çàêîí Êîíîâàëîâà</u>: Îáùåå äàâëåíèå ïàðà íàä ðàñòâîðîì ïîâûøàåòñÿ ñ äîáàâëåíèåì òîãî êîìïîíåíòà, êîòîðûé ïðåîáëàäàåò â ïàðå.*
> *<u>Âòîðîé çàêîí Êîíîâàëîâà</u>: Â ýêñòðåìàëüíûõ òî÷êàõ êèïåíèÿ æèäêîñòü è ïàð èìåþò îäèíàêîâûé ñîñòàâ.*



Ðèñ.6.5. Ðàññëàèâàíèå æèäêîñòåé ñ îãðàíè÷åíêîé òåìïåðàòóðîé T_{kp}

Ïîñëåäíèé ôàêò îçíà÷àåò, ÷òî ñìåñè, èìåþùèå ìàêñèìàëüíóþ èëè ìèíèìàëüíóþ òåìïåðàòóðû êèïåíèÿ, íåëüçÿ ðàçäåëèòü ïåðåãîíêîé. Ïåðåãîíêà âñåãäà ïðèâîäèò ê ñîñòàâó, èìåþùåìó ýêñòðåìàëüíóþ òåìïåðàòóðó êèïåíèÿ. ×àñòè÷íàÿ ðàñòâîðèìîñòü æèäêîñòåé è èõ ðàññëàèâàíèå ïðèâîäèò íà äèàãðàììå ñîñòîÿíèÿ ê âîçíèêíîâåíèþ îáëàñòåé ðàçëè÷íîãî ôàçîâîãî ñîñòîÿíèÿ. Òàêèå ãåòåðîãåííûå îáëàñòè òèïè÷íû, íàïðèìåð, äëÿ âîäû è íèêîòèíà, ðòóòè è âîäû, ñìåñåé àìèàêà è àçîòà, áåíçîëà è âîäû, ò.å. âåùåñòâ, õèì÷åñêàÿ ïðèðîäà ñèë âçàèìîäåéñòâèÿ ìåæäó ÷àñòèöàìè êîòîðûõ ðàçëè÷íà. Òàêèå ñèñòåìû ñ "ðàññëàèâàíèåì" îáëàäàþò êðèòè÷åñêèìè òî÷êàìè ðàññëàèâàíèÿ — îäíîé (ðèñ.6.5) èëè äâóìÿ.

Ëåêöèÿ ¹ 7

Ïðàâèëî ôàç Ãèááñà è ôèçèêî-õèìè÷åñêèé àíàëèç ñïëàâîâ.

Ïëàí:

20. Ïðàâèëî ôàç Ãèááñà—îñíîâíîé çàêîí ôàçîâîãî ðàâíîâåñèÿ.
21. Òåðìè÷åñêèé ôèçèêî-õèìè÷åñêèé àíàëèç.
22. Ëèãðàìì ñîñòîÿíèÿ äâîéíûõ ñèñòåì.
23. Ëèãðàìì ñîñòîÿíèÿ òðîéíûõ ñèñòåì.
23. Ñîâðåìåííûå èíôîðìàöèîííûå òåõíîëîãèè è òåðìîäèíàìèêà, ôèçèêî-õèìè÷åñêèé àíàëèç.

20. Ïðàâèëî ôàç Ãèááñà¾ îñíîâíîé çàêîí ôàçîâîãî ðàâíîâåñèÿ.

Ôàçà (Ô) - îäíîðîäíàÿ ÷àñòü íåîäíîðîäíîé ñèñòåìû, îòäåëåííàÿ îò îêðóæàþùåé ñðåäû ãðàíèöåé ðàçäåëà (ïàð, æèäêîñòü, êðèñòàëë â îòäåëüíîñòè - ãîìîãåííûå ôàçû, íî, âçÿòûå â ìåñòå, ïðåäñòàâëÿþò ñîáîé ãåòåðîãåííóþ ñèñòåìó, ñîñòîÿùóþ èç íåñêîëüêèõ ôàç).

×èñëî ñòåïåíåé ñâîáîäû (Ñ) ðàññìàòðèâàåìóþ êàê ÷èñëî íåçàâèñèìûõ ïåðåìåííûõ â ôîðìå äàâëåíèÿ, òåìïåðàòóðû, êîíöåíòðàöèè, êîòîðûå íå èçìåíÿþò ÷èñëî ôàç è íåçàâèñèìûõ êîìïîíåíòîâ (Ê) â ñèñòåìå.

×èñëî íåçàâèñèìûõ êîìïîíåíòîâ (Ê) â ñèñòåìå îïðåäåëÿåòñÿ ÷èñëîì èíäèâèäóàëüíûõ âåùåñòâ ìèíóñ ÷èñëî õèìè÷åñêèõ ðåàêöèé, â êîòîðûõ âåùåñòâà ïðèíèìàþò ó÷àñòèå.

×èñëî õèìè÷åñêèõ óðàâíåíèé îïðåäåëÿåòñÿ ïîäñ÷åòîì ðàâíîâåñíûõ ñîñòîÿíèé õèìè÷åñêèõ ïîòåíöèàëîâ (μ), ÷èñëî êîòîðûõ íå ìîæåò áûòü áîëüøå $\mu_{\hat{E}}$, à ïðèíàäëåæèòñòü êîòîðûõ ê ñîîòâåòñòâóþùèì ôàçàì îïðåäåëÿåòñÿ âåëè÷èíîé íå áîëåå, ÷åì $\mu^{\hat{O}}$. Òîãäà îáùåå ÷èñëî óðàâíåíèé, ñâÿçûâàþùèõ õèìè÷åñêèå ïîòåíöèàëû èíäèâèäóàëüíûõ âåùåñòâ, áóäåò ðàâíî: (Ô-1)·Ê êàê ýòî ñëåäóåò èç ïðîöåäóðû ïîäñ÷åòà:

$$m_1^1 = m_1^2; m_1^1 = m_1^3; m_1^1 = m_1^4; \ldots m_1^1 = m_1^{\hat{O}},$$

$$m_2^1 = m_2^2; m_2^1 = m_2^3; m_2^1 = m_2^4; \ldots m_2^1 = m_2^{\hat{O}},$$

....

$$m_{\hat{E}}^1 = m_{\hat{E}}^2; m_{\hat{E}}^1 = m_{\hat{E}}^3; m_{\hat{E}}^1 = m_{\hat{E}}^4; \ldots m_{\hat{E}}^1 = m_{\hat{E}}^{\hat{O}},$$

ÝËÅÌÅÍÒÀÐÍÛÉ ÊÓÐÑ ÔÈÇÈ×ÅÑÊÎÉ ÕÈÌÈÈ

Òîãäà ÷èñëî ñòåïåíåé ñâîáîäû (Ñ), ó÷èòûâàþùèõ ÷èñëî ïåðåìåííûõ ïî ñîñòàâó Ô·(Ê-1), äâå (2) ïåðåìåííûå ïî òåì ïåðàòóðå è äàâëåíèþ (èçîáàðíî-èçîòåðìíûé ïðîöåññ) è ÷èñëî óðàâíåíèé, ñâÿçûâàþùèõ õèìè÷åñêèå ïîòåíöèàëû êîìïîíåíòîâ (Ô-1)·Ê, ìîæåò áûòü âû÷èñëåíî òàê:

$$Ñ = Ô·(Ê-1) + 2 - (Ô-1)·Ê$$

$$Ñ = Ê - Ô + 2 \quad (7.1)$$

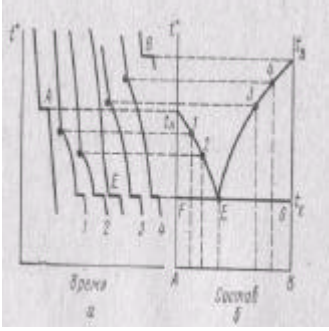
À ïðè ïîñòîÿííîé òîëüêî òåìïåðàòóðå èìååì:

$$Ñ = Ê - Ô + 1 \quad (7.1').$$

Ýòè óðàâíåíèÿ, âûâåäåííûå Ãèááñîì, ïîëó÷èëè íàçâàíèå "ïðàâèëà ôàç Ãèááñà" è ÿâëÿþòñÿ îñíîâíûì çàêîíîì ôàçîâîãî ðàâíîâåñèÿ, ëåæàùèì â îñíîâå ïîíèìàíèÿ âñåõ ôàçîâûõ ïðåâðàùåíèé, èçîáðàæàåìûõ ãðàôè÷åñêè è íàçûâàåìûõ äèàãðàììàìè ñîñòîÿíèÿ.

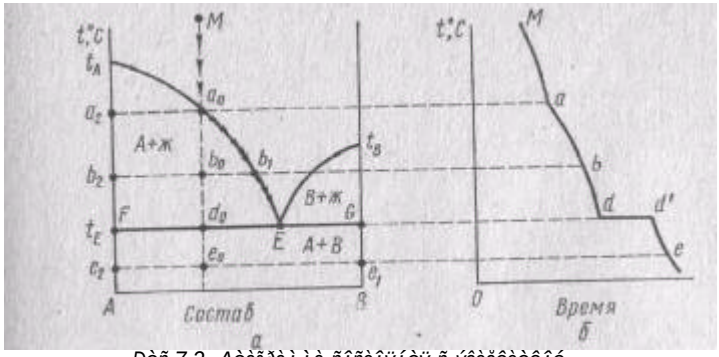
21.Òåðìè÷åñêèé ôèçèêî-õèìè÷åñêèé àíàëèç.

Ñïëàâû èìåþò ãðîìàäíîå çíà÷åíèå â òåõíèêå. Èçó÷åíèå èõ îñóùåñòâëÿåòñÿ ìåòîäîì òåðìè÷åñêîãî àíàëèçà è ïîñòðîåíèÿ äèàãðàìì ïëàâêîñòè äâîéíûõ, òðîéíûõ è áîëåå ñèñòåì, ò.å. ñèñòåì, êîòîðûå ñîñòîÿò èç îäíîãî, äâóõ è áîëåå êîìïîíåíòîâ. Ïðè ýòîì ñòðîÿòñÿ íå òîëüêî äèàãðàììû ïëàâêîñòè òàêèõ ñèñòåì, íî èçó÷àåòñÿ òâåðäîñòü, ýëåêòðîïðîâîäíîñòü è äóãàèå ñâîéñòâà ñïëàâîâ äëÿ òîãî, ÷òîáû áîëåå èëè ìåíåå îäíîçíà÷íî óñòàíîâèòü õàðàêòåð èñòèíîãî âçàèìîäåéñòâèÿ êîìïîíåíòîâ ñïëàâà ìåæäó ñîáîé. Ìåòàëëóðãèÿ, òåõíîëîãèÿ ñèëèêàòîâ, ìèíåðàëîãèÿ—äàëåêî íå ïîëíûé ïåðå÷åíü äèñöèïëèí, â êîòîðûõ ìåòîä òåðìè÷åñêîãî àíàëèçà ïðèìåíÿåòñÿ âî âñåì ñâîåì ìíîãîîáðàçèè, ôèêñèðóÿ ñ òåìïåðàòóðîé èçìåíåíèå åâñà, äàçîâûäåëåíèÿ,òåïëîâûå ýôôåêòû, ïîçâîëÿÿ ñòðîèòü ïî êðèâûì îõëàæäåíèÿ äèàãðàììû ñîñòàâ—ñâîéñòâî òàê, êàê ýòî ïîêàçàíî íà ðèñ.7.1.



Ðèñ.7.1. Ïîñòðîåíèå ïî êðèâûì îõëàæäåíèÿ äèàãðàììû ïëàâêîñòè äâóõêîìïîíåíòíé ñèñòåìû

Èç îñíîâíîãî çàêîíà ðàâíîâåñèÿ ïðàâèëà ôàç Ãèááñà ñëåäóåò, ÷òî äëÿ äâóõêîìïîíåíòíé ñèñòåìû ñ êîíäåíñèðîâàííûìè ôàçàìè ïðè ïîñòîÿííîì äàâëåíèè ÷èñëî ñòåïåíåé ñâîáîäû â ñîîòâåòñòâèè ñ óðàâíåíèåì Ãèááñà(7.1') ïðè Ê=2 ðàâíî Ñ=3-Ô. Ïðè ýòîì ÷èñëî ðàâíîâåñíûõ ôàç íå ìîæåò áûòü áîëüøå Ô=3 (ïðè Ñ==0), à ÷èñëî ñòåïåíåé ñâîáîäû íå ìîæåò áûòü áîëüøå Ñ=2 (ïðè Ô=1). Ïåðåìåííûìè ÿâëÿþòñÿ òåìïåðàòóðà è ñîñòàâ ôàç. Ðàñïðîñòðàíåííûì òèïîì äèàãðàìì ñîñòîÿíèÿ äâóõêîìïîíåíòíûõ ñèñòåì ÿâëÿåòñÿ äèàãðàììà ñ ïðîñòîé ýâòåêòèêîé (ìåõàíè÷åñêîé ñìåñüþ, âèäíîé óæå ïîâ ìèêðîñêîïîì) —ðèñ.7.2.



Ðèñ.7.2. Àèàãðàììà ñîñòîÿíèÿ ñ ýâòåêòèêîé

Òåìïåðàòóðû ïëàâëåíèÿ ÷èñòûõ êîìïîíåíòîâ À è Â îòìå÷åíû òî÷êàìè t_A è t_B. Êðèâàÿ t_AÅ ñîîòâåòñòâóåò ñîñòàâó ðàñïëàâà; êàæäàÿ òî÷êà íà íåé õàðàêòåðèçóåò ðàâíîâåñíåå ðàñïëàâà ñ êðèñòàëëàìè âåùåñòâà À, ò. å. ïîêàçûâàåò ðàñòâîðèìîñòü âåùåñòâà À â ðàñïëàâåå ïðè äàííîé òåìïåðàòóðå. Êðèâàÿ t_BE óêàçûâàåò ñîñòàâ ðàñïëàâà, êîòîðûé ïðè ñîîòâåòñòâóþùåé òåìïåðàòóðå íàõîäèòñÿ â ðàâíîâåñíèè ñ êðèñòàëëàìè âåùåñòâà Â; êàæäàÿ òî÷êà íà êðèâîé t_BE îòðàæàåò ðàñòâîðèìîñòü âåùåñòâà Â â ðàñïëàâå. Êðèâûå t_AÅ è t_BÅ íàçûâàþòñÿ ëèíèÿìè ëèêâèäóñà. Òî÷êà Å ïåðåñå÷åíèÿ êðèâûõ t_AÅ è t_BÅ ïîêàçûâàåò òåìïåðàòóðó è ñîñòàâ ðàñïëàâà, êîòîðûé îäíîâðåìåííî íàõîäèòñÿ â ðàâíîâåñíèè ñ êðèñòàëëàìè âåùåñòâà À è âåùåñòâà Â. Òî÷êà *Å* íàçûâàåòñÿ ýâòåêòèê÷åñêîé òî÷êîé. Ðàñïëàâ, ñîîòâåòñòâóþùèé òî÷êå Å, íàçûâàåòñÿ ýâòåêòè÷åñêèì ðàñïëàâîì, à òåìïåðàòóðà t_E íàçûâàåòñÿ ýâòåêòè÷åñêîé òåìïåðàòóðîé.

22.Äèàãðàììû ñîñòîÿíèÿ äâîéíûõ ñèñòåì.

Ïðåêðàñíûå ðóêîâîäñòâà ïî òåðìîãðàôèè è ôèçèêî-õèìè÷åñêîìó àíàëèçó, à òàêæå ìåòîäàì èññëåäîâàíèÿ ñïëàâîâ ïðè âûñîêèõ òåìïåðàòóðàõ ïîçâîëÿþò äåòàëüíî îñóùåñòâëÿòü òàêîãî ðîäà ôèçèêî-õèìè÷åñêèå èññëåäîâàíèÿ[9].

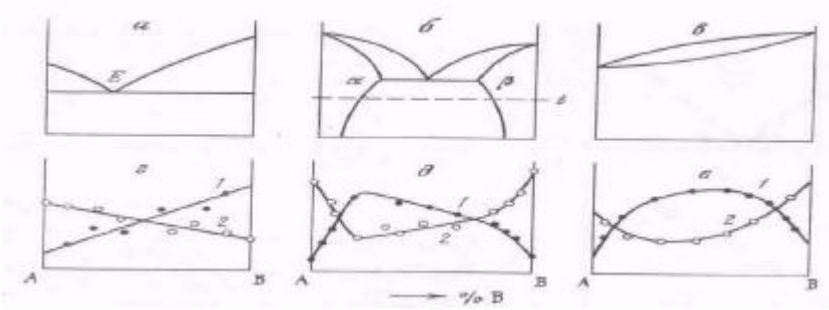
Äèàãðàììû ïëàâêîñòè äâóõêîìïîíåíòíûõ ñèñòåìû è äèàãðàììû ñîñòàâ— ñâîéñòâî ïðè îòñóòñòâèè õèìè÷åñêîãî âçàèìîäåéñòâèÿ âçàèìîä äîïëÿþò äðóã äðóãà, ïîçâîëÿÿ îò÷åòëèâî äåìîíñòðèðîâàòü âçàèìîóþ íåðàñòâîðèìîñòü êîìïîíåíòîâ â òâåðäîì ñîñòîÿíèè (ðèñ.7.3 à-ã) èëè îãðàíè÷åíóþ ðàñòâîðèìîñòü â òâåðäîì ñîñòîÿíèè (ðèñ.7.3 á-ä) èëè îðàçîâàíèå íåïðåðûâíîãî ðÿäà òâåðäûõ ðàñòâîðîâ (ðèñ.7.3 â-å).

---

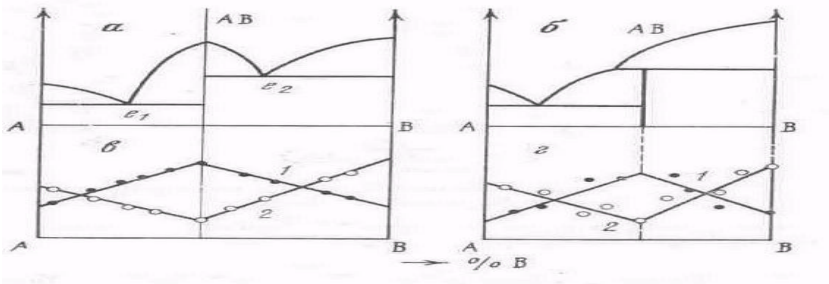
[9]. Í.Ñ.Êóðíàêîâ. Ââåäåíèå â ôèçèêî-õèìè÷åñêèé àíàëèç. Ì.-Ë.:1940; Ë.Ã.Áåðã, Í.Ï.Áóðìèñòðîâà è äð. Ïðàêòè÷åñêîå ðóêîâîäñòâî ïî òåðìîãðàôèè. Êàçàíü: ÊàçÃÓ,1967; Ï.ß.Ñàëüäàó. Ìåòîä ýëåêòðîðåíòãåíîãðàôèè ïðè âûñîêèõ òåìïåðàòóðàõ è ïðèìåíåíèå åãî äëÿ èññëåäîâàíèÿ ìåòàëëè÷åñêèõ ñïëàâîâ. Ì.-Ë.:1952.

ÝËÅÌÅÍÒÀÐÍÛÉ ÊÓÐÑ ÔÈÇÈ×ÅÑÊÎÉ ÕÈÌÈÈ

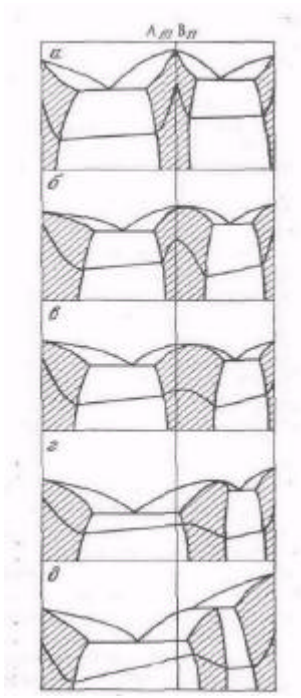
Õèìè÷åñêîå ñîåäèíåíèå ÿâëÿåòñÿ ñòî÷êè çðåíèÿ ïðàâèëà ôàç íåçàâèñèìûì êîìïîíåíòîì, è òî÷êà ïëàâëåíèÿ åãî ïîíèæàåòñÿ ïðè äîáàâëåíèè èçáûòêà êàæäîãî èç ñîñòàâëÿþùèõ åãî âåùåñòâà. Ïîýòîìó òåìïåðàòóðà ïëàâëåíèÿ õèìè÷åñêîãî ñîåäèíåíèÿ íà äèàãðàììå ñîñòîÿíèÿ õàðàêòåðèçóåòñÿ áîëåå èëè ìåíåå ÷åòêî âûðàæåííûì ìàêñèìóìîì. Äèàãðàììà ñîñòîÿíèÿ â ñîîòâåòñòâèè ñ ýòèì ðàçáèâàåòñÿ íà äâå äèàãðàììû ýâòåêòèê÷åñêîãî òèïà: À—ÀÂ è ÀÂ—Â (ðèñ.7.4 , à, *á).* Ïðî÷íîå õèìè÷åñêîå ñîåäèíåíèå õàðàêòåðèçóåòñÿ âûñîêèì îòêðûòûì ìàêñèìóìîì òåìïåðàòóðû ïëàâëåíèÿ ïî ñðàâíåíèþ ñ ñîñòàâëÿþùèìè êîìïîíåíòàìè. Ðàçëîæåíèå õèìè÷åñêîãî ñîåäèíåíèÿ åâäåò ê ïîÿâëåíèþ âìåñòî ýâòåêòèê÷åñêîãî ðàâíîâåñèÿ ÀÂ + AB_2 ↔ Æ ïåðèòåêòèê÷åñêîé ðåàêöèè ÀÂ + Æ ↔ $ÀÂ_2$ (ðèñ. 7.4, *á).*



Ðèñ.7.3. Äèàãðàììà ïëàâêîñòè äâóõêîìïîíåíòíîé ñèñòåìû (à-â) è äèàãðàììà ñîñòàâ-ñâîéñòâî(ã-â)



Ðèñ.7.4. Äèàãðàììû ïëàâêîñòè (à, á) è ñîñòàâ—ñâîéñòâî (â, ã) *ïðè îáðàçîâàíèè õèìè÷åñêîãî ñîåäèíåíèÿ è â îòñóòñòâèå òâåðäûõ ðàñòâîðîâ;* à, â — *îòêðûòûé ìàêñèìóì äèàãðàììû ïëàâêîñòè — äèñòåêòèêà;* á, ã — *ðàçëîæåíèå õèìè÷åñêîãî ñîåäèíåíèÿ — ïåðèòåêòèêà;* 1 — *òâåðäîñòü;*2 — *ýëåêòðî ïðîâîäíîñòü*



Ðèñ.7.5. Ñõåìà íåïðåðûâíîãî ïåðåõîäà äàëüòîíèä(à) ¾ áåðòîëëèä(á,â,ã,ä)

Ïî õàðàêòåðó ðàâíîâåñèÿ, ò.å. âèäó äèàãðàììû ïëàâêîñòè è äèàãðàìì ñîñòàâ—ñâîéñòâî â îáëàñòè ïîÿâëåíèÿ õèìè÷åñêèõ ñîåäèíåíèé, èõ ìîæíî îáúåäèíèòü îäíîé ñõåìîé (ðèñ.7.5), ãäå îò à ê ä íàáëþäàåòñÿ ïîñòåïåííîå óìåíüøåíèå òåðìè÷åñêîé óñòîé÷èâîñòè ñîåäèíåíèé.

Îáðàçîâàíèå ïðî÷íîãî õèìè÷åñêîãî ñîåäèíåíèÿ (äàëüòîíèä) â ïðåäåëàõ îäíîðîäíîñòè òâåðäîé ôàçû ïðîÿâëÿåòñÿ îñòðûì ìàêñèìóìîì êðèâûõ ëèêâèäóñà è ñîëèäóñà (ðèñ.7.5, à) è îò÷åòëèâî âûðàæåííûì ìàêñèìóìîì èëè ìèíèìóìîì íà êðèâûõ ñîñòàâ—ñâîéñòâî èëè ñèíãóëÿðíîé òî÷êîé.

×åòêîñòü ïðîÿâëåíèÿ ýòèõ ìàêñèìóìîâ èëè ìèíèìóìîâ íà äèàãðàììå ïëàâêîñòè è äèàãðàììàõ ñîñòàâ—ñâîéñòâî ïîä âëèÿíèåì èçìåíåíèÿ çíà÷åíèÿ ôàêòîðîâ ðàâíîâåñèÿ (òåìïåðàòóðû, äàâëåíèÿ è äîáàâêè òðåòüåãî êîìïîíåíòà) ìîæåò èçìåíÿòüñÿ ïî àáñîëþòíîé âåëè÷èíå, íî âñåãäà â ñëó÷àå ïðî÷íîãî ñîäèíåíèÿ áóäåò îòâå÷àòü îäíîìó è òîìó æå ñòåõèîìåòðè÷åñêîìó îòíîøåíèþ êîìïîíåíòîâ ñèñòåìû. Ïî ìåðå óìåíüøåíèÿ òåìïåðàòóðû ïðî÷íîñòè ñîäèíåíèÿ èìåòò ìåñòî ïåðåõîä îò ñëó÷àÿ, èëèþñòðèðóåìîãî äèàãðàììîé à, ê á, â, ã è ä, ò.å. îáðàçîâàíèþ ôàç ïåðåìåííîãî ñîñòàâà.

Îïûò èçó÷åíèÿ ðÿäà ìåòàëëè÷åñêèõ ñèñòåì ïîêàçàë: ÷åì áîëåå ïðî÷íî ñîäèíåíèå è ÷åì âûøå åãî òåïëîòà îáðàçîâàíèÿ, òåì áîëåå ÷åòêî âûðàæåí ìàêñèìóì òåìïåðàòóðû ïëàâëåíèÿ è ìàêñèìóì ýëåêòðîïðîâîäíîñòè, îòâå÷àþùèé îáðàçîâàíèþ ñîäèíåíèÿ. Îî ìåðå óìåíüøåíèÿ ñòàáèëüíîñòè ñîäèíåíèÿ íàáëþäàåòñÿ ïîñòåïåííûé ïåðåõîä ê ñëó÷àþ èíêîíãðóýíòíîãî ïèàâêåíèÿ ñîäèíåíèÿ ñ ïåðèîäèêî÷åñêîé òî÷êîé. Ñèíãóëÿðíûé ìàêñèìóì êðèâûõ ñîñòàâ—ñâîéñòâî â ýòîì ñëó÷àå âûðîæäàåòñÿ, è ó÷àñòîê äèàãðàììû ñîñòàâ — ñâîéñòâî â îáëàñòè îäíîðîäíîñòè ôàçû ìîæåò è íå èìåòü êàêîãîëèáî ìàêñèìóìà èëè ìèíèìóìà.

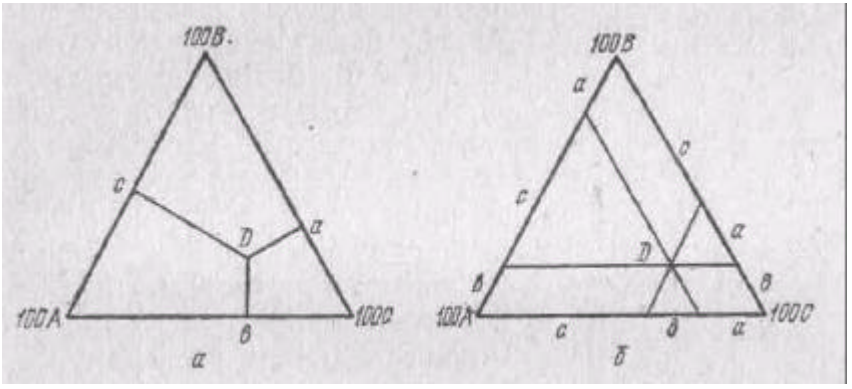
23.Äèàãðàììû ñîñòîÿíèÿ òðîéíûõ ñèñòåì.

Ðàññìîòðèì â ïñíîâíîì ñïîñîá ãðàôè÷åñêîãî èçîáðàæåíèÿ òðåõêîìïîíåíòíûõ ñèñòåì ñ ïîìùüþ òðåóãîëüíèêîâ Ãèááñà èëè Ðîçåáóìà. Îáà ýòè àâòîðà èñïîëüçóþò ñâîéñòâà ðàâíîñòîðîíåãî òðåóãîëüíèêà. Ãèááñ ïðèíèìàåò çà åäèíèöó (èëè 100%) âûñîòó, ó÷èòûâàÿ òî, ÷òî ñóììà ïåðïåíäèêóëÿðîâ, îïóùåííûõ èç äàííîé òî÷êè íà ñòîðîíû òðåóãîëüíèêà, ðàâíà åãî âûñîòå. À Ðîçåáóìîì çà åäèíèöó (èëè 100%) ïðèíèìàåòñÿ ñòî-

ðîíà òðåóãîëüíèêà. Åñëè ÷åðåç äàííóþ òî÷êó âíóòðè òðåóãîëüíèêà ïðîâåñòè ëèíèè, ïàðàëëåëüíûå ñòîðîíàì, òî ñóììà îòðåçêîâ, îòñ÷èòûâàåìûõ îò èñõîäíîé òî÷êè äî òî÷åê ïåðåñå÷åíèÿ ñî ñòîðîíàìè, ðàâíà ñòîðîíå òðåóãîëüíèêà.

Â îáîèõ ìåòîäàõ âåðøèíà òðåóãîëüíèêà ñîîòâåòñòâóåò ÷èñòîìó êîìïîíåíòó: 100% À, 100% Â è 100 %Ñ. Òî÷êè íà ñòîðîíå òðåóãîëüíèêà âûðàæàþò ñîñòàâ áèíàðíîé ñèñòåìû. Òî÷êè âíóòðè òðåóãîëüíèêà ïåðåäàþò ñîñòàâ òðîéíîé ñèñòåìû. Ïî Ãèááñó (7.6à) ñîäåðæàíèå äàííîãî êîìïîíåíòà â òî÷êå D (íàïðèìåð, êîìïîíåíòà À) îïðåäåëÿåòñÿ îòðåçêîì ïåðïåíäèêóëÿðà Da, îïóùåííîãî íà ñòîðîíó, ïðîòèâîïîëîæíóþ âåðøèíå À. Ïî Ðîçåáóìó, ïðîâîäÿ ÷åðåç D ëèíèè, ïàðàëëåëüíûå ñòîðîíàì, ñîñòàâ îòñ÷èòûâàþò ïî äëèíå îòðåçêîâ à,b è ñ íà ëþáîé èç ñòîðîí (ðèñ. 7.6,á).

Â äâîéíîé ñèñòåìå âîçìîæíû ëèøü ðåàêöèè ñîåäèíåíèÿ—ðàçëîæåíèÿ è äèñïðîïîðöèîíèðîâàíèÿ. Òðîéíàÿ ñèñòåìà ïðåäñòàâëÿåò íåñðàâíîçíà áîëüøèå âîçìîæíîñòè äëÿ ïðîâåêàíèÿ õèìè÷åñêèõ ðåàêöèé (ðèñ. 7.7, à—ç). Íàðÿäó ñ ðàçíîîáðàçíûìè íîâûìè, ïî ñðàâíåíèþ ñ äâîéíûìè ñèñòåìàìè, ðåàêöèÿìè ñîåäèíåíèÿ—ðàçëîæåíèÿ, ñâÿçàííûå ñ îáðàçîâàíèåì òðîéíûõ ñîåäèíåíèé, íàïðèìåð:



Ðèñ.7.6.Òðåóãîëüíèêè Ãèááñà (à) è Ðîçåáóìà(á)

$$ÀÂ + Ñ \leftrightarrow ÀÂÑ,$$
$$ÀÑ + Â \leftrightarrow ÀÂÑ,$$
$$À + Â + Ñ \leftrightarrow ÀÂÑ,$$
$$À + ÂÑ_2 \leftrightarrow ÀÂÑ_2,$$

$$ÀÑ+ÂÑ \leftrightarrow ÀÂÑ_2 \text{ è äð.,}$$

â òðîéíîé ñèñòåìå âîçìîæíû ðåàêöèè âûòåñíåíèÿ (ñì. ðèñ. 7.7, *â, ã)*

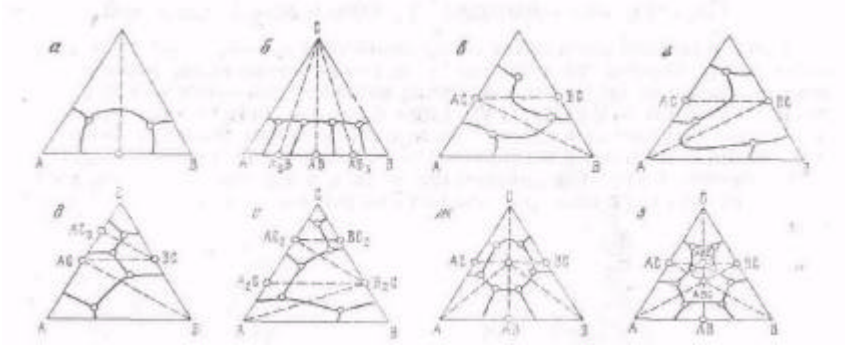
$$ÀÂ + Ñ \leftrightarrow ÀÑ+Â,$$

ðåàêöèè îêèñëåíèÿ— âîññòàíîâëåíèÿ (ñì. ðèñ. 7.7, *ä, å)*

$$ÀÑ + ÂÑ_2 \leftrightarrow ÂÑ + ÀÑ_2,$$

24.Ñîâðåìåííûå èíôîðìàöèîííûå òåõíîëîãèè è òåðìîäèíàìèêà, ôèçèêî-õèìè÷åñêèé àíàëèç.

È ìåòñÿ ãðîìàäíàÿ ñïðàâî÷íàÿ ëèòåðàòóðà ýêñïåðèìåíòàëüíîãî ñîäåðæàíèÿ î òåðìîäèíàìè÷åñêèõ ñâîéñòâàõ[10] è äèàãðàììàõ ñîñòîÿíèÿ ñïëàâîâ.



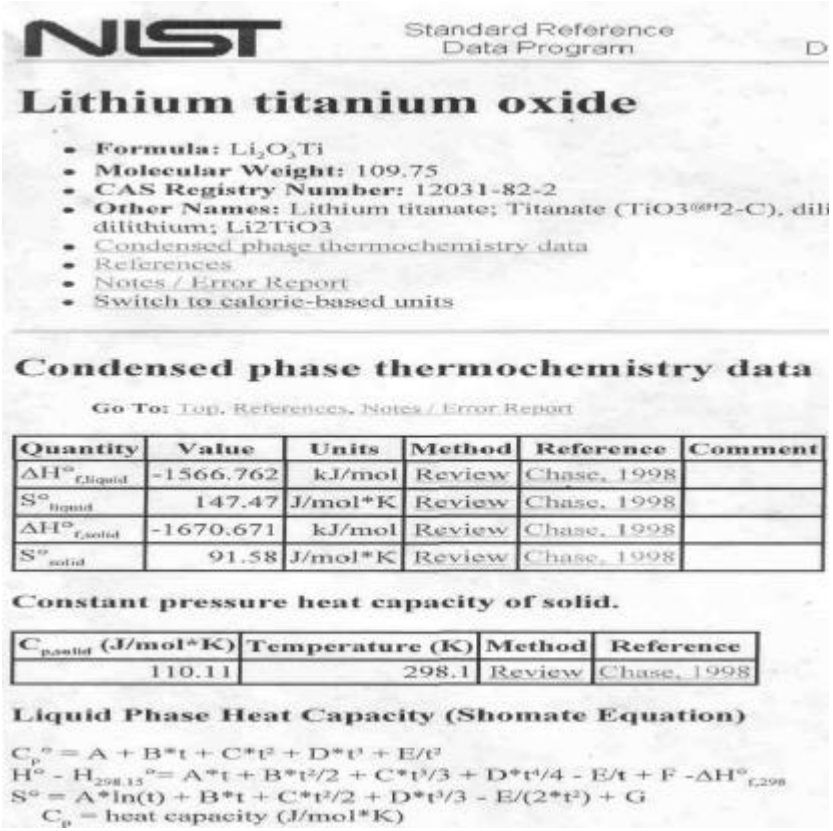
Ðèñ.7.7Ñõåìà èäåíòèôèêàöèè òðîéíûõ ñèñòåì:
à — ðàñòâîðíûé òèï ñ õèì÷åñêèì ñîåäèíåíèåì; á — ðàñòâîðíûé òèï ñ ñîåäèíåíèÿìè À₄Â, À₃Â₂, À₂B₃ è AB₄; â — ðåàêöèÿ âûòåñíåíèÿ À + ÂÑ « AC + Â; ã — ðåàêöèÿ âûòåñíåíèÿ AC + Â « ÂÑ + À; ä — ñèñòåìà ñ äâóìÿ äâóõëó÷åâûìè çâåçäàìè; å — ñèñòåìà ñ íåñêîëüêèìè âçàèìíûìè ðàâíîâåñèÿìè; æ — òðîéíîå ñîåäèíåíèå ÀBÑ; ç — äâà òðîéíûõ ñîåäèíåíèÿ ÀÂÑ è ÀBÑ₂

Â ñâÿçè ñ ðàçâèòèåì ìåòîäîâ èíôîðìàöèîííîé òåõíîëîãèè ïîÿâèëèñü ðàçëè÷íûå ñïðàâî÷íî-ñåðâèñíûå óñëóãè â îáëàñòè òåðìîäèíàìèêè è ôèçèêî-õèì÷åñêîãî àíàëèçà äâîéíûõ è äàæå òðîéíûõ ñèñòåì. Óñëóãè ýòè, ïðåäîñòàâëÿåìûå â Èíòåðíåò íà ñåðâåðàõ, ÷àùå âñåãî ïëàòíûå. Íî åñòü è òàêèå, ãäå îïëàòà áåðåòñÿ òîëüêî çà ïîëüçîâàíèå Èíòåðíåò.

Òàê, íàïðèìåð,ñåðâåð: http://www.chemfinder.com. Îòñûëàÿ çàïðîñ íà äóóãàêå ñåðâåðû, òàê æå ìîæíî ïîëó÷èòü ñâåäåíèÿ î òåðìîäèíàì è÷åñêèõ ñâîéñòâàõ ìàòåðèàëîâ(ðèñ.7.8) èëè î äèàãðàììàõ ñîñòîÿíèÿ äâîéíûõ

[10].Òåðìîäèíàì÷åñêèå ñâîéñòâà èíäèâèäóàëüíûõ âåùåñòâ. Ì.: ÀÍÑÑÑÐ,1962.-òI-II; Äèàãðàììû ñîñòîÿíèÿ ìåòàëëè÷åñêèõ ñèñòåì, âûï.1-12. Ì.:ÂÈÍÈÒÈ,,1955-1968; Ì.Õàíñåí,Ê.Äíåðêî. Ñòðóêòóðà äâîéíûõ ñïëàâîâ. Ì.-Ë.: Ìåòàëëóðãèçäàò,1962;Ä.Ë.Äåâåâà.Äèàãðàììû ñîñòîÿíèÿ íå ìåòàëëóðãè÷åñêèõ ñèñòåì. Ì.: ÂÈÍÈÒÈ, 1968.-âûï.1-2.

(ñì.ðèñ.7.9) èëè òðîéíûõ ñèñòåì,íàïðèìåð íà ñåðâåðå http://cyberbuzz.gatech.edu. Ðàçóìåòñÿ, âñå ýòè äàííûå ïðèâîäÿòñÿ íà àíãëèéñêîì ÿçûêå.



NIST Standard Reference Data Program

Lithium titanium oxide

- **Formula:** Li_2O_3Ti
- **Molecular Weight:** 109.75
- **CAS Registry Number:** 12031-82-2
- **Other Names:** Lithium titanate; Titanate (TiO3(6-)2-C), dili dilithium; Li2TiO3
- Condensed phase thermochemistry data
- References
- Notes / Error Report
- Switch to calorie-based units

Condensed phase thermochemistry data

Go To: Top, References, Notes / Error Report

Quantity	Value	Units	Method	Reference	Comment
$\Delta H^\circ_{f,liquid}$	-1566.762	kJ/mol	Review	Chase, 1998	
S°_{liquid}	147.47	J/mol*K	Review	Chase, 1998	
$\Delta H^\circ_{f,solid}$	-1670.671	kJ/mol	Review	Chase, 1998	
S°_{solid}	91.58	J/mol*K	Review	Chase, 1998	

Constant pressure heat capacity of solid.

$C_{p,solid}$ (J/mol*K)	Temperature (K)	Method	Reference
110.11	298.1	Review	Chase, 1998

Liquid Phase Heat Capacity (Shomate Equation)

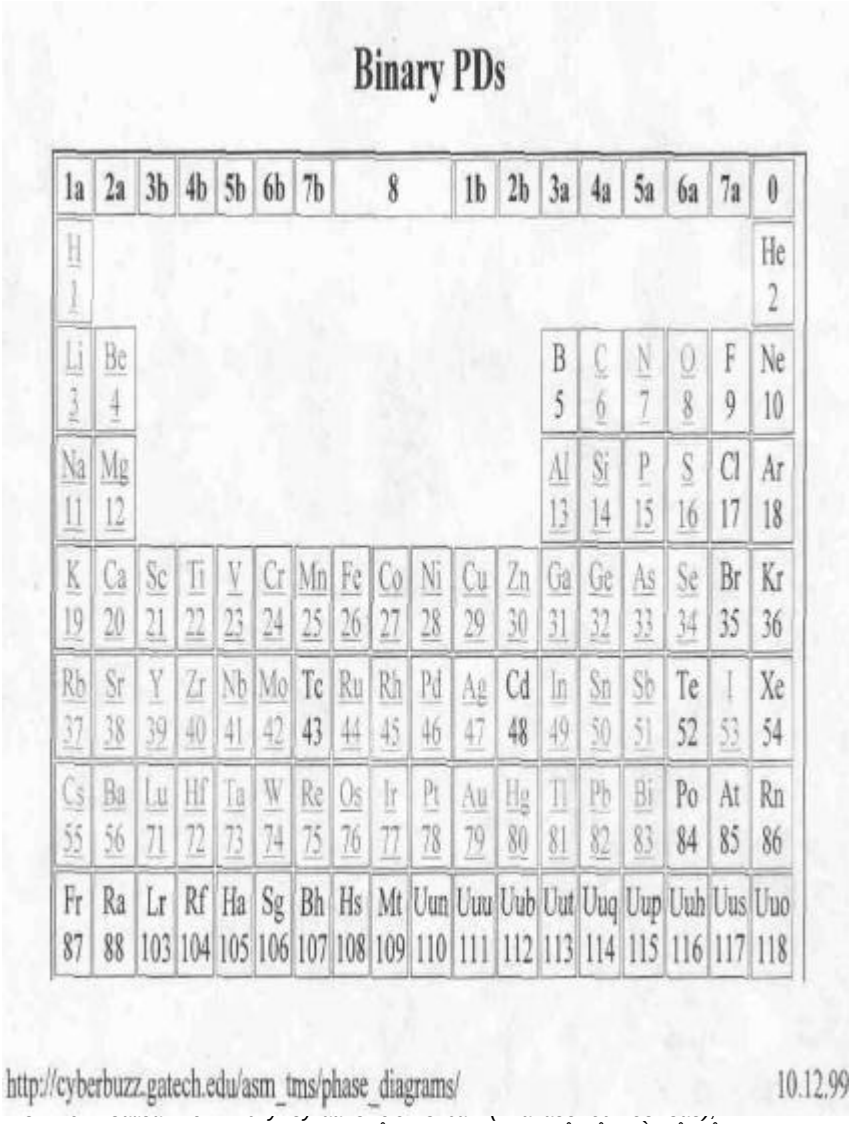
$C_p^\circ = A + B*t + C*t^2 + D*t^3 + E/t^2$

$H^\circ - H_{298.15}^\circ = A*t + B*t^2/2 + C*t^3/3 + D*t^4/4 - E/t + F - \Delta H^\circ_{f,298}$

$S^\circ = A*\ln(t) + B*t + C*t^2/2 + D*t^3/3 - E/(2*t^2) + G$

C_p = heat capacity (J/mol*K)

Ðèñ.7.8.Òåðìîäèíàìè÷åñêèå ñâîéñòâà òèòàíàòà ëèòèÿ



âèä êîòîðûõ ì íæí î èçâëå÷ü ñ óêàçàí íîãî ñåðâåðà È íòåðíåò.

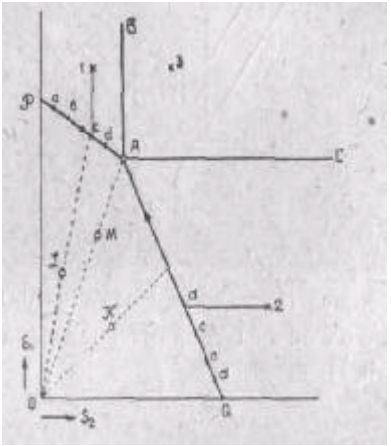
Ëåêöèÿ ¹ 8

Ìåòîä ðàñòâîðèìîñòè è ôèçèêî-õèìè÷åñêèé àíàëèç ðàñòâîðîâ.

Ïëàí:

25. Ðàñòâîðèìîñòü äâóõ ñîëåé ñ îáùèì èîíîì.
26. Ðàñòâîðèìîñòü äâóõ ñîëåé ñ îáðàçîâàíèåì äâîéíîé ñîëè.
27. Ðàñòâîðèìîñòü äâóõ ñîëåé ñ îáðàçîâàíèåì òðîéíîãî ñîäåèíåíèÿ.

25.Ðàñòâîðèìîñòü äâóõ ñîëåé ñ îáùèì èîíîì.



Ðèñ.8.1. Ðàñòâîðèìîñòü äâóõ ñîëåé ñ îáùèì àíèîíîì

Ñóùåñòâóåò ãðîìàäíûé ñïðàâî÷íî-ýêñïåðèìåíòàëüíûé ìàòåðèàë ïî ðàñòâîðèìîñòè âîäíî-ñîëåâûõ ñèñòåì, à òàêæå ñïîñîáîâ èçîáðàæåíèÿ õèì÷åñêèõ ñèñòåì ñ ëþáûì ÷èñëîì êîìïîíåíòîâ[11].

Ïîñòîåíèå äèàãðàìì â ïðÿìîóãîëüíûõ îñÿõ ñîâåðøàåòñÿ ñëåäóþùèì îáðàçîì. Áåðåòñÿ ðàñòâîðèòåëü è ïðè îïðåäåëåííîé òåìïåðàòóðå íàñûùàåòñÿ îäíîé ñîëüþ S_1. Êîíöåíòðàöèÿ íàñûùåííîãî ðàñòâîðà íàíîñèòñÿ íà îäíîé èç îñåé êîîðäèíàò (òî÷êà Ð). Òåïåðü áåðóò íîâóþ ïîðöèþ ðàñòâîðèòåëÿ, ðàñòâîðÿþò â íåì íåêîòîðîå ìàëîå êîëè÷åñòâî âòîðîé ñîëè S_2 è ñíîâà ïðèâåäåëÿþò èçáûòîê ïåðâîé. Òàê êàê îáå ñîëè èìåþò îáùèé èîí, òî ðàñòâîðèìîñòü ïåðâîé ñîëè çäåñü íåñêîëüêî íèæåòåòñÿ. Ïîñêå íàñòóïëåíèÿ ðàâíîâåñèÿ, ÷òî äîñòèãàåòñÿ ìíîãî÷àñîâûì âçàèìîäåéñòâèåì ñèñòåìû â òåðìîñòàòå, îòâèðàåòñÿ ïðîáà íàñûùåííîãî ðàñòâîðà è àíàëèçèðóåòñÿ. Êîíöåíòðàöèè îáåõ ñîëåé

[11] .À.Á.Çäàíîâñêèé. Ñïðàâî÷íèê ýêñïåðèìåíòàëüíûõ äàííûõ ïî ðàñòâîðèìîñòè ìíîãîêîìïîíåíòíûõ âîäíî-ñîëåâûõ ñèñòåì. Ì.-Ë.:Ãîñõèìèçäàò,1953-1954.-ò.1-4; Ô. Ì. Ïåðåëüìàí. Èçîáðàæåíèå õèìè÷åñêèõ ñèñòåì ñ ëþáûì ÷èñëîì êîìïîíåíòîâ. Ì.: Íàóêà,1965.

äàäóò äëÿ íàñûùåííîãî ðàñòâîðà ôèãóðàòèâíóþ òî÷êó ãäå-òî âíóòðè ãðàôèêà,ñêàæåì â à. Óâåëè÷èâàÿ ïðåäâàðèòåëüíóþ ïðèáàâêó âòîðîé ñîëè, ìû âñå áîëåå è áîëåå ïîíèæàåì ðàñòâîðèìîñòü ïåðâîé, ïîëó÷àÿ äëÿ íàñûùåííûõ ðàñòâîðîâ òî÷êè b, ñ, d è ò. ä.

Àíàëîãè÷íûå ìàíèïóëÿöèè ïðîèçâîäÿòñÿ è ñî âòîðîé ñîëüþ, ïðè ÷åì íà äèàãðàììå ïîëó÷àåòñÿ äóãàÿ êðèâàÿ, ïåðåñåêàþùàÿñÿ ñ ïåðâîé â òî÷êå À. Ïðîâåäåì òåïåðü èç òî÷êè À äâå ëèíèè ÀÂ è ÀÑ, ïàðàëëåëüíûå îñÿì êîîðäèíàò.

Ïîëó÷åííàÿ èçîòåðìà èìååò ñëåäóþùèå ÷àñòè ïëîùàäè:

OPAQ—íåíàñûùåííûå ðàñòâîðû.

ÐÀÂ —íàñûùåííûé ðàñòâîð + òâåðäàÿ S_1.

QAC — » » + » S_2.

ÂÀÑ— „ „ + (S_1+S_2).

Ëèíèÿ ÀÐ îòâå÷àåò ñîñòàâó ðàñòâîðîâ, íàñûùåííûõ S_1, ëèíèÿ AQ—íàñûùåííûõ S_2. Â òî÷êå À ðàñòâîð íàñûùåí îäíîâðåìåííî íáåèìè ñîëÿìè. Òî÷êà À íàçûâàåòñÿ ýâòîíèêîé (àíàëîãè÷íî ýâòåêòèêå).

Ôèãóðàòèâíàÿ òî÷êà 1 íà ïîìàäè ÐÀÂ ïðåäñòàâëÿåò èç ñåáÿ ñèñòåìó, ñîñòîÿùóþ èç òâåðäîé S_1 íà äíå è íåêîòîðîãî íàñûùåííîãî ðàñòâîðà. Ñîñòàâ ïîñëåäíåãî âåñüìà ïðîñòî ïîëó÷àåòñÿ èç äèàãðàììû. Åñëè ìû áóäåì óäàëÿòü èç ñèñòåìû òâåðäóþ S_1, òî êîëè÷åñòâî S_2 â íåé îñòàíåòñÿ íåèçìåííûì, è ôèãóðàòèâíàÿ òî÷êà 1 äâèíåòñÿ âíèç ïàðàëëåëüíî îñè ÎÐ. Î÷åâèäíî, êîãäà óäàëèì âåñü òâåðäûé îñàäîê, òî îíà áóäåò êàê ðàç íà ëèíèè ÀÐ â òî÷êåñ, êîòîðàÿ è äàåò ñîñòàâ íàñûùåííîãî ðàñòâîðà. Ïóòü, ïðîéäåííûé ôèãóðàòèâíîé òî÷êîé, íàçûâàåòñÿ ñîâäèíÿþùåé ëèíèåé.

Àíàëîãè÷íûå ðàññóæäåíèÿ ïðèìåíèìû è ê òî÷êå 2, êîòîðàÿ ïðåäñòàâëÿåò èç ñåáÿ ñèñòåìó, ñîñòîÿùóþ èç òâåðäîé S_2 è íàñûùåííîãî ðàñòâîðà ñîñòàâà d. Âñå òî÷êè ïëîùàäè ÀÂÑ, î÷âèäíî, èëëþñòðèðóþò ñèñòåìû èç äâóõ òâåðäûõ ñîëåé è íàñûùåííîãî ðàñòâîðà íåèçìåííîãî ñîñòàâà À.

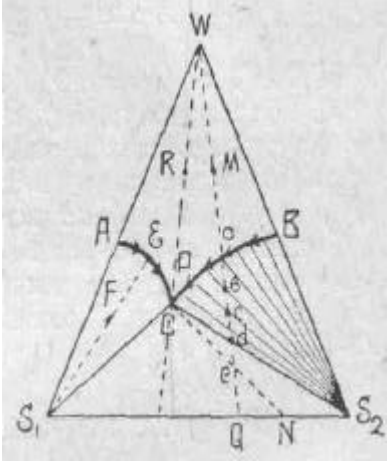
Ïîëó÷åííàÿ äèàãðàììà äàåò âîçìîæíîñòü ïðåäñêàçàòü ïîðÿäîê âûïàäåíèÿ ñîëåé èç ðàñòâîðîâ ïðè èçîòåðìè÷åñêîì èñïàðåíèè.

Ïóñòü â ðàñòâîðå èìåþòñÿ äâå ñîëè, ïðè ÷åì êîíöåíòðàöèè èõ ñîîòâåòñòâóþò òî÷êå Ê. Ññëè ïîâåðõàòü òàêîé ðàñòâîð ïðè òåìïåðàòóðå èçîòåðìû âûïàðèâàíèþ, òî âçàèìíûå îòíîøåíèÿ êîíöåíòðàöèé íå áóäóò èçìåíÿòüñÿ, è, ñëåäîâàòåëüíî, ôèãóðàòèâíàÿ òî÷êà ñèñòåìû áóäåò äâèãàòüñÿ ïî ïðÿìîé, ñîäåäíÿþùåé åå ñ íà÷àëîì îñåé êîîðäèíàò. Â ìîìåíò ïåðåñå÷åíèÿ ýòîé ïðÿìîé ñ êðèâîé íàñûùåíèÿ ðàñòâîð ñäåëàåòñÿ íàñûùåííûì S_2, êîòîðàÿ ïðè äàëüíåéøåì âûïàðèâàíèè è íà÷íåò âûïàäàòü. Òàê êàê ðàñòâîð âñå âðåìÿ áóäåò íàñûùåí îòíîñèòåëüíî S_2 è â òî æå âðåìÿ åå îòíîñèòåëüíîå êîëè÷åñòâî â ðàñòâîðå áóäåò óìåíüøàòüñÿ, ôèãóðàòèâíàÿ òî÷êà ïîéäåò êàê ðàç ïî êðèâîé ââåðõ, ÷òî è ïîêàçàíî ñòðåëêîé. Â òî÷êå À ðàñòâîð äåëàåòñÿ íàñûùåííûì îòíîñèòåëüíî îáåèõ ñîëåé, è îíè íà÷èíàþò âûïàäàòü îäíîâðåìåííî, ÷òî è ïîäîãðåâàåòñÿ äî ïîëíîãî âûñûõàíèÿ ðàñòâîðà.

Åñëè âçÿòü íà÷àëüíûå êîíöåíòðàöèè ñîîòâåòñòâåííî òî÷êå L, òî ñíà÷àëà áóäåò âûïàäàòü S_1, à çà ñèì èõ ñìåñü. Èç ðàñòâîðà êîíöåíòðàöèé òî÷êè Ì ñðàçó áóäåò âûïàäàòü ñìåñü ñîëåé S_1 è S_2.

Â ïðîñòåéøåì ñëó÷àå, êîãäà â ñèñòåìå íåò íè õèìèçìà, íè òâåðäûõ ðàñòâîðîâ, òðåóãîëüíàÿ äèàãðàììà èìåòò ñëåäóþùèé âèä (ðèñ.8.2).

AWBC—íåíàñûùåííûå ðàñòâîðû. ACS_1—ðàñòâîðû, íàñûùåííûå S_1 + òâåðäàÿ S_1. BS_2C—ðàñòâîðû, íàñûùåííûå S_2 + òâåðäàÿ S_2. S_1CS_2— ðàñòâîð ñîñòàâà Ñ, íàñûùåííûé S_1 è S_2—ñìåñü òâåðäûõ S_1 è S_2. Ëèíèÿ ÀÑ åñòü êðèâàÿ èçîòåðìè÷åñêîãî íàñûùåíèÿ ñîëüþ S ëèíèÿ ÂÑ—ñîîòâåòñòâåííî—S_2. Òî÷êè W, S_1 è S_2—÷èñòûå êîìïîíåíòû, òî÷êà À—êîíöåíòðàöèÿ ðàñòâîðà, íàñûùåííîãî ñîëüþ S_1, Â—ñîîòâåòñòâåííî—S_2. Òî÷êà Ñ åñòü ýâòîíèêà, çäåñü ðàñòâîð íàñûùåí îäíîâðåìåííî îáèìè ñîëÿìè S_1 è S_2. Âñÿêàÿ òî÷êà ïëîùàäè AC S_1, íàïðèìåð F, ïðåäñòàâëÿåò èç ñåáÿ ñèñòåìó, ñîñòîÿùóþ èç òâåðäîé S_1 è íàñûùåííîãî ðàñòâîðà. ×òîáû áûëî óäîáíåå îðèåíòèðîâàòüñÿ â äèàãðàììå, ïëîùàäè, ñîñòîÿùèå èç íàñûùåííûõ ðàñòâîðîâ ñ îäíîé ôàçîé íà äíå, îáû÷íî çàøòðèõîâûâàþò ñîåäèíÿþùèìè ïðÿìûìè, êîòîðûå èíîãäà òàêæå íàçûâàþò ñîïðÿãàþùèìè ëèíèÿìè.

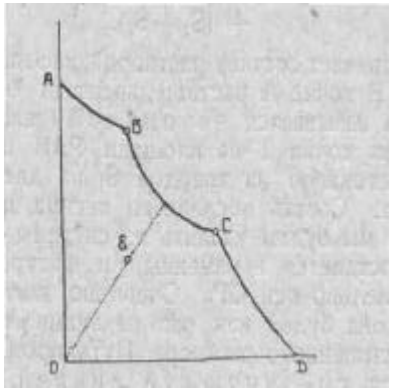


Ðèñ.8.2. Äèàãðàììà Ãèááñà ñ îðäàçîâàíèåì ýâòîíèêè

Ðàçáåðåì ïðîöåññ èçîòåðìè÷åñêîãî èñïàðåíèÿ êàêîãî-ëèáî íàñûùåííîãî ðàñòâîðà Ì. Òàê êàê ñèñòåìà â öåëîì áóäåò òåðÿòü òîëüêî âîäó, òî, î÷âèäíî, ôèãóðàòèâíàÿ òî÷êà áóäåò äâèãàòüñÿ âíèç ïî ïðÿìîé, ñîåäèíÿþùåé åå ñ âåðøèíîé âîäû. Ñîîòíîøåíèå ñîëåé S_1 è S_2 â ñèñòåìå áóäåò ïðîïîðöèîíàëüíî äèíâ îòðåçêîâ QS_2 è S_1Q. Êîãäà ôèãóðàòèâíàÿ òî÷êà äîéäåò äî à, ñèñòåìà áóäåò ïðåäñòàâëÿòü èç ñåáÿ ðàñòâîð, íàñûùåííûé îòíîñèòåëüíî S_2. Äàëüíåéøåå èñïàðåíèå ïðîäâèíåò ñèñòåìó â òî÷êó b è âûçîâåò âûïàäåíèå òâåðäîé S_2 íà äíî, ïðè ÷åì ñîñòàâ íàñûùåííîãî ðàñòâîðà áóäåò îòâå÷àòü ñîãëàñíî çàêîíó ñîäèíÿþùåé ïðÿìîé òî÷êè Î. Ïî ìåðå ïîòåðè âîäû ñèñòåìà áóäåò ïåðåõîäèòü ÷åðåç òî÷êè ñ è d, à íàñûùåííûé ðàñòâîð ìåíÿòü ñîñòàâ îò Î êÐè, íàêîíåö, ê Ñ. Çäåñü ðàñòâîð ñòàíîâèòñÿ íàñûùåííûì îòíîñèòåëüíî îáèò ñîëåé, è ïîñåìó äàëüíåéøåå èñïàðåíèå âûçîâåò âûïàäåíèå â îñàäîê êâê S_2, òàê è S_1.Ñ ýòîãî ìîìåíòà â ñèñòåìå áóäåò ÷åòûðå ôàçû: ãàçîîáðàçíàÿ, æèäêàÿ è äâå òâåðäûõ. Ñîãëàñíî ïðàâèëó ôàç ñèñòåìà ìîíîâàðèàíòà: Ñ=2-4+3=1. Â êà÷åñòâå ïðîèçâîëüíîãî ïàðàìåòðà ìû âûáèðàåì òåìïåðàòóðó è ïîääåðæèâàåì åå ïîñòîÿííîé, òàê êàê ñòðîèì èçîòåðìó. Â ñèëó ýòîãî, ïîêà â ñèñòåìå áóäåò ÷åòûðå ôàçû, âñå ïàðàìåòðû áóäóò ïîñòîÿííû è, ñëåäîâàòåëüíî, ñèñòåìà áóäåò íîíâàðèàíòíîé.

26. Ðàñòâîðèìîñòü äâóõ ñîëåé ñ îáðàçîâàíèåì äâîéíîé ñîëè.

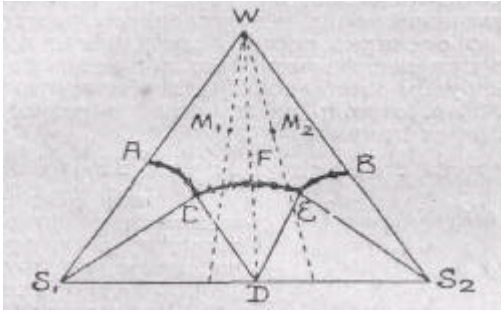
Åñëè äàííûå ñîëè îáðàçóþò äâîéíóþ ñîëü, òî êðèâûå íàñûùåíèÿ èìåþò ñëåäóþùèé âèä (ðèñ.8.3).



Ðèñ.8.3. Ðàñòâîðèìîñòü äâóõ ñîëåé ñ îáðàçîâàíèåì äâîéíîé ñîëè

Ñèñòåìà, èìåþùàÿ ñîñòàâ òî÷êè Å, äàåò ïðè âûïàðèâàíèè äâîéíóþ ñîëü, ïðè ÷åì ôèãóðàòèâíàÿ òî÷êà äâèæåòñÿ ê Â èëè ê Ñ â çàâèñèìîñòè êàê îò ïðèðîäû, òàê è îò ñîñòàâà äâîéíîé ñîëè. Â òî÷êàõ Â è Ñ áóäóò âûïàäàòü îäíîâðåìåííî äâîéíàÿ ñîëü è ÷èñòûé êîìïîíåíò, èëè æå áóäóò ïðîèñõîäèòü áîëåå ñëîæíûå ÿâëåíèÿ.

Åñëè êîìïîíåíòû S_1 è S_2 ñïîñîáíû îáðàçîâàòü áåçâîäíóþ äâîéíóþ ñîëü, òî â äèàãðàììå ïîÿâëÿåòñÿ íîâîå ïîëå ñèñòåìì, ñîäåðæàùèõ äàííóþ äâîéíóþ ñîëü â êà÷åñòâå åäèíñòâåííîé òâåðäîé ôàçû. Â çàâèñèìîñòè êàê îò ïðèðîäû êîìïîíåíòîâ, òàê è îò òåìïåðàòóðû èçîòåðìû âîçìîæíû äâà ñëó÷àÿ: äâîéíàÿ ñîëü áóäåò óñòîé÷èâà èëè æå áóäåò ðàçëàãàòüñÿ âîäîé íà ñîñòàâíûå êîìïîíåíòû S_1 è S_2.



Ðèñ.8.4. Äèàãðàììà Ãèááñà ðàñòâîðèìîñòè äâóõ ñîëåé ñ îáðàçîâàíèåì äâîéíîé ñîëè

ÝËÅÌÅÍÒÀÐÍÛÉ ÊÓÐÑ ÔÈÇÈ×ÅÑÊÎÉ ÕÈÌÈÈ

Çíà÷åíèå ïëîùàäåé.

AWBECA—íåíàñûùåííûå ðàñòâîðû.

ACS_1—íàñûùåííûå ðàñòâîðû ñîñòàâà ÀÑ + òâåðäàÿ S_1

CED—íàñûùåííûå ðàñòâîðû ñîñòàâà ÑÅ + òâåðäàÿ D.

$ÂÅS_2$—íàñûùåííûå ðàñòâîðû ñîñòàâà BE + òâåðäàÿ S_2.

S_1CD—íàñûùåííûé ðàñòâîð ñîñòàâà Ñ + ñìåñü òâåðäûõ S_1è D.

DS_2E—íàñûùåííûé ðàñòâîð ñîñòàâà Å 4+ ñìåñü òâåðäûõ S_2 è D.

Çíà÷åíèå ëèíèé:

ÀÑ—ñîñòàâû ðàñòâîðîâ íàñûùåííûõ S_1.

CE—— " " " D.

BE— " „ „ S_2.

Çíà÷åíèå òî÷åê:

Ñ—èíâàðèàíòíûé ðàñòâîð, êîíãðóýíòåí îòíîñèòåëüíî D è S_1.

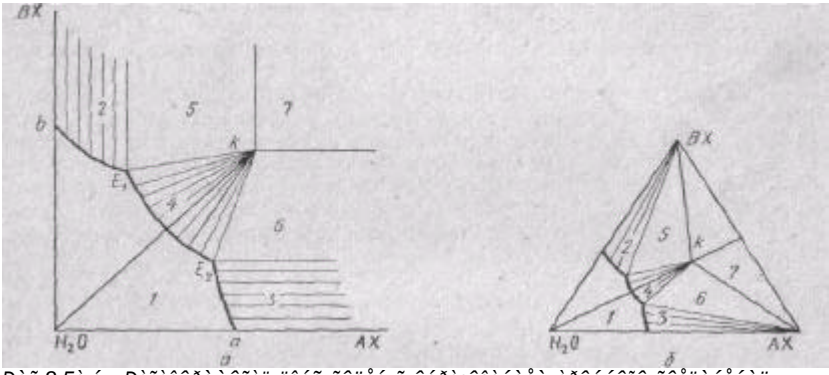
Å—èíâàðèàíòíûé ðàñòâîð, êîíãðóýíòíûé îòíîñèòåëüíî D è S_2.

D—ñîñòàâ äâîéíîé ñîëè.

Ëèíèè $Ì_1$ è $Ì_2$-ëèíèè èçîòåðìè÷åñêîãî èñïàðåíèÿ ðàñòâîðîâ, WD- äâëèò äèàãðàììó íà äâå ïðîñòåéøèå äèàãðàììû. FE, FC -ïóòè êðèñòàëëèçàöèè ñîëè äâîéíîãî ñîñòàâà.

27. Ðàñòâîðèìîñòü äâóõ ñîëåé ñ îáðàçîâàíèåì òðîéíîãî ñîåäèíåíèÿ.

Ëèíèÿ H_2O—k ïðåäñòàâëÿåò ñîáîé ëó÷ äâîéíîé ñîëè, êîòîðûé äåëèò äèàãðàììó íà äâå âòîðè÷íûå. Îáëàñòü 4 ñîîòâåòñòâóåò äâóõôàçíîé ñèñ-



Ðèñ.8.5à,á. Ðàñòâîðèìîñòü äâóõ ñîëåé ñ îáðàçîâàíèåì òðîéíîãî ñîåäèíåíèÿ íà ïðÿìîóãîëüíîé è òðåóãîëüíîé äèàãðàììàõ

òåìå: êðèñòàëëàì ÀÂÕ$_2$(H_2O)ï è íàñûùåííîìó ýòèìè êðèñòàëëàìè ðàñòâîðó. Îáëàñòü 5—ðàñòâîðó ñîñòàâà $Å_1$, êðèñòàëëàì ÂÕ è ÀÂÕ$_2$(H_2O)ï, îáëàñòü 6—ðàñòâîðó ñîñòàâà $Å_2$, êðèñòàëëàì ÀÕ è ÀÂÕ$_2$(H_2O)ï, îáëàñòü 7—òðåì òâåðäûì ôàçàì: ÀÕ, ÂÕ è ÀÂÕ$_2$(H_2O)ï,. Îáëàñòè 2 è 3 îòâå÷àþò ðàñòâîðó è êðèñòàëëàì ÂÕ èëè ÀÕ ñîîòâåòñòâåííî.

Ëåêöèÿ ¹ 9

Îñíîâû õèìè÷åñêîé êèíåòèêè.

Ïëàí:

28. Îñíîâíûå ïîðåäåëåíèÿ.
29. Ïîðÿäîê íåîáðàòèìûõ ðåàêöèé.
30. Çàâèñèìîñòü ñêîðîñòè õèìè÷åñêîé ðåàêöèè îò òåìïåðàòóðû.

28. Îñíîâíûå ïîðåäåëåíèÿ.

Êîëè÷åñòâî âåùåñòâà, ïðîðåàãèðîâàâøåãî â äàíèöå îáúåìà â äàíèöó âðåìåíè, íàçûâàåòñÿ ñêîðîñòüþ õèìè÷åñêîé ðåàêöèè.

Ñêîðîñòü õèìè÷åñêîé ðåàêöèè ïðîïîðöèîíàëüíà êîíöåíòðàöèÿì ðåàãèðóþùèõ âåùåñòâ, âçÿòûõ â ñòåïåíÿõ, íàçûâàåìûõ ïîðÿäêîì ðåàêöèè, ñ êîýôôèöèåíòîì ïðîïîðöèîíàëüíîñòè k, íàçûâàåìûì êîíñòàíòîé ñêîðîñòè õèìè÷åñêîé ðåàêöèè (ô.9.1) ðåàãèðóþùèõ âåùåñòâ A è B . Ñíà÷àëà ïîëàãàëîñü, ÷òî ñòåïåíü ðåàêöèè ðàâíà ñòåõèîìåòðè÷åñêèì êîýôôèöèåíòàì, íî ïîçäíåå ñòàëî ÿñíî, ÷òî ïîðÿäîê ðåàêöèè íå ìîæåò áûòü áîëåå òðåõ è èìåòî îòíîøåíèå ê êèíåòè÷åñêîìó óðàâíåíèþ, ñîâïàäàÿ ñ ìîëåêóëÿðíîñòüþ, ò.å. ÷èñëîì ìîëåêóë, ïðèíèìàþùèõ ó÷àñòèå â ëèìèòèðóþùåé (îñíîâíîé) ýëåìåíòàðíîé ñòàäèè ïðîöåññà:

$$-\frac{1}{v}\cdot\frac{dn_A}{dt} = k\cdot c_A^{n_1}\cdot c_A^{n_2} \quad (9.1)$$

Ïðè ïîñòîÿííîì îáúåìå äëÿ ðåàêöèè íóëåâîãî ïîðÿäêà èìååì îïðåäåëåíèå êîíñòàíòû ñêîðîñòè õèìè÷åñêîé ðåàêöèè (9.2):

$$-\frac{dc}{dt} = k_0 \quad (9.2)$$

Âðåìÿ, â òå÷åíèå êîòîðîãî ïðîðåàãèðóåò ïîëîâèíà ïåðâîíà÷àëüíîãî êîëè÷åñòâà âåùåñòâà, íàçûâàåòñÿ ïåðèîäîì ïîëóðàñïàäà, è äëÿ ðåàêöèè íóëåâîãî ïîðÿäêà ýòà âåëè÷èíà ðàâíà (9.3):

$$t_{1/2} = c_0 \,/\, 2k_0 \quad (9.3)$$

29. Ïîðÿäîê íåîáðàòèìûõ ðåàêöèé.

1. Íåáðàòèìûå ðåàêöèè ïåðâîãî ïîðÿäêà èìåþò âèä: A→ B + C .

Êèíåòè÷åñêîå óðàâíåíèå òàêîé ðåàêöèè ïðè ïîñòîÿííîì îáúåìå ðàâíî (8.4):

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c \quad (9.4)$$

$$c = c_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (9.5)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \cdot \ln \frac{c_0}{\frac{c_0}{2}} = \frac{1}{k_1} \cdot \ln 2 \quad (9.6)$$

2. Íåîáðàòèìûå ðåàêöèè âòîðîãî ïîð�äêà èìåþò âèä: A+B→ C + D+...
Êèíåòè÷åñêîå óðàâíåíèå òàêîé ðåàêöèè ïðè ïîñòîÿííîì îáúåìå ðàâíî:

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2 \quad (9.7)$$

$$\frac{1}{c} = k_2 t + const \quad (9.8)$$

Äëÿ íåîáðàòèìîé ðåàêöèè n - ïîðÿäêà ñêîðîñòü ðåàêöèè ðàâíà:

$$-\frac{dc}{dt} = k_n c^n \quad (9.9)$$

Ñêîðîñòü ìíîãîñòàäèéíîãî ïðîöåññà ñ ðàçëè÷íîé ñêîðîñòüþ îòäåëüíûõ ñòàäèé (ïàðàëëåëüíûå, ïîñëåäîâàòåëüíûå ðåàêöèè) îïðåäåëÿåòñÿ ñêîðîñòüþ íàèáîëåå ìåäëåííîé ñòàäèè.
Äëÿ ðåàêöèÿ ïðîòåêàåò â íåñêîëüêî ñòàäèé ñ îáðàçîâàíèåì ïðîìåæóòî÷íûõ ïðîäóêòîâ è êîíöåíòðàöèè ýòèõ ïðîìåæóòî÷íûõ ïðîäóêòîâ ìàëû, òî ìîæíî ñ÷èòàòü, ÷òî êîíöåíòðàöèè ñòàöèîíàðíû, ò.å. íå ìåíÿþòñÿ âî âðåìåíè.

Äëÿ òàêîãî ðîäà ÿâëåíèé êèíåòè÷åñêîå óðàâíåíèå èìååò âèä (9.10):

$$\frac{dy}{dt} = k_1 \cdot a e^{-k_1 t} \quad (9.10),$$

ðåøåíèåì êîòîðîãî åñòü:

$$y = a(1 - e^{-k_1 t}) \quad (9.11).$$

3. Ìåòîäû îïðåäåëåíèÿ ïîðÿäêà ðåàêöèè âêëþ÷àþò â ñåáÿ:

à.ãðàôè÷åñêèé ìåòîä â êîîðäèíàòàõ: äåñÿòè÷íûé ëîãàðèôì ñêîðîñòè-äåñÿòè÷íûé ëîãàðèôì êîíöåíòðàöèè ñòðîÿòñÿ íà ãðàôèêå, à òàíãåíñ óãëà íàêëîíà îïðåäåëÿåò ïîðÿäîê ðåàêöèè.

á. àíàëèòè÷åñêèé ìåòîä çàêëþ÷àåòñÿ â îïðåäåëåíèè âðåìåíè ïîëóðàñïàäà äëÿ ðåàêöèé ïåðâîãî, âòîðîãî è òðåòüåãî ïîðÿäêà(9.12):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \text{ ïåðâûé ïîðÿäîê}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot a} \text{ âòîðîé ïîðÿäîê} \qquad (9.12)$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k_3 \cdot a^2} \text{ òðåòèé ïîðÿäîê}$$

30.Çàâèñèìîñòü ñêîðîñòè õèìè÷åñêîé ðåàêöèè îò òåìïåðàòóðû.

Çàâèñèìîñòü ñêîðîñòè õèìè÷åñêîé ðåàêöèè îò òåìïåðàòóðû îïèñûâàåòñÿ óðàâíåíèåì (9.13-14), âïåðâûå ïðåäëîæåíîì Ñâàíòå Àððåíèóñîì (1859-1927), îäíèì èç îñíîâîïîëîæíèêîâ ôèçè÷åñêîé õèìèè.

Åñëè åñòü îáðàòèìàÿ ðåàêöèÿ âèäà:

$$A \xleftrightarrow{k_1, k_2} B,$$

òî ïðè ðàâåíñòâå ñêîðîñòåé ðåàêöèé:

$k_1 c_A = k_2 c_B$, èìåì êîíñòàíòó ðàâíîâåñèÿ:

$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B}{c_A}$, òîãäà èçîõîðà áóäåò èìåòü âèä:

$$\frac{d\ln(\frac{k_1}{k_2})}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} = -\frac{\overline{Q_V}}{RT^2} = -\frac{E_2 - E_1}{RT^2} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2},$$

è â îêîí÷àòåëüíîì âèäå ääë ëþáîãî k:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (9.13), \quad k = k_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (9.14)$$ è åñòü

çíàìåíèòîå óðàâíåíèå Àððåíèóñà, ãäå k_0 ðàâíî:

$$k_0 \approx \frac{k_{Áîëüöìàíà} T}{h_{Ïëàíêà} \cdot \boldsymbol{n}} \approx 10^{13} \, ñåê^{-1}$$ ïðè $T = 298^0 K$.

Óðàâíåíèå Àððåíèóñà ïîçâîëÿåò ðàññ÷èòûâàòü êîíñòàíòó ñêîðîñòè ðåàêöèè, åñëè èçâåñòíà âåëè÷èíà ýíåðãèè àêòèâàöèè (ΔE). Ýíåðãèÿ àêòèâàöèè åñòü ñðåäíåñòàòèñòè÷åñêîå êîëè÷åñòâî ýíåðãèè, êîòîðîå ïðåäâàðÿåò ñèñòåìå äëÿ òîãî, ÷òîáû õèì÷åñêèé ïðîöåññ èìåë ìåñòî. Îíà ìîæåò áûòü ðàññ÷èòàíà ãðàôè÷åñêè èç ëîãàðèôìè÷åñêîé ôîðìû óðàâíåíèÿ (9.14). Ïîëó÷àåìûå â ýòîì ñëó÷àå çíà÷åíèÿ ýíåðãèè àêòèâàöèè, êîíå÷íî æå, ÿâëÿþòñÿ "ýôôåêòèâíûìè", à íå àáñîëþòíûìè âåëè÷èíàìè. Íàïðèìåð, äëÿ ðåàêöèè ðàñïàäà ïÿòèîêñè àçîòà äî äâóîêèñè è êèñëîðîäà âåëè÷èíà ýíåðãèè àêòèâàöèè òàêîãî ïðîöåññà ðàâíà: ΔE=-24710 êàë, à âåëè÷èíà ïðåäýêñïîíåíöèàëüíîãî ÷ëåíà k_0= 4.95·10^{13} ñåê$^{-1}$. Â òàáë.9.1 ïðèâîäèòñÿ ñîïîñòàâëåíèå êîíñòàíò ñêîðîñòåé ýêñïåðèìåíòàëüíî ïîëó÷åííûõ è òåîðåòè÷åñêè ðàññ÷èòàííûõ ïî óðàâíåíèþ Àððåíèóñà.

Òàáëèöà 9.1

Сопоставление констант скорости, вычисленных по уравнению Аррениуса (4.16) с опытными для реакции $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2} O_2$

T, K	k_1, сек$^{-1}$ данные опыта	k_1, сек$^{-1}$ вычислено по формуле (4.16)	T, K	k_1, сек$^{-1}$ данные опыта	k_1, сек$^{-1}$ вычислено по формуле (4.16)
273	$7{,}87\cdot10^{-7}$	$7{,}67\cdot10^{-7}$	313	$2{,}47\cdot10^{-4}$	$2{,}54\cdot10^{-4}$
288	$1{,}04\cdot10^{-5}$	$0{,}82\cdot10^{-5}$	318	$4{,}98\cdot10^{-4}$	$4{,}73\cdot10^{-4}$
293	$1{,}76\cdot10^{-5}$	$1{,}72\cdot10^{-5}$	323	$7{,}59\cdot10^{-4}$	$8{,}80\cdot10^{-4}$
298	$3{,}38\cdot10^{-5}$	$3{,}43\cdot10^{-5}$	328	$1{,}50\cdot10^{-3}$	$1{,}60\cdot10^{-4}$
308	$1{,}35\cdot10^{-4}$	$1{,}31\cdot10^{-4}$	338	$4{,}87\cdot10^{-3}$	$4{,}84\cdot10^{-3}$

Ëåêöèÿ ¹ 10

Òåîðèÿ ñòîëêíîâåíèé, ïåðåõîäíîãî ñîñòîÿíèÿ è èõ ïðèëîæåíèÿ.

Ïëàí:

31.Òåîðèÿ ñòîëêíîâåíèé.
32. Òåîðèÿ àêòèâàöèîííîãî êîìïëåêñà.
33. Öåïíûå ðåàêöèè è êàòàëèç.

31.Òåîðèÿ ñòîëêíîâåíèé.

Ññëè ïîëàãàòü, ÷òî ìîëåêóëû ÿâëÿþòñÿ øàðàìè, ÷òî, êîíå÷íî, ÿâëÿåòñÿ âåñüìà ãðóáûì ïðèáëèæåíèåì, è ÷òî ýòè ìîëåêóëû ñîâåðøàþò ëèøü ìåõàíè÷åñêèå ñîóäàðåíèÿ, òî ÷èñëî ñòîëêíîâåíèé ìîëåêóë z â åäèíèöå îáúåìà çà åäèíèöó âðåìåíè ðàâíî (10.1):

$$z = N_A N_B d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8pRT}{m}} \quad (10.1)$$

ãäå $d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}$ – *óñðåäíåííû é* ðàçìåð ìîëåêóëû AB; $m = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ - óñðåäíåííàÿ ìàññà ÷àñòèöû.

Èç ìîëåêóëÿðíî-êèíåòè÷åñêîé òåîðèè ãàçîâ ñëåäóåò, ÷òî ÷èñëî àêòèâíûõ ìîëåêóë, èìåþùèõ ýíåðãèþ àêòèâàöèè ñòîëêíîâåíèÿ E èç ïîëíîãî ÷èñëà ìîëåêóë N_0 , ðàâíî (10.2), ÷èñëî àêòèâíûõ ñòîëêíîâåíèé (10.3) è êîíñòàíòà ñêîðîñòè áèìîëåêóëÿðíûõ ðåàêöèé ïðè òàêîé ôîðìå ñòîëêíîâåíèé åñòü (10.4).

Òîãäà äëÿ ìîíîìîëåêóëÿðíûõ ðåàêöèé (10.4) ïåðåõîäèò â (10.5):

$$N_i = N_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (10.2)$$

$$z_a = N_A N_B d^2 [8pRTm]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (10.3)$$

$$k = N_A N_B d^2 [8pRTm]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (10.4)$$

$$k = N_a d^2 [8pRTm]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (10.5)$$

Îêàçàëîñü, ÷òî íàéäåííûå íà îïûòå êîíñòàíòû ñêîðîñòè ðåàêöèé îòëè÷àþòñÿ íà íåñêîëüêî ïîðÿäêîâ (!) â ñòîðîíó çàâûøåíèÿ îò ýêñïåðèìåíòàëüíî íàáëþäàåìûõ âåëè÷èí. Ýòî îòðèöàòåëüíûé ôàêò ïðèìåíèòåëåí ïîòîì, ÷òî â äåéñòâèòåëüíîñòè ðàñ÷åò íå ó÷èòûâàåò îñîáåííîñòåé êâàíòîâî-õèìè÷åñêîé ïðèðîäû òàêîãî âçàèìîäåéñòâèÿ.

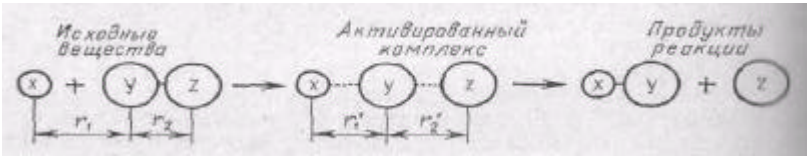
È ïîòîì ìîäåëèðîâàòü òàêîé ïðîöåññ êèíåòèêè áåç ó÷åòà êâàíòîâî-õèìè÷åñêîãî âçàèìîäåéñòâèÿ ìåæäó ìîëåêóëàìè ñ îáðàçîâàíèåì àêòèâíîé ÷àñòèöû êàê êâàíòîâî-õèìè÷åñêîãî êîìïëåêñà íåëüçÿ!

32. Òåîðèÿ àêòèâèðîâàííîãî êîìïëåêñà.

Àêòèâèðîâàííûé êîìïëåêñ åñòü ðàòêîâðåìåííîå óñòîé÷èâîå êâàíòîâî-ìåõàíè÷åñêîå îáðàçîâàíèå ñëîæíîãî ñîñòàâà, êîòîðîå îáðàçóåòñÿ ñ íàèìåíüøèì çíà÷åíèåì ýíåðãèè àêòèâàöèè ïî ñðàâíåíèþ ñ îáû÷íûìè ìåæìîëåêóëÿðíûìè ñòîëêíîâåíèÿìè, íàïðèìåð, ïî ðåàêöèè:

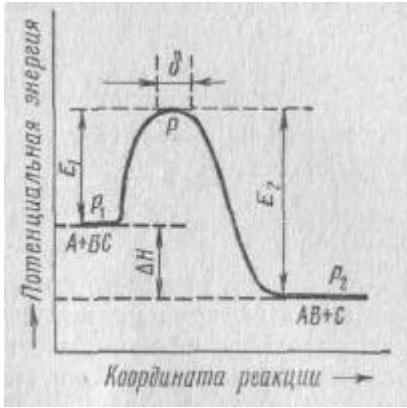
$$X + YZ \rightarrow (XYZ)^* \rightarrow XY + Z$$

Òîãäà ñõåìà îáðàçîâàíèÿ àêòèâèðîâàííîãî êîìïëåêñà áóäåò èìåòü âèä:



Ðèñ.10.1. Îáðàçîâàíèå àêòèâèðîâàííîãî êîìïëåêñà ïóòåì

íåïðåðûâíîãî èçìåíåíèÿ ìåæàòîìíûõ ðàññòîÿíèé.



Ðèñ.10.2. Èçìåíåíèå ïîòåíöèàëüíîé ýíåðãèè âäîëü êîîðäèíàòû ðåàêöèè

Òàêîé àêòèâèðîâàííûé êîìïëåêñ èçìåíÿåò ñâîþ ïîòåíöèàëüíóþ ýíåðãèþ âäîëü êîîðäèíàòû ðåàêöèè (ðèñ.10.2), ïðèîáðåòàÿ êàê êâàíòîâî-õèìè÷åñêàÿ ñèñòåìà êîíêðåòíûå çíà÷åíèÿ âåëè÷èí èçìåíåíèÿ ñâîáîäíîé ýíåðãèè òàêîãî êîìïëåêñà, à, ñëåäîâàòåëüíî, èçìåíåíèÿ ýíòàëüïèè è ýíòðîïèè ýòîãî êîìïëåêñà, à ïîòîìó ïðåäýêñïîíåíòà â âåëè÷èíå êîíñòàíòû ñêîðîñòè ðåàêöèè ñ òåìïåðàòóðîé áóäåò ñîäåðæàòü ýêñïîíåíòû èçìåíåíèÿ è ýíòðîïèè, è ýíòàëüïèè òàêîãî êîìïëåêñà (10.6-8).

Òàêîé ïåðåõîäíûé (àêòèâèðîâàííûå êîìïëåêñ) ñíèæàåò âåðøèíó ïîòåíöèàëüíîãî áàðüåðà, è ìîëåêóëû èñõîäíûõ âåùåñòâ îêàçûâàþòñÿ â ñîñòîÿíèè ïðåîäîëåòü ïîòåíöèàëüíûé áàðüåð è ïåðåéòè â êîíå÷íûå ïðîäóêòû ðåàêöèè.

Òåðìîäèíàìèêà àêòèâèðîâàííîãî êîìïëåêñà :

$$\Delta F^* = \Delta U^* - T\Delta S^* \quad (10.6)$$

$$k_T = k_a e^{-\frac{E}{RT}}; (10.7)$$

$$k_a = \frac{k_{Áîëüöìàíà} T}{h_{Ïëàíêà}} \cdot e^{-\frac{\Delta U^*}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{RT}} \approx$$

$$\approx n_{êîë.\div àñòîòà.êîìï.} \approx 10^{12\div 13} ñåê^{-1} \quad (10.8)$$

Ðåçóëüòàòû âû÷èñëåíèé è ñîïîñòàâëåíèå èõ çíà÷åíèé äëÿ ðàñ÷åòà, îïðèìåð, êîíñòàíòû ñêîðîñòè ðåàêöèè èîäèñòîãî âîäîðîäà (òàáë.10.1), ñâèäåòåëüñòâóþò îá óäîâëåòâîðèòåëüíîì ñîâïàäåíèè äàííûõ âåëè÷èí.

Òàáëèöà 10.1

Вычисленные и экспериментальные константы скорости реакции образования иодистого водорода

T, K	lg k_{II}	
	Получено экспериментально	Вычислено
575	—0,88	—0,85
700	1,808	1,808
781	3,13	3,09

33. Öåïíûå ðåàêöèè è êàòàëèç.

Ïðîöåññû, â êîòîðûõ èñõîäíûå âåùåñòâà ïðåâðàùàþòñÿ â ïðîäóêòû ðåàêöèè ïóòåì ÷åðåäîâàíèÿ öåïè ðåàêöèé ñ ó÷àñòèåì ðàäèêàëîâ, ò.å. àòîìà èëè ãðóïï àòîìîâ ñ íåíàñûùåííîé ñâîáîäíîé âàëåíòíîñòüþ,íàçûâàþòñÿ öåïíûìè ðåàêöèÿìè.

Ê öåïíûì ðåàêöèÿì îòíîñÿòñÿ: ðåàêöèè îêèñëåíèÿ âîäîðîäà, ìåòàíà, îêèñè óãëåðîäà, ðåàêöèè ñ ó÷àñòèåì óãëåâîäîðîäîâ (âçðûâíûå ðàçëîæåíèå àöåòèëåíà, ðåàêöèè ïîëèìåðèçàöèè), ôîòîõèìè÷åñêèå ðåàêöèè èäóùèå ñ ïîãëîùåíèåì ñâåòà è îáðàçîâàíèåì, íàïðèìåð, õëîðèñòîãî, áðîìèñòîãî âîäîðîäà è ò.ä.

Ðàçáåðåì ñëåäóþùèé êëàññè÷åñêèé ïðèìåð: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$

Ïðè îáû÷íîé òåìïåðàòóðå è ðàññåÿííî îñâåùåíèè ðåàêöèÿ ïðîõîäèò êðàéíå ìåäëåííî. Ïðè íàãðåâàíèè èëè äåéñòâèè ñâåòà, áîãàòîãî óëüòðàôèîëåòîâûìè ëó÷àìè, ñìåñü âçðûâàåòñÿ. Êàê ïîêàçàëè èññëåäîâàíèÿ, ðåàêöèÿ ïðîèñõîäèò â 3 ñòàäèè:

1-ÿ ñòàäèÿ – âîçáóæäåíèå èëè íà÷àëî ðîñòà öåïè.

Çà ñ÷åò ïîãëîùåíèÿ êâàíòà ýíåðãèè óëüòðàôèîëåòîâûõ ëó÷åé, çà ñ÷åò íàãðåâàíèÿ ìîëåêóëà õëîðà ðàñïàäàåòñÿ íà ñâîáîäíûå ðàäèêàëû – àêòèâíûå ÷àñòèöû àòîìîâ õëîðà: $Cl_2 + h\nu = 2Cl^0$

2-ÿ ñòàäèÿ – ðîñò öåïè.

Âàëåíòíûé àòîì-ðàäèêàë ðåàãèðóåò ñ ìîëåêóëîé $Í_2$:

$ÑI^0 + H_2 = HCl + H^0$

$H^0 + Cl_2 = HCl + Cl^0$

$ÑI^0 + H_2 = HCl + H^0$

$H^0 + Cl_2 = HCl + Cl^0$ è ò.ä.

Äëèíà öåïè ýëåìåíòàðíûõ àêòîâ äîñòèãàåò ñîòåí òûñÿ÷ çâåíüåâ. Òàê, ïðè îñâåùåíèè ñìåñè H_2 è Cl_2 íà êàæäûé ïîãëîùåííûé êâàíò ýíåðãèè îáðàçóåòñÿ äî ñòà òûñÿ÷ ìîëåêóë HCl

3-ÿ ñòàäèÿ – îáðûâ öåïè.

$H^0 + {}^0H = H_2$

$H^0 + {}^0Cl = HCl$

$Cl^0 + {}^0Cl = Cl_2$

Ïðîöåññ ñèíòåçà HCl ÿâëÿåòñÿ öåïíûì ïðîöåññîì ñ íåðàçâåòâëåííîé öåïüþ, êðîìå òîãî, åñòü ðåàêöèè ñ ðàçâåòâëåííûìè öåïÿìè, íàïðèìåð, îáðàçîâàíèå H_2O èç $Í_2$ è $Î_2$.

Òåîðèÿ öåïíûõ ðåàêöèé ðàçðàáîòàíà â òðóäàõ ëàóðåàòîâ Íîáåëåâñêîé ïðåìèè Í.Í.Ñåì¸íîâà, Õèíøåëüâóäà (Àíãëèÿ) è äðóãèõ.[12]

Âåðîÿòíîñòü îáðûâà öåïè (β) è ðàçâåòâëåííîñòü öåïè (δ), ñóììà êîòîðõ ïðèíèìàåòñÿ çà åäèíèöó, ñîñòàâëÿåò ñêîðîñòü öåïíîãî ïðîöåññà.

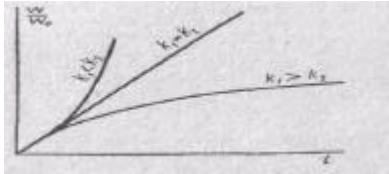
Ïðè÷åì íà÷àëüíàÿ ñêîðîñòü ω_0 ñâÿçàíà ñî ñêîðîñòüþ öåïíîãî ðàçâåòâëåííîãî ïðîöåññà ïðèáëèçèòåëüíî êàê (10.9):

$$w \neq w_0 \cdot \frac{1}{b-d} \quad (10.9)$$

Ïðè ðàâåíñòâå âåðîÿòíîñòåé îáðûâà è ðàçâåòâëåííîñòè öåïè ñêîðîñòü öåïíîé ðåàêöèè ñòàíîâèòñÿ áåñêîíå÷íî âåëè÷èíîé, ÷òî ñîîòâåòñòâóåò óñëîâèþ ïðîöåññà âîñïëàìåíåíèÿ ñìåñè. Ïðè íèçêèõ äàâëåíèÿõ è òåìïåðàòóðàõ ðåàêöèÿ íå èäåò, íî ñ ïîâûøåíèåì òåìïåðàòóðû (I- ïîðîã âîñïëàìåíåíèÿ) èëè ñ ïîâûøåíèåì äàâëåíèÿ (II- âòîðîé ïîðîã âîñïëàìåíåíèÿ) ñêîðîñòü ðåàêöèè óâåëè÷èâàåòñÿ ñêà÷êîîáðàçíî. Åñëè æå ñêîðîñòü òåïëîâûäåëåíèÿ â ïðîöåññå öåïíîé ðåàêöèè áîëüøå ñêîðîñòè òåïëîîòäà÷è, òî âïîëíå âîçìîæåí III-òðåòèé ïîðîã öåïíîé ðåàêöèè — òåïëîâîé âçðûâ. Åñëè âûðàçèòü ñêîðîñòü êèíåòèêè öåïíûõ ðàçâåòâëåííûõ ðåàêöèé êàê ôóíêöèþ êîíöåíòðàöèè ðàäèêàëîâ è êèíåòè÷åñêèõ êîíñòàíò ïåðâîãî ïîðÿäêà îáðûâà k_1 è ðàçâåòâëåíèÿ öåïåé k_2, òî äëÿ ñêîðîñòè ðàçâåòâëåíèÿ áîëüøå ñêîðîñòè îáðûâà ñ ó÷åòîì ýêñïîíåíöèàëüíîñòè ðàçâèòèÿ õèì÷åñêîãî ïðîöåññà íàðàñòàíèÿ ÷èñëà ðàäèêàëîâ ïîëó÷àåì óðàâíåíèå êèíåòèêè öåïíûõ ðàçâåòâëåííûõ ðåàêöèé (10.10):

$$w = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1}\left(e^{(k_2-k_1)t} - 1\right) \quad (10.10)$$

Åñëè ñêîðîñòü ðàçâåòâëåíèÿ áîëüøå ñêîðîñòè îáðûâà ($k_1 < k_2$), ðåàêöèÿ íåñòàöèîíàðíà è ðàçâèâàåòñÿ òàê, êàê ïîêàçàíî íà ðèñ. 10.3.



Ðèñ.10.3. Ñêîðîñòü öåïíûõ ðàçâåòâëåííûõ ðåàêöèé îò âðåìåíè

Î÷åâèäíî, ÷òî ðàâåíñòâî $k_1 = k_2$ ñîîòâåòñòâóåò ïåðåõîäó ðåàêöèè â îáëàñòü âîñïëàìåíåíèÿ, ñòàöèîíàðíîå ïîòîêåíèå ðåàêöèè âîçìîæíî ïðè óñëîâèèè $k_2=0$ èëè ïðè $k_1 > k_2$.

[12] .Èíàÿ òî÷êà çðåíèÿ èçëîæåíà â ñòàòüå Ñ.Ñ.Âàñèëüåâà "Êèíåòè÷åñêèé àíàëèç öåïíûõ ðåàêöèé", ïðèâîäèìîé â êí. Í.Í.Ñåìåíîâà:"Î íåêîòîðûõ ïðîáëåìàõ õèìè÷åñêîé êèíåòèêè è ðåàêöèîííîé ñïîñîáíîñòè". Ì.: ÀÍÑÑÑÐ,1958.

Êàòàëèçîì íàçûâàåòñÿ óñêîðåíèå õèìè÷åñêèõ ðåàêöèé â ïðèñóòñòâèè âåùåñòâ, íå íàõîäÿùèõñÿ â ñòåõèîìåòðè÷åñêèõ ñîîòíîøåíèÿõ ñ ðåàãèðóþùèìè âåùåñòâàìè è êîòîðûå îñòàþòñÿ ê êîíöó ðåàêöèè íåèçìåííûìè.

Êàòàëèòè÷åñêèå ðåàêöèè âåñüìà ìíîãîîáðàçíû, ìíîãèå èç íèõ èìåþò ïðîìûøëåííîå ïðèìåíåíèå, îäíàêî äî ñèõ ïîð íå ñóùåñòâóåò îáùåé òåîðèè êàòàëèçà.

Îòìåòèì íåêîòîðûå îáùèå ñâîéñòâà êàòàëèòè÷åñêèõ ðåàêöèé.

1) Êàòàëèçàòîð íå èçìåíÿåòñÿ ïîñëå ðåàêöèè â õèìè÷åñêîì îòíîøåíèè.

2) Ó÷àñòèå êàòàëèçàòîðà â ðåàêöèè íå îòðàæàåòñÿ â åå ñòàõèîìåòðè÷åñêîì óðàâíåíèè. Îäíàêî â ïåðâîì ïðèáëèæåíèè, êàê ïðàâèëî, ñêîðîñòü ðåàêöèè ïðÿìî ïðîïîðöèîíàëüíà êîëè÷åñòâó êàòàëèçàòîðà.

3) Êàòàëèçàòîð íå ñìåùàåò õèìè÷åñêîãî ðàâíîâåñèÿ. Åñëè ðåàêöèÿ îáðàòèìà, òî êàòàëèçàòîð â ðàâíîé ñòåïåíè èçìåíÿåò ñêîðîñòü ïðÿìîé è îáðàòíîé ðåàêöèé.

4) Õàðàêòåðíîé îáùåé ÷åðòîé êàòàëèòè÷åñêèõ ðåàêöèé ÿâëÿåòñÿ ïîíèæåíèå ýíåðãèè àêòèâàöèè.

5) Êàòàëèçàòîð îáëàäàåò ñïåöèôè÷íîñòüþ äåéñòâèÿ. Î í ìîæåò èçìåíÿòü ñêîðîñòü îäíîé ðåàêöèè è íå âëèÿòü íà ñêîðîñòü äóãîé.

6) Íåêîòîðûå âåùåñòâà (íåêàòàëèçàòîðû) óñèëèâàþò äåéñòâèå êàòàëèçàòîðà, äóãèå — îñëàáëÿþò. Òàêèå âåùåñòâà íàçûâàþòñÿ ïðîìîòîðàìè è ÿäàìè.

Êàòàëèç äåëèòñÿ íà ïîëîæèòåëüíûé è îòðèöàòåëüíûé. Îòðèöàòåëüíûé êàòàëèç — ýòî óìåíüøåíèå ñêîðîñòè õèìè÷åñêèõ ðåàêöèé ïîä äåéñòâèåì íåêîòîðûõ âåùåñòâ — îòðèöàòåëüíûõ êàòàëèçàòîðîâ. Åñëè íåò ñïåöèàëüíîé îãîâîðêè, òî ïîëîæèòåëüíûé êàòàëèç íàçûâàþò ïðîñòî êàòàëèçîì. Îòðèöàòåëüíûå êàòàëèçàòîðû ñëåäóåò îòëè÷àòü îò ÿäîâ.

Êàòàëèç ïî ôàçîâîì ñîñòàâó ìîæåò áûòü ãåòåðîãåííûé è ãîìîãåííûé. Âîçìîæåí è àâòîêàòàëèç, ò.å. êàòàëèç ðåàêöèè óæå ïðîäóêòàìè ñàìîé ðåàêöèè.

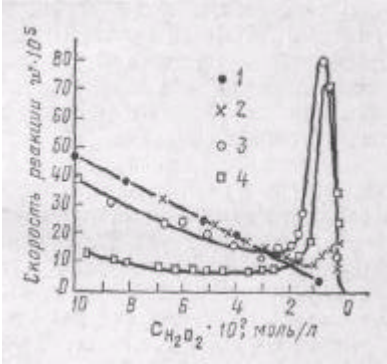
Ïðèìåðîì ãîìîãåííîãî êàòàëèçà ìîæåò ñëóæèòü ðåàêöèÿ ðàçëîæåíèÿ ïåðåêèñè âîäîðîäà, ïðîìåæóòî÷íûå ñîääèíåíèÿ êàòàëèçàòîðà ðåàêöèè êîòîðîé áûëè ïîäðîáíåéøèì îáðàçîì èçó÷åíû âûäàþùèìèñÿ ôèçèêîõèìèêàìè Å.È Øïèòàëüñêèì(1879-1931), Í.È.Êîáîçåâûì(1903-1974) è èõ ïîñëåäîâàòåëåìè, íàïðèìåð, ïðîô.Ã.À.Áîãäàíîâûì. Èìè áûëî ïîêàçàíî, ÷òî ïðîìåæóòî÷íûå ïðîäóêòû êàòàëèçàòîðà è ñóáñòðàòà ðåàêöèè â êîëè÷åñòâå i-õèìè÷åñêèõ âåùåñòâ ðåàêöèè ðàçëîæåíèÿ ïåðåêèñè âîäîðîäà îïèñûâàþòñÿ íåêîòîðûì ÷èñëîì êîíñòàíò ðàâíîâåñèÿ(K_i) è êîíñòàíò ñêîðîñòåé îáðàçîâàíèÿ ýòèõ êàòàëèòè÷åñêèõ ïðîìåæóòî÷íûõ ïðîäóêòîâ (k_i) ðåàêöèè. È, òàêèì îáðàçîì, ñêîðîñòü ãîìîãåííîé õèìè÷åñêîé ðåàêöèè åñòü íåêîòîðàÿ äèôôåðåíöèàëüíàÿ ôóíêöèÿ îò ñîñòîÿíèÿ êàòàëèçàòîðà F, êîíöåíòðàöèé ñóáñòðàòà S è êîíñòàíò ðàâíîâåñèÿ ýòèõ

ïðîäóêòîâ ðåàêöèè K_i , â îáùåì âèäå âûðàæàåìûõ óðàâíåíèåì âèäà(10.11), ó÷èòûâàþùèì ïîðÿäîê ðåàêöèè n:

$$V = -\frac{dc}{dt} = \frac{c_F \sum_i^n k_i K_i c_S^n}{1 + \sum_i^n k_i K_i c_S^n} \quad (10.11)$$

Çàâèñèìîñòè ñêîðîñòè êàòàëèòè÷åñêîé ðåàêöèè îò êîíöåíòðàöèè ðåàãèðóþùèõ âåùåñòâ ïðè îäíîâðåìåííîì îáðàçîâàíèè ïðîìåæóòî÷íûõ ïðîäóêòîâ ïðèâåäåíû íà ðèñ.10.4.

Â ñâÿçè ñ ðàçâèòèåì îñíîâíîãî íåîðãàíè÷åñêîãî è îðãàíè÷åñêîãî ñèíòåçà âåùåñòâ, ïîòðåáîâàâøèõ ðàçðàáîòêè íîâûõ òèïîâ êàòàëèçàòîðîâ, ðàáîòàþùèõ â ìíîãîôàçíûõ ñèñòåìàõ, ôèçèêî-õèìèêàìè áûëà âñêðûòà ñëîæíàÿ ñóùíîñòü åòåðîãåííîãî êàòàëèçà. Â ðåçóëüòàòå áûëè ïðåäëîæåíû âïîëíå óäîâëåòâîðèòåëüíûå òåîðèè: "ìóëüòèïëåòíàÿ òåîðèÿ" Áàëàíäèíà, òåîðèÿ "êèòèâíûõ àíñàìáëåé" Êîáîçåâà, "ýëåêòðîííàÿ òåîðèÿ êàòàëèçà íà ïîëóïðîâîäíèêàõ" Âîëüêåíøòåéíà, "òåîðèÿ ìîäèôèöèðîâàíèÿ" Ðîãèíñêîãî, "ñòàäèéíî-ñëèòíàÿ òåîðèÿ ïðîìåæóòî÷íûõ ñîåäèíåíèé" Áîðåñêîâà è äð. Â òîé èëè èíîé ñòåïåíè ñóùåñòâóþò ñòîðîííèêè è ïðîòèâíèêè ðàçíûõ åòåðîãåííûõ òåîðèé êàòàëèçà. Îäíàêî ñóòü çàêëþ÷àåòñÿ â òîì, ÷òî ñàìà ñëîæíîñòü ÿâëåíèÿ êàòàëèçà òðåáóåò ó÷åòà â êàæäîì êîíêðåòíîì ñëó÷àå îñîáåííîñòåé êàê ñàìîé èññëåäóåìîé õèìè÷åñêîé ðåàêöèè, òàê è çíà÷èìîñòè ìåõàíèçìà êàòàëèòè÷åñêîãî àêòà â ýëåìåíòàðíûõ ñòàäèÿõ ðåàêöèè. Ïîâèäèìîìó ýòà ñëîæíåéøàÿ çàäà÷à è ìîæåò áûòü ðåøåíà, îïðåäåëèâ âêëàä òîé èëè èíîé òåîðèè â ïðîöåññ êàòàëèòè÷åñêîãî àêòà, íî ñ èñïîëüçîâàíèåì ñîâðåìåííûõ èôîðìàöèîííûõ òåõíîëîãèé, ó÷èòûâàþùèõ ìîäåëèðîâàíèå õèì÷åñêèõ ÿâëåíèé íà ÝÂÌ ïóòåì ðåøåíèÿ ñëîæíûõ êèíåòè÷åñêèõ óðàâíåíèé, ïðèìåðîì êîòîðûõ ÿâëåòñÿ óðàâíåíèå Ôîêêåðà-Ïëàíêà.



Ðèñ.10.4.Êèíåòèêà ðàçëîæåíèÿ ïåðåêèñè âîäîðîäà èíîìè áèõðîìàòà. Òî÷êè - ýêñïåðèìåíòàëüíûå çíà÷åíèÿ âåëè÷èí, ãðàôèêè - òåîðèÿ.

Ëåêöèÿ ¹ 11

Óðàâíåíèÿ Ôîêêåðà-Ïëàíêà è åãî ïðèëîæåíèÿ.

Ïëàí:

34.Óðàâíåíèå Ôîêêåðà-Ïëàíêà è ãåòåðîãåííî-õèìè÷åñêèå ïðîöåññû.
35.Óðàâíåíèå Ôîêêåðà-Ïëàíêà è öåïíûå ïðîöåññû.
36.Óðàâíåíèå Ôîêêåðà-Ïëàíêà è ãåòåðîãåííûé êàòàëèç.

34.Óðàâíåíèå Ôîêêåðà-Ïëàíêà è ãåòåðîãåííî-õèìè÷åñêèå ïðîöåññû.

Ðåàêöèè, ïðîòåêàþùèå â ãåòåðîãåííîé ñèñòåìå, ñîñòîÿò èç íåñêîëüêèõ ôàç. Òàêîãî òèïà ðåàêöèè ïðîòåêàþò íå òîëüêî â êèíåòè÷åñêîé îáëàñòè, ò.å. îáëàñòè ñîñòîÿíèé õèìè÷åñêîãî âçàèìîäåéñòâèÿ, íî è â îáëàñòè äèôôóçèè ðåàãèðóþùèõ âåùåñòâ íà ãðàíèöå ðàçäåëà ôàç. Áîëåå òîãî, âïîëíå åñòåñòâåííî, ÷òî ñàìà êèíåòèêà è äèôôóçèÿ ìîãóò ïðîòåêàòü íå òîëüêî íà ïîâåðõíîñòè, íî è â îáúåìå ðåàêöèîííîãî ñîñóäà, à ñàì êîýôôèöèåíò äèôôóçèè îêàçûâàåòñÿ, êàê è êîíñòàíòà ñêîðîñòè ðåàêöèè, ôóíêöèåé òåìïåðàòóðû è ïðîñòðàíñòâåííûõ êîîðäèíàò. Òåì ñàìûì òàêîãî ðîäà çàäà÷à ïðåäñòàâëÿëàñü îñîáî ñëîæíîé äî ïîñëåäíåãî âðåìåíè, ïîêà íå ïîÿâèëèñü ñîâðåìåííûå êîìïüþòåðíûå ðåøåíèÿ ïîäîáíîãî ðîäà ïðîáëåì.

Íàïðèìåð, ñêîðîñòü äèôôóçèè âåùåñòâà îïðåäåëÿåòñÿ ïåðâûì è âòîðûì çàêîíàìè Ôèêêà (ô.11.1 - 2), à ñàì êîýôôèöèåíò äèôôóçèè ñ òåìïåðàòóðîé èçìåíÿåòñÿ àíàëîãè÷íî èçìåíåíèþ êîíñòàíòû ñêîðîñòè õèìè÷åñêîé ðåàêöèè ñ òåìïåðàòóðîé (ô. 11.3 - 4), ïðèíèìàÿ ïðè íåâîëüøèõ çíà÷åíèÿõ òåìïåðàòóð âåëè÷èíû, âû÷èñëÿåìûå ïî óðàâíåíèþ Ýéíøòåéíà-Ñìîëóõîâñêîãî (ô.11.5):

$$\frac{dm}{dt} = DS\,\frac{dc}{dx} \quad (11.1),$$

$$\frac{dc}{dt} = D\,\frac{d^2c}{dx^2} \quad (11.2),$$

ãäå èçìåíåíèå äèôôóíäèðóþùåé ìàññû âî âðåìåíè m ñâÿçàíî ñ ãðàäè-åíòîì êîíöåíòðàöèè âåùåñòâà âäîëü äèíåéíîé êîîðäèíàòû dc/dx ÷åðåç êîýôôèöèåíò äèôôóçèè D, ïëîùàäü S äëÿ ïåðâîãî çàêîíà Ôèêà. À äëÿ

âòîðîãî çàêîíà Ôèêà ñêîðîñòü ïðîöåññà îïðåäåëÿåòñÿ äèôôóçèåé ïðîäóêòà â ýëåìåíòå îáúåìà â åäèíèöó âðåìåíè â íàïðàâëåíèè, ïðîòèâîïîëîæíîì êîíöåíòðàöèè õ.

$$\frac{d\ln D}{dT} = -\frac{E}{RT^2} \quad (11.3),$$

$$D_T = D_{íà÷.} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (11.4),$$

ãäå E - ýíåðãèÿ àêòèâàöèè äèôôóçèè:

$$D_{íà÷.} = \frac{RT}{6\pi r \eta N_A} \quad (11.5),$$

ãäå â ô.11.5 N_A,r,η,— ñîîòâåòñòâåííî, ÷èñëî Àâîãàäðî, ðàäèóñ äèôôóíäèðóþùåé ÷àñòèöû è âÿçêîñòü ñåòåðîãåííîé ñðåäû. Ðåøåíèåì âòîðîãî óðàâíåíèÿ Ôèêà ÿâëÿåòñÿ ôîðìóëà ô.11.6, ãäå erf- åñòü èíòåãðàë âåðîÿòíîñòè, à ðàçëè÷íûå ïðèëîæåíèÿ ïðèìåíåíèÿ çàêîíîâ äèôôóçèè øèðîêî èñïîëüçóþòñÿ ïðè îïèñàíèè ôèçèêî-õèìè÷åñêèõ ÿâëåíèé[13].

$$c = erf\,\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (11.6)$$

Â ïîñëåäíåå âðåìÿ êàçàëîñü áû ïîÿâèëèñü îáøèðíûå ïóáëèêàöèè, ïîñâÿùåííûå îñíîâíîìó çàêîíó, áàçèñíîìó óðàâíåíèþ, ðàöèîíàëüíîé êëàññèôèêàöèè õèìè÷åñêîé êèíåòèêè, óâû, íå âíîñÿùèå ÿñíîñòè â ôîðìåòîäè÷åñêîãî ðåøåíèÿ ïîñòàâëåííûõ çàäà÷, â òî ÷èñëå è ïóòåì èñïîëüçîâàíèÿ ôèçè÷åñêîãî àïïàðàòà óðàâíåíèé ìíîãèõ òåë (ôóíêöèè Ãðèíà, óðàâíåíèå Ãàéñíîíà, äèàãðàììû Ôåéíìàíà), êîòîðûå òàê óñïåøíî ðåàëèçóþòñÿ ïðè èçó�èòàíèè. Áîëåå òîãî, èçáûòî÷íîñòü ôèçè÷åñêîé èíôîðìàöèè ïðèâîäèò íå òîëüêî ê îòñóòñòâèþ ìåòîäè÷åñêîé ÿñíîñòè, íî õèìè÷åñêîé îøèáî÷íîñòè ðÿäà ïîëîæåíèé, â êîòîðûõ íåïðåäóáåæäåíûé èñïåäîâàòåëü íå ìîæåò ðàçîáðàòüñÿ ñàìîñòîÿòåëüíî.

Â òî æå âðåìÿ, èñïîëüçóÿ óðàâíåíèå Ôîêêåðà–Ïëàíêà[14], ñòèìóëèðîâàâøåå ðàçâèòèå ìåòîäîâ íåðàâíîâåñíîé õèìè÷åñêîé òåðìîäèíàìèêè, à òàêæå ïðàêòè÷åñêèå ðàñ÷åòû, íàïðèìåð, ïàðàìåòðîâ ýëåêòðè÷åñêîé äóãè ïåðåìåííîãî òîêà[15], ìîæíî óêàçàòü ìåòîäè÷åñêèé ïóòü ê ïîíèìàíèþ öåïíûõ ôèçèêî-õèìè÷åñêèõ ïðîöåññîâ, à â ðàìêàõ èíôîðìàöèîííîòîïîëîãè÷åñêîé òåîðèè äàòü ïðîñòîé è èñ÷åðïûâàþùèé ìåòîä êëàññèôè-

[13] .À.È.Ðàé÷åíêî. Ìàòåìàòè÷åñêàÿ òåîðèÿ äèôôóçèè â ïðèëîæåíèÿõ. Êèåâ: Íàóêîâà Äóìêà,1981.

[14] .À.Í.Êîëìàãîðîâ. Òåîðèÿ âåðîÿòíîñòåé è ìàòåìàòè÷åñêàÿ ñòàòèñòèêà. Ì.: Íàóêà,1986.

[15] .Ñ.À.Êóòîëèí,Ã. Ì. Ïèñè÷åíêî.Óðàâíåíèå Ôîêêåðà-Ïëàíêà è êëàññèôèêàöèÿ ôèçèêî-õèìè÷åñêèõ ïðîöåññîâ. Íîâîñèáèðñê:ÕÈÊ ÓÍÇ,1996.

êàöèè öåïíûõ ïðîöåññîâ, èõ ëèìèòèðóþùèõ ñòàäèé, ïðîèçâîäÿ íåîáõîäèìûå ôóíêöèîíàëüíûå ïîñòðîåíèÿ ïî óðàâíåíèþ Ôîêêåðà–Ïëàíêà.

Ðàññìàòðèâàÿ öåïíûå ôèçèêî-õèìè÷åñêèå ïðîöåññû êàê ôîðìû áóîóíîâñêîãî äâèæåíèÿ ñ ôóíêöèåé ðàñïðåäåëåíèÿ P ëþáûõ ÷àñòèö ñîðòîâ i, j, îáùåå ÷èñëî êîòîðûõ w, çàïèøåì óðàâíåíèå Ôîêêåðà–Ïëàíêà äëÿ êîîðäèíàò j_i, j_j è âðåìåíè t â ñîîòâåòñòâèè ñ ðàáîòàìè À.Í.Êîëìîãîðîâà:

$$\frac{\partial P_{ik}}{\partial t} = TP_i + \sum A_{ik}\frac{\partial P_{ik}}{\partial j_i} + \sum_i \sum_j B^{ik}(y)\frac{\partial^2 P_{ik}}{\partial j_i d j_j} \quad (11.7),$$

ãäå T – èíâàðèàíò. Èç óðàâíåíèÿ 11.7 î÷åâèäíî, ÷òî óðàâíåíèÿ Ôèêêà ÿâëÿþòñÿ ÷àñòíûì ñëó÷àåì óðàâíåíèÿ Ôîêêåðà-Ïëàíêà, âêëþ÷àÿ íà òîëüêî äèôôåðåíöèðîâàíèå ñ ó÷åòîì ÿâëåíèé äèôôóçèè ÷àñòèö, íî è ó÷èòûâàÿ êèíåòèêó èõ õèì è÷åñêîãî âçàèìîäåéñòâèÿ(ïåðâàÿ ïðîèçâîäíàÿ îò âåëè÷èíû Ð).

35.Óðàâíåíèå Ôîêêåðà-Ïëàíêà è öåïíûå ïðîöåññû.

Ïðîô.Ñ.Ñ.Âàñèëüåâû (1904-1999) áûë ðàçâèò îáîáùåííûé ïîäõîä ê ïîíèìàíèþ öåïíûõ ïðîöåññîâ.[16]

Êèíåòè÷åñêèé àíàëèç öåïíûõ ðåàêöèé äëÿ êîíöåíòðàöèè n_i, n_j ëþáûõ ÷àñòèö ñîðòîâ i, j, îáùåå ÷èñëî êîòîðûõ ðàâíî w, äëÿ ëþáîãî ÷èñëà ñîðòîâ ÷àñòèö çàïèñûâàåòñÿ â ôîðìå óðàâíåíèÿ:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = U_i + \sum_j a_{ij} n_j + D_i \Delta n_i \quad (11.8),$$

ãäå a_{ij} – êîýôôèöèåíò, âûðàæàþùèé îáîáùåííóþ êîíñòàíòó ñêîðîñòè ðåàãèðîâàíèÿ ÷àñòèöû ñîðòà j, â ðåçóëüòàòå ÷åãî ïîÿâëÿåòñÿ ñîðò i; U_i – ñêîðîñòü ïðîöåññîâ, ïðèâîäÿùèõ ê ïîÿâëåíèþ ÷àñòèö ñîðòà i, êîòîðûå íå ñâÿçàíû ñ ðåàãèðîâàíèåì ÷àñòèö ñîðòà j; D_i – ôèçè÷åñêèé êîýôôèöèåíò äèôôóçèè ÷àñòèö ñîðòà i; Δ – çíàê îïåðàòîðà Ëàïëàñà.

Ñðàâíèâàÿ (11.7) è (11.8), óáåæäàåìñÿ, ÷òî óðàâíåíèå Ôîêêåðà–Ïëàíêà ïðåäñòàâëÿåò ñîáîé áîëåå îáùóþ çàïèñü óðàâíåíèÿ (11.7) â êàòåãîðèÿõ ôóíêöèé ðàñïðåäåëåíèÿ ÷àñòèö Ð äëÿ ñîðòîâ i è j.

Ìåõàíèçìû ïëàçìîõèìè÷åñêîãî ñèíòåçà íèòðèäîâ, îêñèäîâ è èõ òâåðäûõ ðàñòâîðîâ ïåðåõîäíûõ ìåòàëëîâ, ñèíòåç íèòðèäà ìåäè êâê ìàòåðèàëà, îáëàäàþùåãî íèçêîé òåðìîñòîéêîñòüþ, íî òåì íå ìåíåå ñèíòåçèðóåìîãî ìåòîãîì ýëåêòðîýðîçèîííîãî äèñïåðãèðîâàíèÿ ìåòàëëîâ, îæíî ðàññìàòðèâàòü ñ ïîçèöèé ðàçîáðàííûõ ïðåäñòàâëåíèé êèíåòèêè öåïíûõ

[16] .Ñ.Ñ.Âàñèëüåâ.Æ.ôèç.õèìèè,26,1027,1198,1952; 38,2214,1964.

ôèçèêî-õèìè÷åñêèõ ïðîöåññîâ ñëåäóþùèì îáðàçîì, ïîëàãàÿ (I) è (II) áðóòòî-õèìè÷åñêèìè ðåàêöèÿìè ñèíòåçà, íàïðèìåð, íèòðèäà òèòàíà è ìåäè:

$$2\,Ti + N_2 \leftrightarrow 2\,TiN \qquad (I)$$

$$6\,Cu + N_2 \leftrightarrow 2\,Cu_3N \qquad (II)$$

Òîãäà ýëåìåíòàðíûì è ñòàäèÿìè ïðîñòûõ ìåõàíèçìîâ ñèíòåçà íèòðèäîâ òèòàíà è ìåäè ìîãóò áûòü òîëüêî ñõåìû, ñîîòâåòñòâåííî, (IA) è (IIB)

$$\left.\begin{aligned}
&S_1: Ti - \bar{e} \leftrightarrow Ti^+\\
&S_2: Ti + N \leftrightarrow TiN\\
&S_3: Ti^+ + \bar{e} + N_2 \leftrightarrow TiN + N\\
&S_4: Ti + Ti^+ + \bar{e} + N_2 \leftrightarrow 2TiN\\
&S_5: 2TiN \leftrightarrow 2Ti^+ + 2\bar{e} + N_2\\
&S_6: TiN \leftrightarrow Ti^+ + \bar{e} + N
\end{aligned}\right\} \qquad (IA)$$

$$\left.\begin{aligned}
&S_1: Cu - \bar{e} \leftrightarrow Cu^+\\
&S_2: 3Cu + N \leftrightarrow Cu_3N\\
&S_3: 3Cu^+ + 3\bar{e} + N_2 \leftrightarrow Cu_3N + N\\
&S_4: 5Cu + Cu^+ + \bar{e} + N_2 \leftrightarrow 2Cu_3N\\
&S_5: 2Cu_3N \leftrightarrow 2Cu^+ + 2\bar{e} + 4Cu + N_2\\
&S_6: Cu_3N \leftrightarrow 3Cu^+ + 3\bar{e} + N
\end{aligned}\right\} \qquad (IIB)$$

Èìåííî ýòîò ïðîöåñ ìåõàíèçì è îáåñïå÷èâàåò, âèäèìî, óñëîâèÿ, ïðè êîòîðûõ â óñëîâèÿõ ýëåêòðîýðîçèîííîãî äèñïåðãèðîâàíèÿ ìåòàëëîâ óäàåòñÿ ïîëó÷àòü íå òîëüêî òóãîïëàâêèå, íî ìåòàëëû, îáëàäàþùèå âûñî-êîé òåðìîñòîéêîñòüþ, ê êîðîðûì è òóíîñèòñÿ íèòðèä ìåäè ñîñòàâà *Cu₃N*. Ýòî îçíà÷àåò, ÷òî ëèìèòèðóþùàÿ ñòàäèÿ ïðîñòîãî ìåõàíèçìà $S_2 + S_4 + S_6$ ñââèíóòà ôàêòè÷åñêè â îáëàñòü ïîëó÷åíèÿ öåëåâîãî ïðîäóêòà, à ïðîöåññû àòîì-àòîìíîãî (S_2), ýëåêòðîí-èîííîãî (S_4) âçàèìîäåéñòâèÿ

ìåæäó ÷àñòèöàìè â ïëàçìå äóãè â çíà÷èòåëüíîé ñòåïåíè ëèìèòèðóþò ïðîöåññ ïîëó÷åíèÿ íèòðèäà ïî ñðàâíåíèþ ñ ïðîöåññîì äèññîöèàöèè (S_6) ýòîãî ìàòåðèàëà. Â ñâÿçè ñ ýòèì ìîæíî ïîëàãàòü, ÷òî ñîñòîÿíèå ãàçîâîé ñèñòåìû â óñëîâèÿõ ýëåêòðîäóãîâîãî ðàçðÿäà â ïðîöåññå ïîëó÷åíèÿ íèòðèäîâ ìåòîäîì ýëåêòðîýððîçèîííîãî äèñïåðãèðîâàíèÿ ìîæåò ñóùåñòâåííûì îáðàçîì èçìåíÿòü òîëüêî âèä êèíåòè÷åñêîãî óðàâíåíèÿ , íî íå ìåíÿåòñÿ ëèìèòèðóþùàÿ ñòàäèÿ â óñëîâèÿõ çàäàííîãî ñîñòîÿíèÿ ãàçîâîé ñèñòåìû.

36.Óðàâíåíèå Ôîêêåðà-Ïëàíêà è ãåòåðîãåííûé êàòàëèç.

Ïî ñóùåñòâó óðàâíåíèå Ôîêêåðà–Ïëàíêà (11.7) îïèñûâàåò òàêîé âåðîÿòíûé ïðîöåññ, êîòîðûé íàçûâàåòñÿ â ìàòåìàòèêå ìàðêîâñêèì ïðîöåññîì â íåïðåðûâíîì âðåìåíè è îïèñûâàåò ÿâëåíèå äèôôóçèè (ððåòèé ÷ëåí óðàâíåíèÿ). Êèíåòèêå õèì÷åñêîãî âçàèìîäåéñòâèÿ ÷àñòèö - âòîðîé ÷ëåí â óðàâíåíèè (11.7) – ñîîòâåòñòâóåò ìàðêîâñêèé ïðîöåññ â äèñêðåòíîì âðåìåíè, ðåøåíèåì êîòîðîãî äëÿ óðàâíåíèÿ âèäà (11.9) ÿâëÿåòñÿ ðàñïðåäåëåíèå Ïóàññîíà (11.10), ëåæàùåå â ïñíîâå òåîðèè àêòèâíûõ àíñàìáëåé Í.È.Êîâçåâà â âåòåðîâåíîì êàòàëèçå.

$$\frac{dP_{ik}(y)}{dt} = \sum A_{ik} P_{ik}(y) \quad (11.9)$$

$$P(y) = \frac{1}{n!}\left[\frac{A}{B}\right]^{n} e^{-A/B} \quad (11.10)$$

Ïðè ýòîì îáëàñòü l ðàñïðåäåëåíèÿ àêòèâíûõ ÷àñòèö ïîëó÷àåò ñòðîãîì ìàòåìàòè÷åñêîå òîëêîâàíèå, êàê ýòî ñëåäóåò èç óðàâíåíèé Ôîêêåðà–Ïëàíêà è ðåøåíèÿ ô.11.7, ò.å. l = ($V_{Â}$), åñëè ïîëàãàòü:

A_i, i+I=A; A_i+I, i=B

A_{ij}=–A–(i–I)B,

A_{ij}=0

È â óñëîâèÿõ, íàïðèìåð, öèëèíäðè÷åñêîé ðàçðÿäíîé òðóáêè ïëàçìîõèì÷åñêèõ ðåàêòîðîâ öåíòðû çàðîæäåíèÿ âîçáóæäåííûõ ÷àñòèö îêàçûâàþòñÿ ðàñïðåäåëåíû ñîãëàñíî ôóíêöèÿì (11.9), íî â äàííîì ñëó÷àå ýòîò ðåçóëüòàò ÿâëÿåòñÿ ðåøåíèåì óðàâíåíèÿ Ôîêêåðà–Ïëàíêà ïðèìåíèòåëüíî ê îïèñàíèþ öåïíûõ ôèçèêî-õèì÷åñêèõ ïðîöåññîâ.

Ëåêöèÿ ¹ 12

Òåðìîäèíàìèêà íåðàâíîâåñíûõ ïðîöåññîâ

Ïëàí:

37.Ôåíîìåíîëîãè÷åñêèå ñîîòíîøåíèÿ Îíçàãåðà.
38.Àâòîâîëíîâûå ïðîöåññû.

37.Ôåíîìåíîëîãè÷åñêèå ñîîòíîøåíèÿ Îíçàãåðà.

Ôèçèêî-õèìè÷åñêèå ñèñòåìû, îáìåíèâàþùèåñÿ ñ îêðóæàþùåé ñðåäîé è ýíåðãèåé, è ìàññîé, ÿâëÿþòñÿ îòêðûòûìè. Ãëàâà â òàêèõ ñèñòåìàõ ðàâíîâåñíèå ìåæäó ÷àñòÿìè ðåàêöèè îñóùåñòâóåò, òî ïîÿâëÿþòñÿ "ñêîðîñòè" ýíòðîïèè, ò.å. èçìåíåíèå ýíòðîïèè ñèñòåìû çàâèñèò îò âðåìåíè. Ïî ñóùåñòâó òîæå ñàìîå îòíîñèòñÿ è ê ñêîðîñòÿì õèìè÷åñêèõ ðåàêöèé, èçìåíåíèå êîòîðûõ âî âðåìåíè õàðàêòåðèçóåòñÿ óñêîðåíèåì ïðîöåññà îò îïðåäåëåííîãó çàêîíó. Â ïðèíöèïå òàêèå ñèñòåìû íå ÿâëÿþòñÿ ðàâíîâåñíûìè çà èñêëþ÷åíèåì ñëó÷àÿ, êîãäà ñîñòîÿíèå òàêèõ ñèñòåì îòëè÷àåòñÿ îò ñîñòîÿíèÿ ðàâíîâåñíûõ íà âåëè÷èíó áåñêîíå÷íî ìàëóþ. Òîãäà òàêèå ïðîöåññû ìîæíî íàçâàòü *ïñåâäîðàâíîâåñíûì è*.

Â ñóùíîñòè íåðàâíîâåñíûå ïðîöåññû ïðîòåêàþò íå òîëüêî â áèîëîãè÷åñêèõ ñòðóêòóðàõ, îíè õàðàêòåðíû äëÿ ïðîöåññîâ ðîñòà êðèñòàëëîâ, òåðìîäèôóçèè è òåðìîäèôóçèè ñ îäíîâðåìåííé òåïëîïðîâîäíîñòüþ, âÿçêîìó òå÷åíèþ âåùåñòâà â ìàãíèòíîì ïîëå, â ýëåêòðîôîðåçå, ñäâèãåíòàöèîííûõ ÿâëåíèÿõ, ýëåêòðîêèíåòè÷åñêèõ ýôôåêòàõ, îñìîòè÷åêîé ïðîíèöàåìîñòè ìåìáðàí è äð. ôèçèêî-õèìè÷åñêèõ ÿâëåíèÿõ.

Èçó÷àÿ òàêèå ÿâëåíèÿ â ðàñòâîðàõ, â òî ì ÷èñëå ñèëüíûõ ýëåêòðîëèòîâ è êîëëîèäàõ, *Ëàðñ Î íçàãåð*(1903-1976; ëàóðåàò Íîáåëåâñêîé ïðåìèè 1968ã) ñâåë ÿâëåíèÿ îáìåíà ìàññîé è ýíåðãèåé â íåðàâíîâåñíûõ ñèñòåìàõ (Ψ) ê óðàâíåíèÿì, ïîëó÷èâøèì íàçâàíèå óðàâíåíèé Îíçàãåðà, à ñîîòíîøåíèå êîýôôèöèåíòîâ, âõîäÿùèõ â ýòî óðàâíåíèå âèäà (12.1),- "ñîîòíîøåíèÿ âçàèìíîñòè Îíçàãåðà" (12.2). Ïî ñóùåñòâó òàêèå ñèñòåìû îêàçûâàèèñü äèññèïàòèâíûìè, ò.å. õàðàêòåðèçîâàëè ðàññåÿíèå ïîòîêà ýíòðîïèè â íåðàâíîâåñíîé ñèñòåìå. Îò÷åãî óêàçàííîå íàïðàâëåíèå ïîëó÷èë íàçâàíèå òåðìîäèíàìèêè íåðàâíîâåñíûõ, äèññèïàòèâíûõ ïðîöåññîâ, òåðìîäèíàìèêè ñðåä ñ ïàìÿòüþ, òåðìîäèíàìè÷åñêîé òåîðèè ñòðóêòóðû, ñàìîïîðîçâîëüíûé ðîñò êîòîðîé áûë íàçâàí ñàìîîðãàíèçàöèåé, à âîç-

íèêíîâåíèå èåðàðõèè àíàëîãèé èëè ïðîñòîãî ïîäîíáèÿ â òàêîãî ôîäà ïðîöåññàõ ñàìîîðãàíèçàöèè áûëèî íàçâàíî ñèíýðãåòèêîé[17].

$$\Psi_i = \sum_{i,k} L_{ik} F_k \quad (12.1),$$

$$L_{ik} = L_{ki} \qquad (12.2),$$

ãäå i-÷èñëî ñ÷åòíûõ ôóíêöèé äèññèïàöèè, à k- ÷èñëî ñ÷åòíûõ ôóíêöèé ïîòîêâ, íàïðèìåð, ñêîðîñòåé õèì÷åñêèõ ïðîöåññîâ.Êîýôôèöèåíòû Îíçàãåðà, òàêèì îáðàçîì, îêàçûâàþòñÿ ïðèìåðîì "ñëè", íàïðèìåð, èçìåíåíèÿ òåïëà ñ òåì ïåðàòóðîé.

Ñîâåðøåííî î÷åâèäíî, ÷òî ðåçóëüòèðóþùàÿ ôóíêöèÿ Ψ çàâèñèò îò "ñëè" è "ïîòîêâ" ôëþêòóèðóþùåé ôèçèêî-õèì÷åñêîé ñèñòåìû. Òàêèì îáðàçîì, èçìåíåíèå ñàìîé ôóíêöèè Ψ çàâèñèò îò âåëè÷èíû ýíòðîïèè âíóòðè ñèñòåìû çà ñ÷åò õèì÷åñêîé ðåàêöèè è îò èçìåíåíèÿ ýíòðîïèè â îòêðûòîé ñèñòåìå, â ðåçóëüòàòå ÷åãî òàêèå ñîñòîÿíèÿ ñóììèðóþòñÿ. Êàê ñëåäóåò èç ñàìîãî îïðåäåëåíèÿ (12.1-2), êîýôôèöèåíòû Îíçàãåðà ÿâëÿþòñÿ ñèììåòðè÷íûìè òòíñèòåëüíî ñãîåãî ïðîáðàçîâàíèÿ, è ïîòîìó òàêäÿ òåðìîäèíàìèêà íàçûâàåòñÿ òåðìîäèíàìèêîé ëèíåéíîé îáëàñòè íåðàâíîâåñíûõ ïðîöåññîâ.

Èñïîëüçóÿ óðàâíåíèÿ Ôîêêåðà-Ïëàíêà, ðåøåíèå êîòîðîãî îáîçíà÷èì êàê P, ò.å. âåääÿ â îïèñàíèå õèì÷åñêèõ ðåàêöèé äèôóçèþ, è õèì÷åñêîå ñðîäñòâî δQ, èìåì ðåçóëüòèðóþùóþ ôóíêöèþ Ψ (12.3):

$$\Psi_i = -\frac{dQ_i \cdot P_i}{T_i} \quad (12.3)$$

Àíàëîãè÷íûì îáðàçîì ìîãóò áûòü ïîëó÷åíû è äðóãèå ñîîòíîøåíèÿ â äèññèïàòèâíûõ ñèñòåìàõ, ääå îäíîâðåìåííî ó÷èòûâàþòñÿ ïðîöåññû õèì÷åñêîãî âçàèìîäåéñòâèÿ, äèôôóçèè, ìàññîïåðåíîñà ïðè àíëè÷èè âíåøíèõ äâèæóùèõ ñèë âî ôëþêòóàöèîííî - äèññèïàòèâíîé ñèñòåìå.

38.Àâòîâîëíîâûå ïðîöåññû.

Ôîðìàëüíî êîëåáàòåëüíûå ïðîöåññû â ðåàêöèÿõ âçðûâ÷àòûõ âåùåñòâ, äåòîíàöèîííûõ âîëíàõ, ïðîöåññàõ ãîðåíèÿ áûëè íàáëþäàåìû óæå â 30-õ ãîäàõ. Ïîäîáíîãî ðîäà ïðîöåññû áûëè îòíåñåíû À.Í.Êîëìîãîðîâûì è ïðîöåññàì â 1937ã., êîòîðûå êàê ðàç è îïèñûâàþòñÿ óðàâíåíèÿìè Ôîêêåðà-Ïëàíêà. ×èñòî êîëåáàòåëüíûå õèì÷åñêèå ðåàêöèè áûëè îáíàðóæåíû â 1951ã.Á.Ï.Áåëîóñîâûì ïðè ñëèâàíèè, íàïðèìåð, ìàëîíîâîé êèñëîòû, áðîìàòà êàëèÿ, ñóëüôàòà ÷åòûðåõâàëåíòíîãî öåðèÿ è ñåðíîé êèñëîòû. À.Ì.Æàáîòèíñêèé àêòèâíî ïðèíÿëñÿ çà òåîðåòè÷åñêîå îáñóæäåíèå òàêî-

[17] Ñ.äåÃðîîò, Ï.Ìàçóð.Íåðàâíîâåñíàÿ òåðìîäèíàìèêà.Ì.:Ìèð,1964; Ï.Ãëåíñäîðô, È.Ïðèãîæèí.Òåðìîäèíàìè÷åñêàÿ òåîðèÿ ñòðóêòóðû, óñòîé÷èâîñòè è ôëþêòóàöèé.Ì.:Ìèð,1973; Ã.Íèêîëèñ,È.Ïðèãîæèí.Ñàìîîðãàíèçàöèÿ â íåðàâíîâåñíûõ ñèñòåìàõ.Ì:Ìèð,1979; Ó.À.Äýé. Òåðìîäèíàìèêà ïðîñòûõ ñðåä ñ ïàìÿòüþ.Ì.:Ìèð,1974;Ã.Õàêåí.Ñèíýðãåòèêà,Ì.:Ìèð,1980.

ãî òèïà ðåàêöèé, êîòîðûå ïîëó÷èëè íàçâàíèå ðåàêöèè Áåëîóñîâà-Æàáîòèíñêîãî (ñîêðàùåííî ÁÆ)[18].

Òàêîé àâòîâîëíîâîé ïðîöåññ(ÀÂÏ) ïî ñóùåñòâó(ðèñ.12.1) îïèñûâàåòñÿ

Ðèñ.12.1.Ôîðìèðîâàíèå ÀÂÏ â ðåàêöèè ÁÆ. Èíòåðâàëû ìåæäó êàäðàìè 4ìèí.

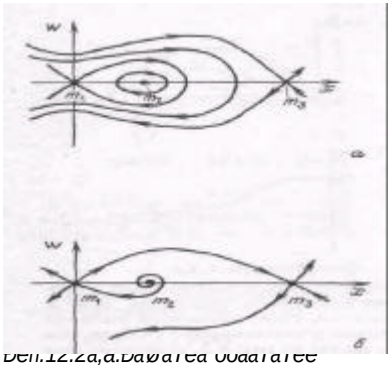
÷àñòíûì ñëó÷àåì óðàâíåíèé Ôîêêåðà-Ïëàíêà, êîòîðûå ðàññìàòðèâàþòñÿ êàê ñèñòåìà óðàâíåíèé (12.4-12.6) â ïëîñêîñòè èçìåíåíèé êîëåáàíèé öåíòðà ðåàêöèè, êàê ñâîåãî ðîäà "ðåâåðáåðàòîðà".

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + F(x) \quad (12.4)$$

$$h = r - Vt \qquad (12.5)$$

$$W \cdot \frac{dW}{dx} + VW - F(x) = 0 \quad (12.6)$$

Òàêîãî ðîäà àâòîâîëíîâûå õèìè÷åñêèå ïðîöåññû â íàñòîÿùåå âðåìÿ



Ðèñ.12.2а,б.Ðàçâèòèå öåïíîé
12.4-12.6 äëÿ ñëó÷àÿ òðåõ öåíòðîâ m.

øèðîêî èññëåäóþòñÿ óêàçàííûìè êèíåòè÷åñêèìè ïðèìåðàìè àíàëèçà óðàâíåíèé, ÿâëÿþùèõñÿ ÷àñòíûì ñëó-÷àåì óðàâíåíèé Ôîêêåðà-Ïëàíêà ïðè ðàçëè÷íûõ âðàíè÷íûõ óñëîâèÿõ. Â çàâèñèìîñòè îò ïîñòàâëåííûõ óñëîâèé óäàåòñÿ ïîëó÷àòü óäîâëåòâîðèòåëüíûå îáúÿñíåíèÿ ñòîëü ñëîæíûõ ÿâëåíèé, êîòîðûå, êàê ïîêàçûâàåò ýêñïåðè-ìåíò, èìåþò ìåñòî â áèîõèìè÷åñêèõ ïðîöåññàõ.

---

[18] Í.Í.Áîãîëþáîâ.Ïðîáëåìû äèíàìè÷åñêîé òåîðèè â ñòàòèñòè÷åñêîé ôèçè-êå. Ì.:Ãîñòåõèçäàò,1946;Á.Í.Áåëîóñîâ.Â ñá.:Àâòîâîëíîâûå ïðîöåññû â ñèñòåìàõ ñ äèôôóçèåé.Ãîðüêèé:ÈÏÔ ÀÍÑÑÐ,1981; À.Ì.Æàáîòèíñêèé.Êîíöåíòðàöèîííûå àâòîêîëåáàíèÿ. Ì.:Íàóêà,1974;Ã.À.Âàñèëüåâ,Þ.Ì.Ðîìàíîâñêèé, Ã.Ã. ßõíî, Àâòî-âîëíîâûå ïðîöåññû. Ì.:Íàóêà,1987.

Ëåêöèÿ ¹ 13

Ýëåìåíòû ýëåêòðîõèìèè

Ïëàí:

39.Äèññîöèàöèÿ ýëåêòðîëèòîâ.
40.Ýëåêòðîïðîâîäíîñòü ðàñòâîðîâ ýëåêòðîëèòîâ.
41.Ýëåìåíòû òåîðèè ñèëüíûõ ýëåêòðîëèòîâ.
42.Àêòèâíîñòü ñèëüíûõ ýëåêòðîëèòîâ.

39.Äèññîöèàöèÿ ýëåêòðîëèòîâ.

Îòêðûòèå Ñâàíòå Àððåíèóñîì ýëåêòðîïðîâîäíîñòè ðàñòâîðîâ è èññëåäîâàíèå Âàíò-Ãîôôîì îòêëîíåíèé îñìîòèø-åñêîãî çàêîíà è çàêîíîâ Ðàóëÿ äëÿ ðàñòâîðîâ ýëåêòðîëèòîâ ïîçâîëèëè îïðåäåëèòüñÿ ñ îñîáåííîñòÿìè äèññîöèàöèè ýëåêòðîëèòîâ.

Ðàñòâîðû ýëåêòðîëèòîâ, èçìåíåíèå âíóòðåííåé ýíåðãèè êîòîðûõ ïî èçìåíåíèþ îáúåìà ðàñòâîðà ðàâíî èëè áëèçêî ê íóëþ, áûëè íàçâàíû ðàñòâîðàìè *ñëàáûõ ýëåêòðîëèòîâ*. Äëÿ òàêèõ ýëåêòðîëèòîâ, ïî îïðåäåëåíèþ Àððåíèóñà, âåëè÷èíà ýëåêòðîëèòè÷åñêîé äèññîöèàöèè äîñòàòî÷íî ìàëà, ò.å. ÷èñëî ÷àñòèö ñîëè, ðàñïàâøèõñÿ íà èîíû, îòíåñåííîå ê îáùåìó ÷èñëó ÷àñòèö ñîëè â ðàñòâîðå íåâåëèêî. È â ýòîì ñìûñëå ñëåäóåò ñ÷èòàòü, ÷òî ñòåïåíü ýëåêòðîëèòè÷åñêîé äèññîöèàöèè ìíîãî ìåíüøå åäèíèöû, à â ðàñòâîðå, ýëåêòðîëèòà ïîìèìî èîíîâ ñîëè ñóùåñòâóþò íåïðîäèññîöèèðîâàííûå ìîëåêóëû ñîëè.

Èìåííî ïîýòîìó Âàíò-Ãîôô ââîäèò äëÿ îïèñàíèÿ òàêèõ ñîëåé èçîòîíè÷åñêèé êîýôôèöèåíò: i=1+α(k-1), ãäå α- ñòåïåíü ýëåêòðîëèòè÷åñêîé äèññîöèàöèè, k - ÷èñëî èîíîâ ñîëè â ðàñòâîðå. Òàêèì îáðàçîì, îñìîòè÷åñêèé çàêîí è çàêîíû Ðàóëÿ äëÿ ðàçáàâëåííûõ ðàñòâîðîâ îêàçûâàèëñü èíâàðèàíòíûìè çàêîíàì ñëàáûõ ýëåêòðîëèòîâ è îòëè÷àëèñü îò íèõ íà âåëè÷èíó èçîòîíè÷åñêîãî êîýôôèöèåíòà i!

Èòàê, óðàâíåíèå äèññîöèàöèè ñëàáîãî ýëåêòðîëèòà òèïà KtAn åñòü:

$$KtAn \leftrightarrow Kt^{+} + An^{-}$$

Òîãäà êîíñòàíòà äèññîöèàöèè òàêîãî ðàñòâîðà êàê îòíîøåíèå ïðîèçâåäåíèé êîíöåíòðàöèé èîíîâ (αñ) ñîëè, îòíåñåííîå ê êîíöåíòðàöèè íåïðîäèññîöèèðîâàííûõ ìîëåêóë ñîëè (1-α)·ñ, áóäåò ðàâíà(13.1):

$$K_D = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \quad (13.1)$$

Îòêóäà ïðè âåëè÷èíàõ α<<1 ïîëó÷àåòñÿ èçâåñòíûé çàêîí ðàçáàâëåíèÿ Âèëüãåëüìà Îñòâàëüäà (13.2,13.3):

"Ñòåïåíü ýëåêòðîëèòè÷åñêîé äèññîöèàöèè äëÿ ñëàáûõ ýëåêòðîëèòîâ òåì âûøå, ÷åì áîëüøå ðàçáàâëåíèå ðàñòâîðîâ". Âîçìîæíî, ÷òî ýòî çàêîí è ëåæèò â îñíîâå ñîâðåìåííûõ ïðèíöèïîâ ãîìåîïàòèè!

$$K_D = \boldsymbol{a}^2 \cdot c \quad (13.2)$$

$$\boldsymbol{a} = \sqrt{\frac{K_D}{c}} = \sqrt{K_D \cdot V} \quad (13.3),$$

ãäå V - îáúåì ðàñòâîðà êîíöåíòðàöèè ñ.

40.Ýëåêòðîïðîâîäíîñòü ðàñòâîðîâ ýëåêòðîëèòîâ.

Ýëåêòðîïðîâîäíîñòü — èíñòðóìåíòàëüíûé ìåòîä èññëåäîâàíèÿ ðàñòâîðîâ ýëåêòðîëèòîâ.

Ïîä ýêâèâàëåíòíîé ýëåêòðîïðîâîäíîñòüþ ðàñòâîðà (λ_V) ïîíèìàåòñÿ ýëåêòðîïðîâîäíîñòü 1 ã-ýêâ. ñîëè, ðàñòâîðåííîãî â îäíîì ëèòðå ðàñòâîðà(13.4), à ïîä ýëåêòðîïðîâîäíîñòüþ ðàñòâîðà ïðè áåñêîíå÷íî ìàçáàâëåíèè (λ_∞) ïîíèìàåòñÿ (13.5) ýëåêòðîïðîâîäíîñòü ðàñòâîðà, êîãäà ñòåïåíü ýëåêòðîëèòè÷åñêîé äèññîöèàöèè áëèçêà èëè ðàâíà åäèíèöå, ò.å.$\alpha \to 1$.

$$\boldsymbol{l}_V = \frac{\boldsymbol{c} \cdot 1000}{c} \quad (13.4),$$

ãäå $\boldsymbol{c}$ - ýëåêòðîïðîâîäíîñòü îì$^{-1} \cdot$ ñì$^{-1}$,

ñ - ÷èñëî ã - ýêâ â 1000 ìë.

$$\boldsymbol{l}_V = \boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{l}_\infty \quad (13.5)$$

Ýëåêòðîïðîâîäíîñòü ïðè áåñêîíå÷íî ðàçáàâëåíèè îïðåäåëÿåòñÿ êàê ñóììà *ïîäâèæíîñòåé èîíîâ*(l_{Kt} , l_{An}) ýëåêòðîëèòà â åäèíèöàõ ñì^2/â· ñåê, à èõ îòíîñèòåëüíûå áåçðàçìåðíûå âåëè÷èíû áûëè íàçâàíû È.Â. Ãèòòîðôîì (1824-1914) *÷èñëàìè ïåðåíîñà* (t_{Kt},t_{An}), âû÷èñëÿåìûìè îî ôîðìóëàì (13.6-13.7):

$$\boldsymbol{l}_\infty = l_{Kt} + l_{An} \quad (13.6)$$

$$t_+ = \frac{l_{Kt}}{l_{Kt} + l_{An}}; t_- = \frac{l_{An}}{l_{Kt} + l_{An}} \quad (13.7)$$

Ñóììà ÷èñåë ïåðåíîñà âñåãäà ðàâíà åäèíèöå.

Êîãäà ìåòîä èíäèêàòîðîâ ïî òåì èëè èíûì ïðè÷èíàì íåóäîáåí, òî ïðèìåíÿþò ìåòîä èçìåðåíèÿ ýëåêòðîïðîâîäíîñòè ïðè òèòðîâàíèè ñèëüíîé êèñëîòû ùåëî÷ü è ñëàáîé êèñëîòû ùåëî÷ü, òèòðóÿ äî ïèêîâîãî ñêà÷êà ýëåêòðîïðîâîäíîñòè. Âîçìîæíî òàêæå òèòðîâàíèå ñìåñè ñèëüíîé è ñëàáîé êèñëîòû ùåëî÷ü. Â ýòîì ñëó÷àå êðèâàÿ èçìåíåíèÿ ýëåêòðîïðîâîäíîñòè èìåòò ñòóïåí÷àòûé õàðàêòåð: ñíà÷àëà òèòðóåòñÿ ñèëüíàÿ êèñëîòà, çàòåì ñëàáàÿ äî òî÷êè ïèêîâîé ýêâèâàëåíòíîñòè.

41.Ýëåìåíòû òåîðèè ñèëüíûõ ýëåêòðîëèòîâ.

Ñèëüíûå ýëåêòðîëèòû äèññîöèèðîâàíû ïîëíîñòüþ. Ìåæäó èîíàìè äåéñòâóþò ñèëû ýëåêòðîñòàòè÷åñêîãî ïðèòÿæåíèÿ, îáðàòíî ïðîïðîðöèîíàëüíûå êâàäðàòó ðàññòîÿíèÿ, ÷òî ïðèâîäèò ê îáðàçîâàíèþ èîííîé àòìîñôåðû âîêðóã öåíòðàëüíûõ èîíîâ ïðîòèâîïîëîæíîãî çíàêà.

Â ýòîì ñëó÷àå äëÿ ñèëüíûõ ýëåêòðîëèòîâ îòíîøåíèå ýêâèâàëåíòíîé ýëåêòðîïðîâîäíîñòè ê ýëåêòðîïðîâîäíîñòè ïðè áåñêîíå÷íî ðàçáàâëåíèè åñòü êîýôôèöèåíò ýëåêòðîïðîâîäíîñòè f_ε (13.8), âåëè÷èíà êîòîðîãî çàâèñèò â òîì ÷èñëå è îò ñóì ìû ïîäâèæíîñòåé èîíîâ, à çíà÷åíèÿ ýêâèâàëåíòíîé ýëåêòðîïðîâîäíîñòè òàêèõ ðàñòâîðîâ ñèëüíûõ ýëåêòðîëèòîâ, óâû!, ïîäñ÷èòûâàþòñÿ â ðàçíîé íáëàñòè êîíöåíòðàöèé ðàñòâîðîâ ïî óðàâíåíèÿì, êîòîðûå ëèøü ïðèáëèçèòåëüíî îòðàæàþò ýêñïåðèìåíòàëüíûå âåëè÷èíû:

$$\frac{l_i}{l_\infty} = f_e \quad (13.8)$$

$$l_V = l_\infty - A\sqrt{c}$$ - óðàâíåíèå Êîëüðàóøà, A - const.

$$l_V = l_\infty - (a \cdot l_\infty + b)\sqrt{c}$$ - óðàâíåíèå Î íçàãåðà,

$$l_V = l_\infty - \left[\frac{29.15(z^+ + z^-)}{h(eT)^{1/2}} + \frac{9.9 \cdot 10^5}{(eT)^{3/2}} - l_\infty w\right] \cdot \sqrt{c(z^+ + z^-)}$$

Ïîñëåäíåå óðàâíåíèå ñîãëàñíî Î íçàãåðó ïîçâîëÿåò ïðîèçâîäèòü ðàñ÷åòû, çíàÿ η- âÿçêîñòü ðàñòâîðà;ε—äèýëåêòðè÷åñêóþ ïîñòîÿííóþ; $z^{\pm}$—âàëåíòíîñòè èîíîâ;ñ-êîíöåíòðàöèþ ýëåêòðîëèòà â ã-ýêâ./ë. Âåëè÷èíà æå ω ïðåäñòàâëÿåòñÿ ñîîòíîøåíèÿìè (13.9-13.10):

$$w = z^+ \cdot z^- \frac{2q}{1+\sqrt{q}}; q = \frac{z^+ \cdot z^-}{z^+ + z^-} \cdot \frac{l_{Kt} + l_{An}}{z^+ l_{Kt} + z^- l_{An}} \quad (13.9-10).$$

42.Àêòèâíîñòü ñèëüíûõ ýëåêòðîëèòîâ.

Â ðåàëüíûõ ðàñòâîðàõ õèìè÷åñêèé ïîòåíöèàë ñèñòåìû åñòü ñóììà ñòàíäàðòíîãî õèìè÷åñêîãî ïîòåíöèàëà, âçÿòîãî ïðè àêòèâíîñòè ðàñòâîðà, ðàâíîãî åäèíèöå è ñóììû RTlna$_i$ (13.11); òîãäà, ââîäÿ ïîíÿòèå ñðåäíåé àêòèâíîñòè $a_\pm$ è ñðåäíåãî êîýôôèöèåíòà $\gamma_\pm$ àêòèâíîñòè äëÿ ñðåäíåãî çíà÷åíèÿ êîíöåíòðàöèè $ñ_\pm = \sqrt{ñ2} = ñ$,

ïîëó÷àåì: $a_\pm = \gamma_\pm \cdot ñ_\pm$

$$m_i = m_i^0 + RT \ln a_i \quad (13.11)$$

êîýôôèöèåíò àêòèâíîñòè ääë ñèëüíûõ ýëåêòðîëèòîâ:

$$-\lg g_\pm = \frac{z^+ z^- A\sqrt{m}}{1 + a_0 B\sqrt{m}}$$, A, B - êîíñòàíòû; a_0 – ðàçìåð èîíà;

$$m = \frac{\sum_i z_i^2 \cdot m}{2}$$ - èîííàÿ ñèëà ðàñòâîðà, m - ìîëÿëüíîñòü,

z_i - çàðÿäû êàòèîíîâ è àíèîíîâ ñîëè ýëåêòðîëèòà.

Ëåêöèÿ ¹ 14

Ýëåêòðîäâèæóùèå ñèëû. Ýëåêòðîäíûå ïðîöåññû

Ïëàí:

43.Ñêà÷îê ïîòåíöèàëîâ íà ãðàíèöå ôàç.
44.ÝÄÑ è êîíöåíòðàöèîííûå ýëåìåíòû.
45.Çàâèñèìîñòü ÝÄÑ îò òåìïåðàòóðû.
46.Ýëåêòðîäíûå ïðîöåññû.

43.Ñêî÷îê ïîòåíöèàëîâ íà ãðàíèöå ôàç.

Ïðåâðàùåíèÿ õèì÷åñêîé ýíåðãèè â ýëåêòðè÷åñêóþ ïðîèñõîäÿò â ñòî÷íèêàõ ýëåêòðè÷åñêîãî òîêà, à ïðåâðàùåíèÿ ýëåêòðè÷åñêîé ýíåðãèè â õèì÷åñêåå ïðåâðàùåíèÿ âåùåñòâà èìåþò ìåñòî è ïðè ýëåêòðîëèçå.

Âñëåä ïîìåñòèòü ìåòàëëè÷åñêóþ ïëàñòèíó â ðàñòâîð åå æå ñîëè, òî èîíû ìåòàëëà íà÷èíàþò ãèäðàòèðîâàòüñÿ è ïåðåõîäèòü â ðàñòâîð. Êàòèîíû, íàõîäÿùèåñÿ â æèäêîñòè, èìåþò ñòðåìëåíèå äåâèäðàòèðîâàòüñÿ è îñàæäàòüñÿ íà ìåòàëëå â ñâîáîäíîì ñîñòîÿíèè. Â êîíå÷íîì ñ÷åòå ýòè äâà ÿâëåíèÿ, êîíêóðèðóÿ äðóã ñ äðóãîì, ñîõðàíÿþò äèíàìè÷åñêîå ðàâíîâåñèå. Èîíû, ïîñòóïèâøèå â ðàñòâîð è îñåâøèå íà ïîâåðõíîñòè ìåòàëëà, îáðàçóþò *äâîéíîé ýëåêòðè÷åñêèé ñëîé*. Â ðåçóëüòàòå íà ãðàíèöå òàêèõ äâóõ ôàç âîçíèêàåò ïîòåíöèàë. Ïîñêîëüêó ÷àñòü ìåòàëëîâ ñïîñîáíà â ñèëó óáûëè èíîâ ìåòàëëà â ðàñòâîð çàðÿæàòüñÿ îòðèöàòåëüíî(ýëåêòðîäû ïåðâîãî ðîäà), à äóãàÿ ÷àñòü ìåòàëëîâ, íàîáîðîò, çàðÿæàòüñÿ ïîëîæèòåëüíî(ýëåêòðîäû âòîðîãî ðîäà) â ñèëó êîíêóðèðóþùåãî ïðîöåññà, òî ðàçíîñòü ñêà÷êîâ ïîòåíöèàëîâ íà ãðàíèöå äâóõ ôàç ïðèâîäèò ê âîçíèêíîâåíèþ ýëåêòðè÷åñêîãî òîêà âî âíåøíåé öåïè, êàê ðåçóëüòàò äâèæåíèÿ ýëåêòðîíîâ âî âðåìåíè, è íàçûâàåòñÿ "ýëåêòðîäâèæóùåé ñèëîé"—ÝÄÑ ôèçèêî-õèì÷åñêîé ñèñòåìû. Ýòîò òåðìèí ÿâëÿåòñÿ êàëüêîé ñ íåìåöêîãî ÿçûêà "Elektromotorische Kraft". Òàêîãî ðîäà ïðîöåññû ÿâëÿþòñÿ îêèñëèòåëüíî — âîññòàíîâèòåëüíûìè ïðîöåññàìè è ñîïðîâîæäàþòñÿ ôàêòè÷åñêè íåîáðàòèìû ïðåâðàùåíèåì ìåòàëëà â èîí, à èîíà â ìåòàëë. Ïðè ïðåðõîäå çàðÿæåííûõ ÷àñòèö èç îäíîé ôàçû â äóãóþ êðîìå õèì÷åñêîé ðàáîòû ñîâåðøàåòñÿ òàêæå ýëåêòðè÷åñêàÿ ðàáîòà, à ýëåêòðîõèì÷åñêîå ñîñòîÿíèå çàðÿæåííîé ÷àñòèöû âíóòðè ôàçû íàçûâàåòñÿ ýëåêòðîõèì÷åñêèì ïîòåíöèàëîì,êîòîðûé åñòü õèì÷åñêèé ïîòåíöèàë ïëþñ ýëåêòðè÷åñêàÿ ýíåðãèÿ ÷àñòèöû(14.1):

$$\dot{m} = m_i + zFg \quad (14.1),$$

ãäå zFg- ýëåêòðè÷åñêàÿ ýíåðãèÿ ÷àñòèöû. Ïîýòîìó â îêèñëèòåëüíî(O)-âîññòàíîâèòåëüíîé (R) ñðåäå â âûáðàííîé ñòàíäàðòíîé ñðåäå (1àòì;

25^0Ñ) çíà÷åíèå "ñòàíäàðòíîãî" ýëåêòðîäíîãî ïîòåíöèàëà ÷åðåç çíà÷åíèÿ åãî õèìè÷åñêèõ ïîòåíöèàëîâ îêèñëåíèÿ-âîññòàíîâëåíèÿ áóäåò èìåòü âèä(14.2):

$$j^0_{I,II} = \frac{m_o^{I,II} - m_R^{I,II}}{zF} \quad (14.2)$$

Òîãäà ðàçíîñòü ñêà÷êîâ ïîòåíöèàëîâ äâóõ ðàçíîãî ðîäà ýëåêòðîäîâ(I,II) äàñò çíà÷åíèå ÝÄÑ(E):

$$E = j^0_I - j^0_{II} \quad (14.3)$$

Çàâèñèìîñòü æå ýëåêòðîäíîãî ïîòåíöèàëà îò âåëè÷èíû ñòàíäàðòíîãî ýëåêòðîäíîãî ïîòåíöèàëà è àêòèâíîñòåé ðàñòâîðîâ îêèñëèòåëåé è âîññòàíîâèòåëåé âûðàæàåòñÿ ôîðìóëîé Íåðíñòà(14.4):

$$j = j^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_o}{a_R} \quad (14.4)$$

Ðÿä íàïðÿæåíèé ìåòàëëîâ ïî îòíîøåíèþ ê ìîëÿðíûì ðàñòâîðàì ñîëåé çàäàåòñÿ ðÿäîì íàïðÿæåíèé ìåòàëëîâ è ïðè ýòîì ïîëàãàåòñÿ, ÷òî çíà÷åíèå ýëåêòðîäíîãî ñòàíäàðòíîãî ïîòåíöèàëà âîäîðîäà, îòäåëÿþùåãî äóõ îò äóãà ýëåêòðîäû äâóõ ðîäîâ ìåòàëëîâ, åñòü íîëü!

Ï îýòîìó ïðè èçìåðåíèè ñòàíäàðòíîãî ïîòåíöèàëà, íàïðèìåð, öèíêà,

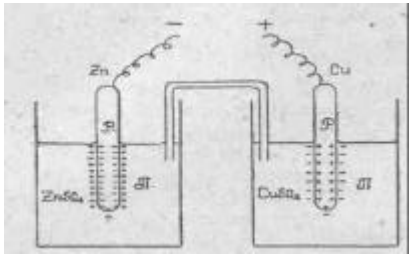
Òàáëèöà 14.1

Ион	E_m	Ион	E_m	Ион	E_m
Li^+	−3·02	Tl^+	−0·33	Cu^{++}	+0·34
K^+	−2·92	Co^{++}	−0·29	Co^{+++}	+0·4
Ba^{++}	−2·8	Ni^{++}	−0·22	Cu^+	+0·52
Na^+	−2·71	Pb^{++}	−0·12	Tl^{+++}	+0·72
Sr^{++}	−2·7	Sn^{++}	−0·10	Hg_2^{++}	+0·79
Ca^{++}	−2·5	Fe^{+++}	−0·04	Ag^+	+0·80
Mg^{++}	−1·55	H^+	+0·00	Pd^{++}	+0·82
Al^{+++}	−1·28	Sn^{++++}	+0·05	Hg^{++}	+0·86
Mn^{++}	−1·0	Sb^{+++}	+0·1	Au^{+++}	+1·3
Zn^{++}	−0·76	Bi^{+++}	+0·2	Au^+	+1·5
Cr^{++}	−0·6	As^{+++}	+0·3		
Fe^{++}	−0·43				
Cd^{++}	−0·40				

èçìåðåíèå åãî âåëè÷èíû ïðîèçâîäÿò ïî îòíîøåíèþ ê âîäîðîäíîìó ýëåêòðîäó:

$$(+)Pt,(H_2)\left|H^+\right|Zn^{+2}\left|Zn(-)\right.$$

Ñòàíäàðòíîå çíà÷åíèå ÝÄÑ äëÿ ýëåìåíòà,íàïðèìåð, Äàíèýëÿ - ßêîáè, ñõåìàòè÷åñêàÿ çàïèñü êîòîðîãî åñòü:



Ðèñ.14.1 Ýëåìåíò Äàíèýëÿ-ßêîáè

$$(-)Zn\left|Zn^{+2}\right|Cu^{+2}\left|Cu(+)\right.,$$

ðàâíî èç ïðåäûäóùåé òàáëèöû :

$$E^0 = +0.76 + 0.34 = 1.1\hat{a}$$

Â êà÷åñòâå íîðìàëüíûõ ýëåìåíòîâ èíîãäà èñïîëüçóþòñÿ ðòóòíî-êàäìèåâûé ýëåìåíò(ýëåìåíò Âåñòîíà), êèñëîðîäíûé, ðëîðíûé, õèíãèäðîííûé ýëåêòðîäû,òåîðèÿ ïîñëåäíåâî èç êîòîðûõ áûëà ðàçðàáîòàíà À.È.Áðîäñêèì(1895-1969).

44.ÝÄÑ è êîíöåíòðàöèîííûå ýëåìåíòû.

Åñëè ýëåêòðîäû ñîñòîÿò èç îäíèõ è òåõ æå ýëåìåíòîâ (íàïðèìåð, Zn,Hg), òî òàêèå õèìè÷åñêèå èñòî÷íèêè òîêà íàçûâàþòñÿ êîíöåíòðàöèîííûìè ýëåìåíòàìè, ïîñêîëüêó ðàçíèöà êîíöåíòðàöèé â ôîðìå àêòèâîñòåé ñîëåé ýòèõ ýëåìåíòîâ ñëóæèò ïî ôîðìóëå Íåðíñòà â íèõ èñòî÷íèêîì ÝÄÑ.

Â êîíöåíòðàöèîííîì ýëåìåíòå èíû äèôôóíäèðóþò èç áîëåå ðåäïêîãî ðàñòâîðà â áîëåå ñëàáûé,äâèãàÿñü ñ îäèíàêîâîé ñðåäíåé ñêîðîñòüþ.

Âî âíåøíåé æå öåïè ýëåêòðîíû ïåðåíîñÿòñÿ ñëåâà íàïðàâî.

Ðàáîòà ïåðåíîñà îäíîãî ãðàì-èîíà, ñîîòâåòñòâåííî ñóëüôàò- èîíà è èîíîâ öèíêà, áóäåò îïðåäåëÿòüñÿ ïî ôîðìóëàì:

$$A_{SO_4^{-2}} = RT\ \ln\frac{a_2}{a_1},$$

$$A_{Zn^{+2}} = -RT\ \ln\frac{a_2}{a_1}.$$

×åðåç ïîëóïðîíèöàåìóþ ìåìáðàíó ïåðåíîñÿòñÿ íå ðàâíûå êîëè÷åñòâà èîíîâ, à êîëè÷åñòâà ïðîïîðöèîíàëüíûå èõ ÷èñëàì ïåðåíîñà:

$$A = RT(t_- + t_+)\ln\frac{a_2}{a_1},$$

ïîäñòàâëÿÿ çíà÷åíèÿ ïîäâèæíîñòåé, ïîëó÷àåì:

$$A = RT\frac{l_+ - l_-}{l_- + l_+}\ln\frac{a_2}{a_1},$$ îòêóäà ïîòåíöèàë Δj

$$\Delta j = \frac{A}{zF} = \frac{RT}{zF}\frac{l_+ - l_-}{l_- + l_+}\ln\frac{a_2}{a_1},$$

ÝÄÑ áóäåò ðàâíà:

$$E = \left(\frac{l_+ - l_-}{l_- + l_+} + 1\right)\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a_1} = \frac{2l_+}{l_- + l_+}\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a_1} \quad (14.5)$$

Êàê ñëåäóåò èç ïðèâåäåííûõ ôîðìóë(14.5), ÝÄÑ êîíöåíòðàöèîííîé öåïè çàâèñèò îò ðàçíîñòè êîíöåíòðàöèé è ïîäâèæíîñòè èîíîâ â öåïè. Äèôôóçèîííûé ïîòåíöèàë ìîæåò áûòü ïîíèæåí èëè óñòðàíåí, åñëè ñîåäèíÿòü ðàñòâîðû ñ ðàçíûìè ñòåïåíÿìè ïîäâèæíîñòè èîíîâ èëè ðàçíûìè êîíöåíòðàöèÿìè ðàñòâîðîâ.

45.Çàâèñèìîñòü ÝÄÑ îò òåìïåðàòóðû.

Èç óðàâíåíèé Ãèááñà-Ãåëüìãîëüöà è ðÿäà ñîîòíîøåíèé (14.6) ñëåäóåò àíàëèòè÷åñêàÿ çàâèñèìîñòü ÝÄÑ îò òåìïåðàòóðû (14.7)

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad (14.6)$$

$$\Delta G = -zFE;\ \Delta H = -\overline{Q_P}$$

$$E = \frac{\overline{Q_P}}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad (14.7)$$

1) $\frac{dE}{dT} = 0$;– íå çàâèñèò îò T

2) $\frac{dE}{dT} > 0$;– ðàñòåò ñ T

3) $\frac{dE}{dT} < 0$;– ïàäàåò ñ T.

ÝËÅÌÅÍÒÀÐÍÛÉ ÊÓÐÑ ÔÈÇÈ×ÅÑÊÎÃÎ ÕÈÌÈÈ

Ïðè âåëè÷èíàõ èçìåíåíèÿ ÝÄÑ ñ òåìïåðàòóðîé ìåíüøå íóëÿ òîëüêî ÷àñòü õèìè÷åñêîé ýíåðãèè ïðåâðàùàåòñÿ â ýëåêòðè÷åñêóþ; ïðè âåëè÷èíàõ èçìåíåíèÿ ÝÄÑ ñ òåìïåðàòóðîé áîëüøå íóëÿ âîçðàñòàíèå ýíòðîïèè ïðè õèìè÷åñêîé ðåàêöèè ïîçâîëÿåò ïðåâðàùàòü òåïëîòó îêðóæàþùåé ñðåäû â ðàáîòó, ò.å. èìåòî ìåñòî ñîîòíîøåíèå:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S}{zF}$$

Åñëè îñóùåñòâëÿòü õèìè÷åñêóþ ðåàêöèþ îêèñëåíèÿ òîïëèâà â ýëåêòðî-÷åñêîì ýëåìåíòå, òî ìîæíî ïîëó÷èòü êïä ìàøèíû òåïëîâîé ýëåêòðîñòàíöèè áîëüøå 0.4-0.5. Òàê ïðè ñæèãàíèè âîäîðîäà â êèñëîðîäå òîïëèâíûé ýëåìåíò ïîçâîëÿåò ïîëó÷èòü ÊÏÄ 0.84! Ýòî âàæíåéøàÿ çàäà÷à íåäàëåêîãî áóäóùåãî áóäåò îêî í÷àòåëüíî ðåøåíà.

46.Ýëåêòðîäíûå ïðîöåññû.

Ïðåâðàùåíèå ýëåêòðè÷åñêîé ýíåðãèè â õèìè÷åñêóþ ïðîèñõîäèò â ýëåêòðîõèìè÷åñêîì ïðîöåññå, íàçûâàåìîì ýëåêòðîëèçîì.

Åñëè ðàññìàòðèâàòü, íàïðèìåð, ýëåêòðîëèç ñåðíîé êèñëîòû íà ïëàòèíîâûõ ýëåêòðîäàõ, òî íà êàòîäå ïðîèñõîäèò âîññòàíîâëåíèå âîäîðîäà äî åãî ìîëåêóëÿðíîãî ñîñòîÿíèÿ. Íà àíîäå ïðîèñõîäÿò îêèñëèòåëüíûå ïðîöåññû. Ãèäðîêñèë-èîíû îêèñëÿþòñÿ äî âîäû è êèñëîðîäà. Êàòîä è àíîä, ñîîòâåòñòâåííî, ïðåäñòàâëÿþò ñîáîé ãàëüâàíè÷åñêèé ãàçîâûé ýëåìåíò:

$$(-)Pt, H_2 \left| H^+ \right| OH^- \left| O_2, Pt(+), \right.$$

ÝÄÑ êîòîðîãî íàïðàâëåíà ïðîòèâ ðàçíîñòè ïîòåíöèàëîâ ($Å_â$) âíåøíåãî èñòî÷íèêà ýëåêòðîëèçà. Òàêîå ÿâëåíèå íàçûâàåòñÿ *ïîëÿðèçàöèåé*. Ðåçóëüòàòîì ïîëÿðèçàöèè ÿâëÿåòñÿ âîçíèêíîâåíèå òîêà I ïî (14.8):

$$I = \frac{E_â - E_ï}{R} \quad (14.8)$$

Ðàçíîñòü ìåæäó íàïðÿæåíèåì, ïðè êîòîðîì íà÷èíàåò ðàñòè òîê è ÝÄÑ ïîëÿðèçàöèè, íàçûâàþò *ïåðåíàïðÿæåíèåì*. Òàêàÿ ïîëÿðèçàöèÿ åñòü ðåçóëüòàò ïðîòåêàíèÿ íà ýëåêòðîäàõ õèìè÷åñêèõ ðåàêöèé è îáðàçîâàíèÿ õèìè÷åñêèõ ýëåìåíòîâ. Î íà íàçûâàåòñÿ *õèìè÷åñêîé ïîëÿðèçàöèåé*.

Îäíàêî âîçìîæíà è òàêàÿ ïîëÿðèçàöèÿ, êîòîðàÿ ïðîèñõîäèò â ðåçóëüòàòå óìåíüøåíèÿ íà êàòîäå îäíèõ èîíîâ è óâåëè÷åíèÿ èõ æå íà àíîäå (íàïðèìåð, ïðè ýëåêòðîëèçå ðàñòâîðà íèòðàòà ñåðåáðà). Òàêàÿ ïîëÿðèçàöèÿ íàçûâàåòñÿ *êîíöåíòðàöèîííîé ïîëÿðèçàöèåé*.

Çàäàâàÿñü ïëîùàäüþ ýëåêòðîäîâ S,êîíñòàíòé ñêîðîñòè äèôôóçèè D, ïîëàãàþò, ÷òî êîëè÷åñòâî èîíîâ, ïðîäèôôóíäèðîâàâøèõ ê ýëåêòðîäó çà åäèíèöó âðåìåíè ïðè ðàçíîñòè êîíöåíòðàöèé èîíîâ (c_0 - c_i), ìîæíî âû÷èñëèòü ïî óðàâíåíèþ:

$$\frac{dN}{dt} = SD(c_0 - c_ï) \quad (14.9)$$

$$I = nF\frac{dN}{dt} = nFDS(c_0 - c_ï)$$ - ñèëà òîêà,

$$i = nFD(c_0 - c_ï)$$ - ïëîòíîñòü òîêà,

$$i_\infty = nFDc_0$$ - ïðåäåëüíûé òîê. Îòêóäà:

$$c_ï = c_0(1 - \frac{i}{i_\infty}) \quad (14.10)$$

$$\Delta \boldsymbol{j}_ï = \frac{RT}{nF}\ln(1 - \frac{i}{i_\infty}) \quad (14.11)$$

Óðàâíåíèÿ (14.10-14.11) ïî ñóùåñòâó îòêðûâàþò íîâûå âîçìîæíîñòè àíàëèçà ïðèìåñåé â ååùåñòâåå ïóòåì ðàñ÷åòà èõ âåëè÷èí ïî êðèâûì ïîëÿðèçàöèè ýëåêòðîäîâ, íàïðèìåð, ðòóòíîãî ýëåêòðîäà. Òàêîé ìåòîä àíàëèçà íàçûâàåòñÿ ïîëÿðîãðàôèåé è áûë ââåäåí â ïðàêòèêó ßðîñëàâîì Ãåéðîâñêèì (1890-1967) â 1925ã.

Îáû÷íî ñòàäèÿ áûñòðîãî ýëåêòðîëèçà ïðîòåêàåò ïðè íàïðÿæåíèÿõ, ïðåâûøàþùèõ íàïðÿæåíèå ïîëÿðèçàöèè, ò.å. ïðè íåêîòîðîì ïåðåíàïðÿæåíèè, êîòîðîå ïîçâîëÿåò ïðåîäîëåâàòü ýíåðãåòè÷åñêèé áàðüåð. Òàêîå ïåðåíàïðÿæåíèå ñâÿçàíî ñ ýëåêòðîõèì÷åñêîé êèíåòèêîé êàê êèíåòèêîé ýëåêòðîäíûõ ïðîöåññîâ. Ñâÿçü ïåðåíàïðÿæåíèÿ ñ ñèëîé òîêà óñòàíàâëèâàåòñÿ ýì ïèðè÷åñêèì óðàâíåíèåì Òàôåëÿ (14.12):

$$\boldsymbol{h} = a + bni \quad (14.12)$$

Èç óðàâíåíèÿ ñëåäóåò, ÷òî ïåðåíàïðÿæåíèå ëèíåéíî çàâèñèò îò ëîãàðèôìà òîêà, êîíñòàíòà à - çàâèñèò îò ñîñòàâà ìàòåðèàëà, êîíñòàíòà b åñòü 2RT/ nF. Ïîëàãàåòñÿ, ÷òî ïðè ïåðåíàïðÿæåíèè îáùàÿ ñêîðîñòü ïðîöåññà îïðåäåëÿåòñÿ íàèáîëåå ìåäëåííîé ñòàäèåé ðåàêöèè. Òàê â ðåàêöèÿõ ïåðåíàïðÿæåíèÿ:

$$1) H_3O^+ + e \rightarrow H + H_2O$$

$$2) H + H \rightarrow H_{2,\text{àäñîðá.}}$$

$$3) H_{2,\text{àäñîðá.}} \rightarrow H_{2,\text{ãàç.}}$$

Ôîëüìåð è Ôðóìêèí ñ÷èòàëè ëèìèòèðóþùèì ïðîöåññîì ïåðâóþ ðåàêöèþ, ðåêîìáèíàöèîííàÿ òåîðèÿ Í.È.Êîâîçåâà "ñòåííé ñòîÿëà" çà âòîðóþ, â òðåòüåé - ñòàäèÿ àäñîðáöèè èãðàåò ñóùåñòâåííóþ ðîëü.

Ëåêöèÿ ¹ 15

Êîëëîèäíàÿ õèìèÿ.

Ïëàí:

47.Êîëëîèäíàÿ õèìèÿ êàê ðàçäåë ôèçè÷åñêîé õèìèè.
48.Òåðìîäèíàìèêà ãåòåðîãåííûõ êîëëîèäíîé õèìèè.
49.Òåðìîäèíàìèêà äèñïåðñíûõ ñèñòåì.

47.Êîëëîèäíàÿ õèìèÿ êàê ðàçäåë ôèçè÷åñêîé õèìèè.

Êîëëîèäíàÿ õèìèÿ— ðàçäåë ôèçè÷åñêîé õèìèè, â êîòîðîì ðàññìàòðèâàþòñÿ ïðîöåññû îáðàçîâàíèÿ è ðàçðóøåíèÿ *äèñïåðñíûõ ñèñòåì*, à òàêæå èõ õàðàêòåðíûå ñâîéñòâà, ñâÿçàííûå â îñíîâíîì ñ *ïîâåðõíîñòíûì è ÿâëåíèÿìè* íà ãðàíèöàõ ðàçäåëà ôàç â ýòèõ ñèñòåìàõ. Òåðìèí «êîëëîèäíàÿ õèìèÿ» ñâÿçàí ñ òåì, ÷òî ïî òðàäèöèè êîëëîèäàìè íàçûâàþò íàèáîëåå âûñîêîäèñïåðñíûå ñèñòåìû ñ ïðåäåëüíî ðàçâèòîé ïîâåðõíîñòüþ ðàçäåëà ôàç (êîëëîèäíûå ñèñòåìû). Â ñîâðåìåííîì åå çíà÷åíèè êîëëîèäíàÿ õèìèÿ ÿâëÿåòñÿ ôèçèêî- õèìèåé äèñïåðñíûõ ñèñòåì è ïîâåðõíîñòíûõ ÿâëåíèé. Îñíîâå çíà÷åíèå êîëëîèäíîé õèìèè îïðåäåëÿåòñÿ òåì, ÷òî:

À) Ïðèðîäíûå òåëà (ãîðíûå ïîðîäû, îðãàíèçìû ðàñòåíèé è æèâîòíûõ), à òàêæå ñòðîèòåëüíûå, êîíñòðóêöèîííûå è äð. ìàòåðèàëû òåõíèêè ÿâëÿþòñÿ îáû÷íî âûñîêîäèñïåðñíûì è, íàïð. âûñîêóþ ïðî÷íîñòü.

Á) Îñíîâíé ìîñòèõ òåõíîëîãè÷åñêèõ ïðîöåññîâ è âàæíåéøèõ ïðîöåññîâ â ïðèðîäå ñëóæàò îáðàçîâàíèå è ðàçðóøåíèå äèñïåðñíûõ ñèñòåì (ñóñïåíçèé, ýìóëüñèé, ïåí, òóìàíîâ, äûìîâ è ïð.) è ñâÿçàííûå ñ íèìè ïðîöåññû *äèñïåðãèðîâàíèÿ* è êîíäåíñàöèîííîãî îáðàçîâàíèÿ íîâîé ôàçû, ïðîöåññû *àäñîðáöèè, êîàëåñöåíöèè, êîàãóëÿöèè* è îáðàçîâàíèÿ ïðîñòðàíñòâåííûõ ñòðóêòóð, îïðåäåëÿþùèåñÿ âçàèìîäåéñòâèåì äèñïåðñíûõ ÷àñòèö — ïîâåðõíîñòíûì ÿâëåíèÿìè íà ãðàíèöå â äèñïåðñíûõ ñèñòåìàõ.

Â)Âåëè÷èíé ïîâåðõíîñòè ðàçäåëà îïðåäåëÿþòñÿ ñêîðîñòè âñåõ ãåòåðîãåííûõ ïðîöåññîâ ìåæôàçíîãî ìàññîâîãî òåïëîîáìåíà (èñïàðåíèå, ðàñòâîðåíèå, êîíäåíñàöèÿ, êðèñòàëëèçàöèÿ, âçàèìîäåéñòâèå è ðàçðóøåíèå, íàïð. êîððîçèÿ). Ñêîðîñòè âñåõ ýòèõ ïðîöåññîâ ÿâëÿþòñÿ íàèáîëüøèìè äëÿ ïðåäåëüíî âûñîêîäèñïåðñíûõ (êîëëîèäíûõ) ñèñòåì.

Éñòîðè÷åñêè ðàçâèòèå ôèçèêî-õèìèè ïîëèìåðîâ è â îñîáåííîñòè èõ ðàñòâîðîâ íà÷àëîñü â êà÷åñòâå ðàçäåëà êîëëîèäíîé õèìèè. Â äàëüíåéøåì ýòà îáëàñòü âûäåëèëàñü êàê ñàìîñòîÿòåëüíàÿ ãëàâà ôèçèêî-õèì è÷åñêîé íàóêè. Òèï÷íûå âûñîêîìîëåêóëÿðíûå è èõ ðàñòâîðû ÿâëÿþòñÿ îäíîôàçíûìè, òåðìîäèíàìè÷åñêè óñòîé÷èâûìè ñèñòåìàìè.

Îäíàêî â ïëîõèõ ðàñòâîðèòåëÿõ (èëè ïðè èõ äîáàâëåíèè) ðàñòâîðû ïîëèìåðîâ ñòàíîâÿòñÿ äèñïåðñíûìè äâóõôàçíûìè ñèñòåìàìè, êàê è ñàìè

ýòè âåùåñòâà â ÷àñòè÷íî çàêðèñòàëëèçîâàíîì ñîñòîÿíèè. Ñ äðóãîé ñòîðîíû, ñàìè ïðîöåññû ïîëèìåðèçàöèè ÷àñòî öåëåñîîáðàçíî ïðîâîäèòü â äèñïåðñíûõ ñèñòåìàõ, íàïð. â ýìóëüñèÿõ ìîíîìåðà ñ îáÿçàòåëüíûì ó÷àñòèåì ïîâåðõíîñòíî-àêòèâíîãî ìûëîîáðàçíîãî ñòàáèëèçàòîðà (òàê íàçûâàåìàÿ ýìóëüñèîííàÿ ïîëèìåðèçàöèÿ). Ïðè ýòîì ïîëèìåð ïîëó÷àåòñÿ â âèäå ëàòåêñà — êîëëîèäíîé âîäíîé äèñïåðñèè. Ïîëèìåðû ÷àñòî ïðèìåíÿþòñÿ â èçäåëèÿõ è ëàêîêðàñî÷íûõ ïîêðûòèÿõ íå â ÷èñòîì âèäå, à äëÿ ïîâûøåíèÿ ïðî÷íîñòè, óëó÷øåíèÿ ìåõàíè÷åñêèõ ñâîéñòâ ñìåøèâàþòñÿ ñ âèòèâíûìè äèñïåðñíûìè íàïîëíèòåë�ìè (ñàæåé, ìèíåðàëüíûìè íàïîëíèòåëяìè è äð.). Ïðè ýòîì ïîëèìåð èñïîëüçóåòñÿ â âèäå ñâçóþùåãî â äèñïåðñíîé ñèñòåìå. Òåñíîå ñìåøåíèå (îáúåäèíåíèå) ïîëèìåðîâ ïðîèñõîäèò íå òîëüêî ïóòåì èõ èñòèííîãî âçàèìíîãî ðàñòâîðåíèÿ, íî è ïóòåì èõ âçàèìíîãî äèñïåðãèðîâàíèÿ ñ îáðàçîâàíèåì êîëëîèäíîé ñìåñè. Òàêèì îáðàçîì, êîëëîèäíàÿ õèìèÿ êàê ó÷åíèå î äèñïåðñíûõ, ò. å. ìèêðîãåòåðîãåííûõ äâóõ- èëè ìíîãîôàçíûõ ñèñòåìàõ òåñíî ñîïðèêàñàåòñÿ ñ ôèçèêî-õèìèåé âûñîêîìîëåêóëÿðíûõ ñîåäèíåíèé.

Êîëëîèäíàÿ õèìèÿ — íàó÷íàÿ îñíîâà ðÿäà ãåîëîãè÷. ïðîöåññîâ — ãåíåçèñà ãîðíûõ ïîðîä, âûâåòðèâàíèÿ, îáðàçîâàíèÿ äëèíèñòûõ ïîðîä, èëîâûõ îòëîæåíèé, ñåäèìåíòàöèîííûõ ïðîöåññîâ, ïðîöåññîâ ìèãðàöèè. Âûâîäû êîëëîèäíîé õèìèè èñïîëüçóþòñÿ â ó÷åíèè î ïî÷âåííûõ ñòðóêòóðàõ, óïðàâëåíèè ýòèì ñòðóêòóðàìè ñ öåëüþ ïîâûøåíèÿ óðîæàéíîñòè. Íà îñíîâå ïðåäñòàâëåíèé êîëëîèäíîé õèìèè îñóùåñòâëÿþò ïðîöåññû çàêðåïëåíèÿ ãðóíòîâ, ïðèäàíèÿ èì ïðî÷íîñòè è âîäîñòîéêîñòè (â ñòðîèòåëüíîì äåëå â ñòðîèòåëüñòâå äîðîãè è àýðîäðîìîâ). Òåîðèÿ àýðîäèñïåðñíûõ ñèñòåì (àýðîçîëåé) — îäèí èç ðàçäåëîâ êîëëîèäíîé õèìèè— èãðàåò âàæíóþ ðîëü â ñîâðåìåííîé ôèçèêå àòìîñôåðû è óïðàâëåíèè ïðîöåññàìè âûïàäåíèÿ îñàäêîâ, ðàññåÿíèÿ òóìàíà è äð. *Æèâûå îðãàíèçìû* ñîñòîÿò èç ñëîæíûõ äèñïåðñíûõ ñèñòåì, îáðàçîâàííûõ âûñîêîìîëåêóëÿðíûìè ñîåäèíåíèÿìè. Òàêèì îáðàçîì, êîëëîèäíàÿ õèìèÿ âìåñòå ñ ôèçèêî-õèìèåé ïîëèìåðîâ ñîñòàâëÿåò îñíîâó èçó÷åíèÿ ìåõàíèçìà ïðîöåññîâ â æèâûõ îðãàíèçìàõ.

Îñíîâíûå ðàçäåëû êîëëîèäíîé õèìèè â ðÿäå ñëó÷àåâ ìîæíî ðàññìàòðèâàòü è êàê ñàìîñòîÿòåëüíûå îáëàñòè ôèçèêî-õèìè÷åñêîé íàóêè. Ê íèì îòíîñÿòñÿ: 1) Ì îëåêóëÿðíî-êèíåòè÷åñêèå ÿâëåíèÿ *(áðîóíîâñêîå äâèæåíèå, äèôôóçèÿ)* â äèñïåðñíûõ ñèñòåìàõ, ñîäåðæàùèõ ÷àñòèöû áîëüøèõ ðàçìåðîâ, àíàëîãè÷íûå ìîëåêóëàì ïî ñâîéñòâàì ó÷àñòèþ â òåïëîâîì äâèæåíèè. Ñþäà æå îòíîñèòñÿ äèñïåðñèîííûé àíàëèç, ãèäðîäèíàìèêà äèñïåðñíûõ ñèñòåì. 2) *Ïîâåðõíîñòíûå ÿâëåíèÿ,* âêëþ÷àÿ òåîðèè *àäñîðáöèè* è àäñîðáåíòîâ, èçó÷åíèå ñòðîåíèÿ è ñâîéñòâ ïîâåðõíîñòíûõ (àäñîðáöèîííûõ) ñëîåâ, êèíåòèêè îáðàçîâàíèÿ àäñîðáöèîííûõ ñëîåâ, *ñìà÷èâàíèÿ,* ïîâåðõíîñòí-õèìè÷åñêèõ ïðîöåññîâ â äèñïåðñíûõ ñèñòåìàõ 3) Òåîðèÿ îáðàçîâàíèÿ íîâîé (äèñïåðñíîé) ôàçû, âîçíèêíîâåíèÿ è ðîñòà çàðîäûøåé â ìàòàñòàáèëüíîé ñðåäå. Êîíäåíñàöèîííûå ìåòîäû îáðàçîâàíèÿ äèñïåðñíûõ ñèñòåì. 4) Òåîðèÿ óñòîé÷èâîñòè, *êîàãóëÿöèè,* ñòàáèëèçàöèè ðàçëè÷íûõ äèñïåðñíûõ ñèñòåì, âêëþ÷àþùàÿ ñòðîåíèå ÷àñòèö äèñïåðñíîé ôàçû. 5) *Ôèçèêî-õèìè÷åñêàÿ ìåõàíèêà* äèñïåðñíûõ ñèñòåì,

âêëþ÷àþùàÿ òåîðèþ ìåõàíè÷åñêîãî äèñïåðãèðîâàíèÿ, îáðàçîâàíèÿ íîâûõ ïîâåðõíîñòåé â ïðîöåññàõ äåôîðìàöèè è ðàçðóøåíèÿ òâåðäûõ òåë, âêëþ÷åíèå ïîíèæåíèÿ ïîâåðõíîñòíîé ýíåðãèè â ðåçóëüòàòå àäñîðáöèè íà ìåõàíè÷åñêèå ñâîéñòâà: äèñëîêàöèè, ñòðóêòóðó äåôîðìèðóåìîãî òâåðäîãî òåëà, ÿâëåíèÿ äèñëîêàöèîííîãî óïðî÷íåíèÿ, îáðàçîâàíèå ïðîñòðàíñòâåííûõ ñòðóêòóð â äèñëîêàöèîííûõ ñòðóêòóð è âëèÿíèå èõ íà ìåõàíè÷åñêèå ñâîéñòâà òàêèõ ñòðóêòóð (òèêñîòðîïíûå êîìïîçèöèîííûå ñòðóêòóðû, êîíäåíñàòèîííûå . êðèñòàëëèçàöèîííûå ñòðóêòóðû).

Ýòî ðàçäåë íàóêè ñòàíîâèòñÿ îñíîâîé óïðàâëåíèÿ ïðîöåññàìè è îïëó÷åíèÿ ìàòåðèàëîâ ñ çàäàííûìè ñâîéñòâàìè è ïðîöåññàìè îáðàáîòêè òâåðäûõ òåë. 6) Ýëåêòðè÷åñêèå ñâîéñòâà ïîâåðõíîñòíûõ ñëîåâ â äèñïåðñíûõ ñèñòåìàõ. Ýëåêòðîêèíåòè÷åñêèå ÿâëåíèÿ. Ñòðîåíèå äèôôóçíûõ äâîéíûõ ñëîåâ èîíîâ íà ïîâåðõíîñòÿõ ðàçäåëà ôàç (îáëàñòü, ïîãðàíè÷íàÿ ìåæäó êîëëîèäíîé õèìèåé è ýëåêòðîõèìèåé). 7) Î ïòèêà äèñïåðñíûõ ñèñòåì (êîëëîèäíàÿ îïòèêà). SSâëåíèÿ ðàññåÿíèÿ ñâåòà â äèñïåðñíûõ ñèñòåìàõ. Êîëëîèäíàÿ õèìèÿ ôîòîãðàôè÷åñêèõ ïðîöåññîâ — îáëàñòü íà ãðàíèöå ìåæäó êîëëîèäíîé õèìèåé è *ôîòîõèìèåé* (ïðîöåññû îáðàçîâàíèÿ è ïðîÿâëåíèÿ ñêðûòîãî èçîáðàæåíèÿ).

Êîëëîèäíàÿ õèìèÿ ïîãðàçäåëÿåòñÿ òàêæå íà ðÿä îáëàñòåé ïî íàèáîëåå âàæíûì ãðóïïàì äèñïåðñíûõ ñèñòåì: ó÷åíèå îá *ýìóëüñèÿõ* è *ïåíàõ,* ñóñïåíçèÿõ, è ïîðèñòûõ äèñïåðñíûõ òåëàõ *(àäñîðáåíòàõ, êàòàëèçàòîðàõ* è èõ íîñèòåëÿõ), ó÷åíèå îá *àýðîçîëÿõ,* êîëëîèäíàÿ õèìèÿ ñòðóêòóðèðîâàííûõ ñèñòåì *(ãåëåé),* êîëëîèäíàÿ õèìèÿ èëîôèëüíûõ êîëëîèäîâ — ïîëóêîëëîèäîâ òèïà ìûë è èõ ðàñòâîðîâ. Î÷åíü âåëèêî çíà÷åíèå ñîâðåìåííîé êîëëîèäíîé õèìèè â ðÿäå íàèáîëåå àêòóàëüíûõ îòðàñëåé òåõíèêè, ãäå êîëëîèäíàÿ õèìèÿ ñëóæèò íàó÷íîé îñíîâîé âàæíåéøèõ òåõíîëîãè÷åñêèõ ïðîöåññîâ. Òàêîâû òåõíîëîãèÿ ñòðîèòåëüíûõ ìàòåðèàëîâ è ñèëèêàòîâ (êåðàìè÷. ïðîèçâîäñòâî), îñíîâàííî ããíåóïîðîâ è òîíêîé êåðàìèêè äëÿ íîâîé òåõíèêè; òåõíîëîãèÿ ïåðåðàáîòêè ïîëèìåðîâ è îñíîâàííî ïðîèçâîäñòâà ïëàñòìàññ è ðåçèí ñ âêòèâíûìè âñåãäà âûñîêîäàêñïåðñíûìè íàïîëíèòåëÿìè; ëàêîâ è êðàñîê, à òàêæå ëàêîêðàñî÷íûõ (ïîëèìåðíûõ) çàùèòíûõ ïîêðûòèé ñ èñïîëüçîâàíèåì ïèãìåíòîâ, ñëóæàùèõ âêòèâíûìè íàïîëíèòåëÿìè â êà÷åñòâå äèñïåðñíîé ôàçû; òåõíîëîãèÿ ðàçëè÷íûõ ïðîöåññîâ ðàçðóøåíèÿ òâåðäûõ òåë è â îñîáåííîñòè èõ òîíêîãî èçìåë÷åíèÿ, à òàêæå ïðîöåññîâ áóðåíèÿ ãîðíûõ ïîðîä, âêëþ÷àÿ è ðåîëîãèþ è ñîâðåìåííûé-ñòðóêòóðèðîâàííûõ ïðîìûâî÷íûõ æèäêîñòåé (äèñïåðñèé), ïðîöåññîâ øëèôîâêè è ïîëèðîâêè; òåõíîëîãèÿ ïðîöåññîâ îáîãàùåíèÿ ïîëåçíûõ èñêîïàåìûõ, èõ îòäåëåíèÿ â äèñïåðñíîì ñîñòîÿíèè îò ïóñòîé ïîðîäû, îñîáåííî ìåòîäàìè *ôëîòàöèè;* òåõíîëîãèÿ îáðàáîòêè âîëîêîí è òêàíåé, ïðîöåññû *ìîþùåãî äåéñòâèÿ,* êðàøåíèÿ è ïîëèãðàôè÷åñêèõ ïðîöåññîâ ïå÷àòàíèÿ; ïðîèçâîäñòâî *áóìàãè;* ïî÷òè âñå îáëàñòè èçùâîé ïðîìûøëåííîñòè.

Òàêèå ðàçäåëû êîëëîèäíîé õèìèè, êàê ó÷åíèå îá îáðàçîâàíèè è ðàçðóøåíèè óñòîé÷èâûõ ïåí è ýìóëüñèé, î ïðîöåññàõ ñìà÷èâàíèÿ è ìîþùåãî äåéñòâèÿ, ïðèîáðåòàþò âñå áîëüøåå çíà÷åíèå ïî÷òè âî âñåõ îáëàñòÿõ íàðîäíîãî õîçÿéñòâà. Ðàçðóøåíèå âûñîêîäèñïåðñíûõ ýìóëüñèé âîäû â ñûðûõ íåôòÿõ — îñíîâíîé ïðèåì èõ îáåçâîæèâàíèÿ è îáåññîëèâàíèÿ,

ñòîëü âàæíîãî äëÿ ðàçâèòèÿ íåôòÿíîé ïðîìûøëåííîñòè. Îáðàçîâàíèå âûñîêîóñòîé÷èâûõ ïåí ÿâëÿåòñÿ ñàìûì ýôôåêòèâíûì ñðåäñòâîì îãíåòóøåíèÿ, îñîáåííî ïðè áîðüáå ñ íåôòÿíûìè ïîæàðàìè; ïåííàøåíèå, ò. å. ðàçóøåíèå óñòîé÷èâûõ ïåí, íåîáõîäèìî â êîòëàõ âûñîêîãî äàâëåíèÿ è â ðÿäå ïðîèçâîäñòâ, ãäå âîçíèêíîâåíèå ñòîéêèõ ïåí ìîæåò âûçâàòü àâàðèè. Ñåëüñêîõîçÿéñòâåííûå ÿäû äëÿ áîðüáû ñ âðåäèòåëÿìè ðàñòåíèé îâû÷íî ïðèìåíÿþòñÿ â âèäå äèñïåðñèé ñ äîáàâêàìè ïîâåðõíîñòíî-àêòèâíûõ âåùåñòâ — ñìà÷èâàòåëåé. Íàïðàâëåíèÿ êðèñòàëëèçàöèÿ, íàïð. ìåòàëëîâ è ñïëàâîâ èç æèäêîé ôàçû, à òàêæå ïðè ñïåêàíèè âûñîêîäèñïåðñíûõ ìàññ èëè ïðè òåðìîîáðàáîòêå ñòåêîë ïðèâîäèò ê îáðàçîâàíèþ âûñîêîïðî÷íûõ òîíêîäèñïåðñíûõ êîíñòðóêöèîííûõ ìàòåðèàëîâ.

Îñîáåííîñòè ïîâåðõíîñòíûõ ÿâëåíèé è âûñîêîäèñïåðñíûõ ñèñòåì ïðè÷èíîé ñâîáîäçíûõ ÿâëåíèé è ïðîöåññîâ, èçó÷àåìûõ êîëëîèäíîé õèìèåé. Òàêîâû ïðîÿâëåíèÿ òåðìîäè-íàìè÷åñêîé (àãðåãàòèâíîé) íåóñòîé÷èâîñòè äèñïåðñíûõ ñèñòåì (êîàãóëÿöèÿ è êîàëåñöåíöèÿ), ñàìîïðîèçâîëüíîãî ðàçðóøåíèÿ æèäêèõ ïëåíîê è ïåí, ÿâëåíèÿ òèêîòðîïíîãî êîàãóëÿöèîííîãî ñòðóêòóðîîáðàçîâàíèÿ, âëèÿíèå ìîíîìîëåêóëÿðíûõ àäñîðáöèîííûõ ñëîåâ íà ñâîéñòâà äèñïåðñíûõ ñèñòåì è âçàèìîäåéñòâèÿ ñîïðèêàñàþùèõñÿ òåë *(àäãåçèþ,* òðåíèå). Ýòè íåñïåöèôè÷åñêèå îñîáåííîñòè âûçâàëè îïâëåíèå ðÿäà íîâûõ ìåòîäîâ èññëåäîâàíèÿ, õàðàêòåðçîâàâøèõ ðàçâèòèå êîëëîèäíîé õèìèè êàê ñàìîñòîÿòåëüíîé îáëàñòè íàóêè. Òàêîâû ìåòîäû ðàçäåëåíèÿ è ôðàêöèîíèðîâàíèÿ äèñïåðñíûõ ñèñòåì—*óëüòðàöåíòðèôóãèðîâàíèå, óëüòðàôèëüòðàöèÿ, äèàëèç* è ýëåêòðîäèàëèç, ýëåêòðîñìîñ è ýëåêòðîôîðåç, îïòè÷åñêèå ìåòîäû èññëåäîâàíèÿ — íåôåëîìåòðèÿ è *óëüòðàìèêðîñêîïèÿ,* ýëåêòðîííàÿ ìèêðîñêîïèÿ, ïðèìåíåíèå ðåíòãåíîãðàôè÷åñêîãî è ýëåêòðîííîãðà-ôè÷åñêîãî àíàëèçà äëÿ îïðåäåëåíèÿ äèñïåðñíîñòè.

Äèñïåðñíîå è â ïðåäåëå êîëëîèäíî-äèñïåðñíîå ñîñòîÿíèå ÿâëÿåòñÿ âïîëíå óíèâåðñàëüíûì ñîñòîÿíèåì, â êîòîðîå â ïîäõîäÿùèõ óñëîâèÿõ ìîæåò áûòü ïåðåâåäåíî ëþáîå âåùåñòâî â äâóõ- èëè ìíîãîôàçíîé ñèñòåìå. Èñòîðè÷åñêîå çíà÷åíèå êîëëîèäíîé õèìèè äëÿ ðàçâèòèÿ åñòåñòâîçíàíèÿ è ñîâðåìåííûõ ïðåäñòàâëåíèé î ìîëåêóëÿðíîì ñòðîåíèè âåùåñòâà âåñüìà âåëèêî. Áëàãîäàðÿ ðàçâèòèþ êîëëîèäíîé õèìèè è åå ìåòîäîâ èññëåäîâàíèÿ îêàçàëàñü âîçìîæíî ýêñïåðèìåíòàëüíàÿ ïðîâåðêà âûâîäîâ ìîëåêóëÿðíî ñòàòèñòèêè — òåîðèè ôëóêòóàöèè è áðîóíîâñêîãî äâèæåíèÿ, ÷òî ïðèâåëî ê îïðåäåëåíèþ ÷èñëà Àâîãàäðî è ê äîêàçàòåëüñòâàì ðåàëüíîñòè ñóùåñòâîâàíèÿ ìîëåêóë.[19]

[19] . Ïåñêîâ Í. Ï., Ôèçèêî-õèìè÷åñêèå îñíîâû êîëëîèäíîé íàóêè, 2 èçä., Ì.—Ë., 1934; Æóêîâ È. È., Êîëëîèäíàÿ õèìèÿ, ÷. 1, Ë., 1949; Äóìàíñêèé À. Â., Ó÷åíèå î êîëëîèäàõ, 3 èçä., Ì.—Ë., 1948; Íàóìîâ Â. À., Õèìèÿ êîëëîèäîâ, 3 èçä., Ë., 1932; Ðåáèíäåð Ï. À., Êîíñïåêò îáùåãî êóðñà êîëëîèäíîé õèìèè, [ñîñò. Ê. À. Ïîñïåëîâà], 2 èçä., Ì., 1950; Ïåñêîâ Í. Ï., Àëåêñàíäðîâ Å. Ì., Êóðñ êîëëîèäíîé õèìèè, 2 èçä., Ì.—Ë., 1948; Ñâåäáåðã Ò., Êîëëîèäíàÿ õèìèÿ, ïåð. ñ àíãë., 2 èçä., Ì., [1930]; Freundllch Í., Kapillar-chemie, Bd 1—2, 4 Aull., Lpz., 1930—32; Colloid

48.Òåðìîäèíàìè÷åñêèé ãëîááàðèé êîëëîèäíîé õèìèè.

Àäñîðáöèÿ — (ïðèëèïàíèå, ñöåïëåíèå, ïðèòÿæåíèå) — ñâÿçü ìåæäó ðàçíîðîäíûìè êîíäåíñèðîâàííûìè òåëàìè ïðè èõ ìîëåêóëÿðíîì êîíòàêòå.

Àäñîðáàò — àäñîðáèðóåìîå âåùåñòâî íà ïîâåðõíîñòè ðàçäåëà ôàç — âåùåñòâî, íà êîòîðîå àäñîðáèðóåòñÿ äðóãîå âåùåñòâî.

Àäñîðáòâ — àäñîðáèðóåìîå âåùåñòâî, íàõîäÿùåéñÿ â îáúåìå è ñïîñîáíîå àäñîðáèðîâàòüñÿ.

Àäñîðáöèÿ — êîíöåíòðèðîâàíèå (ñãóùåíèå) âåùåñòâà ïî ïîâåðõíîñòè ðàçäåëà ôàç.

Áóòãåçèÿ — ÷àñòíûé ñëó÷àé àäñîðáöèè, ïðîÿâëÿþùèéñÿ ïðè ñîïðèêîñíîâåíèè îäíîðîäíûõ òåë.

Àýðîçîëè — äèñïåðñíûå ñèñòåìû, â ãàçîâîé (âîçäóøíîé) äèñïåðñèîííîé ñðåäå êîòîðûõ íàõîäÿòñÿ âî âçâåøåííîì ñîñòîÿíèè òâåðäûå è (èëè) æèäêèå ÷àñòèöû äèñïåðñíîé ôàçû.

Áåëêè — ÂÌÑ è ïîëèýëåêòðîëèòû, ìàêðîìîëåêóëû êîòîðûõ ñîñòîÿò èç îñòàòêîâ àìèíîêèñëîò, ñîäåèíåííûõ ìåæäó ñîáîé ïîëèïåïòèäíûìè ñâÿçÿìè.

Áðîóíîâñêîå äâèæåíèå — íåïðåðûâíîå, õàîòè÷åñêîå è ðàâíîâåðîÿòíîå äëÿ âñåõ íàïðàâëåíèé äâèæåíèå âûñîêîäèñïåðñíûõ ÷àñòèö, âçâåøåííûõ â æèäêîñòè èëè äàçàõ çà ñ÷åò âîçäéñòâèå ìîëåêóë äèñïåðñèîííîé ñðåäû.

Âûñîêîìîëåêóëÿðíûå ñîåäèíåíèÿ (ÂÌÑ) — ñîñòîÿò èç ìàêðîìîëåêóë, ðàçìåðû êîòîðûõ ñîîòâåòñòâóþò âûñîêîäèñïåðñíûì ñèñòåìàì, à èõ ìàññà èçìåíÿåòñÿ îò íåñêîëüêèõ òûñÿ÷ äî ìèëëèîíîâ.

Âûñàëèâàíèå — ðàçðóøåíèå ýëåêòðîëèòàìè ñîëüâàòîíé (ãèäðàòîíé) îáîëî÷êè ìàêðîìîëåêóë ÂÌÑ (â òîì ÷èñëå è áåëêîâ), â ðåçóëüòàòå ÷åãî íîè òåðÿþò ðàñòâîðèìîñòü è âûïàäàþò â îñàäîê.

Âÿçêîñòü — ñâîéñòâî òåêó÷èõ òåë (æèäêîñòè, ãàçà) îêàçûâàòü ñîïðîòèâëåíèå ïåðåìåùåíèþ îäíîãî ÷àñòèöû îòíîñèòåëüíî äðóãîé.

---

chemistry. Theoretical and applied, collected and ed. by J. Alexander, v. 1—6, N. Y., 1926—46; Alexander J., Colloid chemistry. Principles and applications, 4 ed., N. Y., [1945]; Colloid science, ed. by H. R. Kruyt, v. 1—2,N. Y.—[a. o.], 1949—1952; Íàóêà î êîëëîèäàõ, ïåð. ñ àíãë., ò. 1, Ì., 1955; Øåëóäêî À., Êîëëîèäíàÿ õèìèÿ, ïåð. ñ áîëã., Ì., 1960;

Ðóöêî â À. Ï., Êðàòêèé êóðñ êîëëîèäíîé õèìèè, Ë., 1958; Ïàñûíñêèé À.Ã. Êîëëîèäíàÿ õèìèÿ, Ì., 1959. Àäàìñîí À. Ôèçè÷åñêàÿ õèìèÿ ïîâåðõíîñòè. Ïåð. ñ àíãë. ïîä ðåä. Ç. Ì.Çîðèíà è Â. Ì. Ìóëëåðà. Ì.; Ìèð. 1979. 568 ñ.; Çèìîí À.Ä. Çàíèìàòåëüíàÿ êîëëîèäíàÿ õèìèÿ. Èçä. 3-å. Ì.: ÐÀÄÝÊÎÍ. 2()()() 193ñ.; Çèìîí À.Ä., Ëåùåíêî Í.Ô. Ôèçè÷åñêàÿ õèìèÿ. Ì.; Õèìèÿ. 2000. 320 ñ.; Ôðèäðèõñáåðã Ä.À. Êóðñ êîëëîèäíîé õèìèè. Èçä. 3-å, ïåðåðàá. è äîï. Ñ.-II Õèìèÿ. 1995. 368ñ.; Ôðîëîâ Þ.Ã. Êóðñ êîëëîèäíîé õèìèè. Ïîâåðõíîñòíûå ÿâëåíèÿ è äèñïåðñíûå ñèñòåìû. Èçä. 2-å. ïåðåðàá. è äîï. Ì.: Õèìèÿ. 1989. 463 ñ.;Ùóêèí Å.Ä., ÏåðöîâÀ.Â., Àìåëèíà Å.À. Êîëëîèäíàÿ õèìèÿ. Èçä. 2-å, ïåðåð.1 è äîï. Ì.; Âûñøàÿ øêîëà. 1992. 414 ñ.

Ãåëè — ñòðóêòóðèðîâàííûå âûñîêîäèñïåðñíûå ñèñòåìû ñ æèäêîé äèñïåðñèîííîé ñðåäîé, ñîñòîÿùèå èç çàïîëíåííîãî æèäêîñòüþ êàðêàñà, êîòîðûé îáðàçóåò ñòðóêòóðó èç òâåðäûõ ÷àñòèö äèñïåðñíîé ôàçû .

Ãèäðîôîáíûå âçàèìîäåéñòâèÿ — âçàèìîäåéñòâèÿ, âîçíèêàþùèå â âîäíîé ñðåäå ìåæäó íåïîëÿðíûìè ÷àñòèöàìè, ìîëåêóëàìè èëè íåïîëÿðíûìè ðàäèêàëàìè ñëîæíûõ ìîëåêóë.

Ãèäðîôèëüíî-ëèïîôèëüíûé áàëàíñ (ÃËÁ) — áàëàíñ ãèäðîôèëüíîãî è ëèïîôèëüíîãî âçàèìîäåéñòâèÿ íà ãðàíèöå âîäà-ìàñëî.

Äâîéíîé ýëåêòðè÷åñêèé ñëîé (ÄÝÑ) — îáðàçóåòñÿ íà ãðàíèöå ðàçäåëà òâåðäîå-æèäêîñòü è ñîñòîèò èç ïîòåíöèàëîïðåäåë�þùåãî ñëîÿ íà òâåðäîé ïîâåðõíîñòè îäíîãî çíàêà è ïðîòèâîïîëîæíîãî çíàêà â æèäêîé ñðåäå.

Äåñîðáöèÿ — ïðîöåññ, îáðàòíûé àäñîðáöèè.

Äçåòà -ïîòåíöèàë — ïîòåíöèàë äèôôóçíîé ÷àñòè ÄÝÑ ïî ãðàíèöå ñêîëüæåíèÿ, îïðåäåëяþùèé âîçìîæíîñòü ïåðåìåùåíèÿ äèñïåðñíîé ôàçû îòíîñèòåëüíî äèñïåðñèîííîé ñðåäû.

Äèàëèç — ñàìîïðîèçâîëüíûé ïðîöåññ ïåðåõîäà ïðèìåñåé ÷åðåç ìåìáðàíó, ïðèìåíяåìûé äëя î÷èñòêè êîëëîèäíûõ ðàñòâîðîâ è ðàñòâîðîâ ÂÌÑ; ïðè *óëüòðàôèëüòðàöèè* ýòîò æå ïðîöåññ îñóùåñòâëяåòñя ïîä äàâëåíèåì.

Äèñïåðãèðîâàíèå — ïîëó÷åíèå ÷àñòèö äèñïåðñíîé ôàçû èç ñïëîøíîãî è áîëåå êðóïíîãî ïî ðàçìåðàì òåëà .

Äèñïåðñèîííûé àíàëèç — îïðåäåëåíèå ðàçìåðîâ, ôîðìû è êîíöåíòðàöèè ÷àñòèö äèñïåðñíîé ôàçû .

Äèñïåðñíûå ñèñòåìû — òàêèå ãåòåðîãåííûå ñèñòåìû, êîòîðûå ñîñòîÿò ïî êðàéíåé ìåðå èç äâóõ ôàç, îäíà èç êîòîðûõ — äèñïåðñíàя ôàçà — ÿâëяåòñя ðàçäðîáëåííîé (ïðåðûâíîé), à äðóãàя — äèñïåðñèîííàя ñðåäà — ïðåäñòàâëяåò ñîáîé íåïðåðûâíóþ, íåðàçäðîáëåííóþ ÷àñòü ñèñòåìû.

Äèñïåðñíîñòü — âåëè÷èíà, îðàòíàя ðàçìåðó ÷àñòèö äèñïåðñíîé ôàçû .

Äèôôóçèя — ïðîöåññ ïåðåíîñà âåùåñòâà (èîíîâ, ìîëåêóë, ÷àñòèö äèñïåðñíûõ ñèñòåì) èç îáëàñòè áîëüøåé â îáëàñòü ìåíüøåé êîíöåíòðàöèè.

Çàêîí

Ãåíðè — àäñîðáöèя ïðîïîðöèîíàëüíà êîíöåíòðàöèè àäñîðáòèâà.

ãèïñîìåòðè÷åñêèé — èçìåíåíèå êîíöåíòðàöèè âûñîêîäèñïåðñíûõ ñèñòåì â çàâèñèìîñòè îò âûñîòû.

Äåðÿãèíà — äâó÷ëåííûé, òðåíèя.

Ôèêà — çàêîíîì ìåðíîñòè äèôôóçèè .

Þíãà — ðàâíîâåñèå êàïëè æèäêîñòè íà òâåðäîé ïîâåðõíîñòè.

Çîëè — ñåäèìåíòàöèîííî-óñòîé÷èâûå âûñîêîäèñïåðñíûå ñèñòåìû ñ òâåðäîé äèñïåðñíîé ôàçîé è æèäêîé äèñïåðñèîííîé ñðåäîé.

Èçîýëåêòðè÷åñêàÿ òî÷êà (ÈÝÒ) — òàêîå ñîñòîÿíèå äâîéíîãî ýëåêòðè÷åñêîãî ñëîÿ,êîãäà äçåòà-ïîòåíöèàë ðàâåí íóëþ.

Íåôåëîìåòðèя — ìåòîä îïðåäåëåíèя ðàçìåðîâ è êîíöåíòðàöèè ÷àñòèö çîëяí,îñíîâàííûé íà ñïîñîáíîñòè âûñîêîäèñïåðñíûõ ñèñòåì ðàññåèâàòü ñâåò.

ÝËÅÌÅÍÒÀÐÍÛÉ ÊÓÐÑ ÔÈÇÈ×ÅÑÊÎÃÎ ÕÈÌÈÈ

Îáðàòíûé ïñèõè — äâèæåíèå ðàñòâîðèòåëÿ èëè äèñïåðñèîííîé ñðåäû ÷åðåç ìåìáðàíó ïîä äåéñòâèåì âíåøíåãî äàâëåíèÿ; ïðèìåíÿåòñÿ äëÿ êîíöåíòðèðîâàíèÿ èñòèííûõ è êîëëîèäíûõ ðàñòâîðîâ è èçâëå÷åíèÿ èç íèõ ÷èñòîé æèäêîñòè.

Îïàëåñöåíöèÿ — ðàññåÿíèå ñâåòà êîëëîèäíûì ðàñòâîðîì.

Îñìîñ — ñàìîïðîèçâîëüíûé ïðîöåññ ïåðåíîñà ðàñòâîðèòåëÿ (äèñïåðñèîííîé ñðåäû) ÷åðåç ìåìáðàíó èç ðàñòâîðèòåëÿ (ìåíåå êîíöåíòðèðîâàííîãî èñòèííîãî èëè êîëëîèäíîãî ðàñòâîðà) â ðàñòâîð (èëè â áîëåå êîíöåíòðèðîâàííûé ðàñòâîð).

Ïåíû — âûñîêîêîíöåíòðèðîâàííûå è êîíöåíòðèðîâàííûå äèñïåðñíûå ñèñòåìû òèïà Ã—Æ, â êîòîðûõ ïóçûðüêè ãàçà, îáðàçóþùèå äèñïåðñíóþ ôàçó, íàõîäÿòñÿ ìåæäó ñëîÿìè æèäêîñòè, ôîðìèðóþùèìè äèñïåðñíóþ ñðåäó.

Ïåïòèçàöèÿ — ïðîöåññ, îáðàòíûé êîàãóëÿöèè, ò.å. ïåðåõîä îñàäêà çîëÿ âî âçâåøåííîå ñîñòîÿíèå ñ îäíîâðåìåííûì äðîáëåíèåì äðåãàòîâ íà îòäåëüíûå ÷àñòèöû.

Ïîâåðõíîñòí-àêòèâíûå âåùåñòâà (ÏÀÂ) — âåùåñòâà äèôèëüíîãî ñòðîåíèÿ, ìîëåêóëû êîòîðûõ èìåþò ãèäðîôèëüíóþ ÷àñòü è ãèäðîôîáíûé ðàäèêàë, ñïîñîáíûå ñàìîïðîèçâîëüíî àäñîðáèðîâàòüñÿ íà ãðàíèöå ðàçäåëà ôàç è ñíèæàòü ïîâåðõíîñòíîå íàòÿæåíèå.

Ïîâåðõíîñòíîå íàòÿæåíèå — îïðåäåëÿåòñÿ îñîáûì ïîëîæåíèåì ìîëåêóë íà ãðàíèöå ðàçäåëà ôàç è õàðàêòåðèçóåòñÿ óäåëüíîé ñâîáîäíîé ýíåðãèåé, ÷òî ðàâíîöåííî ñèëå, äåéñòâóþùåé òàíãåíöèàëüíî ê ïîâåðõíîñòè ðàçäåëà ôàç è îòíåñåííîé ê åäèíèöå äëèíû ýòîé ïîâåðõíîñòè.

Ïðàâèëî

Òðàóáå-Äþêî — çàâèñèìîñòü ïîâåðõíîñòíîé àêòèâíîñòè îò äëèíû óãëåâîäîðîäíîãî ðàäèêàëà äàñîðáèðîâàííûõ ìîëåêóë ÏÀÂ.

Ðåáèíäåðà — óðàâíèâàíèå ïîëÿðíîñòè çà ñ÷åò àäñîðáèðîâàííûõ ìîëåêóë ÏÀÂ.

Ôàÿíñà-Ïàíåòà — îñîáåííîñòè àäñîðáöèè èîíîâ.

Øóëüöå-Ãàðäè — êîàãóëÿöèÿ ýëåêòðîëèòàìè.

Ðàñêëèíèâàþùåå äàâëåíèå — èçáûòî÷íîå ïî ñðàâíåíèþ ñ îáúåìíîé ôàçîé äàâëåíèå â òîíêîì ñëîå æèäêîñòè, âûçâàííîå ïåðåêðûòèåì ïîâåðõíîñòíûõ ñèë, êîòîðûå äåéñòâóþò íà îïðåäåëåííî ðàññòîÿíèè îò ãðàíèöû ðàçäåëà ôàç â óñëîâèÿõ òåðìîäèíàìè÷åñêîãî ðàâíîâåñèÿ.

Ñâîáîäíîäèñïåðñíûå ñèñòåìû — ñèñòåìû, â êîòîðûõ ÷àñòèöû äèñïåðñíîé ôàçû ìîãóò ñâîáîäíî ïåðåìåùàòüñÿ ïî âñåìó îáúåìó ñèñòåìû.

Ñâÿçíîäèñïåðñíûå ñèñòåìû — ñèñòåìû, ÷àñòèöû äèñïåðñíîé ôàçû êîòîðûõ îáðàçóþò êàðêàñ, ñîîáùàþùèé ýòèì ñèñòåìàì ïðî÷íîñòü è äóõãåâ ñòðóêòóðíî-ìåõàíè÷åñêèå ñâîéñòâà.

Ñåäèìåíòàöèÿ — îñäàæíèå ÷àñòèö äèñïåðñíîé ôàçû â æèäêîé èëè ãàçîâîé äèñïåðñèîííîé ñðåäå.

Ñèíåðåçèñ — ñàìîïðîèçâîëüíîå âûäåëåíèå æèäêîñòè èç ñòóäíåé è ãåëåé, óìåíüøåíèå èõ îáúåìà çà ñ÷åò óïðî÷íåíèÿ êàðêàñà, ñîñòîÿùåãî èç ìàêðîìîëåêóë Â Ì Ñ èëè âûñîêîäèñïåðñíûõ ÷àñòèö.

Ñìà÷èâàíèå — ñëåäñòâèå àäãåçèè æèäêîñòè ê òâåðäîé ïîâåðõíîñòè;
è ì ìåðñèîííîå ïðè ñïëîøíîì ñîïðèêîñíîâåíèå äâóõ ôàç Ò—Æ, êîíòàêòíîå — â îòíîøåíèè êàïåëü æèäêîñòè â ïðèñóòñòâèè òðåòüåé ôàçû (ãàçà), îïðääåëÿþùåå ôîðìó è ïëîùàäü êîíòàêòà êàïåëü ñ òâåðäîé ïîâåðõíîñòüþ.
Ñîëþáèëèçàöèÿ — âêëþ÷åíèå íåðàñòâîðèìûõ èëè ñëàáîðàñòâîðèìûõ âåùåñòâ (íàïðèìåð, óãëåâîäîðîäîâ è íêîòîðûõ ñïèðòîâ) â âîäå â ñîñòàâ ìèöåëë êîëëîèäíûõ ÏÀÂ.
Ñòóäíè — ñòðóêòóðèðîâàííûå ñèñòåìû, çàïîëíåííûå æèäêîñòüþ, êàðêàñ êîòîðûõ îáðàçóåòñÿ èç ìàêðîìîëåêóë ÂÌÑ.
Ñóñïåíçèè — ñåäèìåíòàöèîííî-íåóñòîé÷èâûå ñðåäíå- è ãðóáîäèñïåðñíûå ñèñòåìû ñ òâåðäîé äèñïåðñíîé ôàçîé è æèäêîé äèñïåðñèîííîé ñðåäîé.
Ñûïó÷èå ìàòåðèàëû (ïîðîøêè) — äèñïåðñíûå ñèñòåìû òèïà Ò—Ã, â êîòîðûõ èìåòñÿ íåïîñðåäñòâåííûé êîíòàêò ìåæäó ÷àñòèöàìè äèñïåðñíîé ôàçû.
Òåîðèÿ
ÁÝÒ (Áðóíàóýðà,Ýì ìåòà è Òåëëåðà) — ó÷èòûâàåò íàëè÷èå àêòèâíûõ öåíòðîâ è âîçì îæíîñòü îáðàçîâàíèÿ íåñêîëüêèõ ñëîåâ àäñîðáàòà .
ÄËÔÎ (íàçâàííàÿ ïî ïåðâûì áóêâàì ôàìèëèé ðàçðàáîòàâøèõ åå ó÷åíûõ — Äåðÿãèíà, Ëàíäàó, Ôåðâåÿ è Îâåðáåêà)— óñòîé÷èâîñòè è êîàãóëÿöèè, îñíîâàííàÿ íà ñîïîñòàâëåíèè ñèë ïðèòÿæåíèÿ (ìåæìîëåêóëÿðíûõ) è îòòàëêèâàíèÿ (ýëåêòðîñòàòè÷åñêèõ è äð.) ìåæäó ÷àñòèöàìè äèñïåðñíîé ôàçû è ïîçâîëÿþùàÿ ðåãóëèðîâàòü êîàãóëèðóþùåå äåéñòâèå ýëåêòðîëèòîâ.
Äóáèíèíà — îáúåìíîãî çàïîëíåíèÿ ïîð.
Ñìîëóõîâñêîâî— êèíåòèêè êîàãóëÿöèè .
Òèêñîòðîïèÿ — ñïîñîáíîñòü ñòðóêòóðèðîâàííûõ ñèñòåì âîññòàíàâëèâàòüñÿ ïîñëå ðàçðóøåíèÿ.
Òóðáèäèìåòðèÿ— ìåòîä îïðåäåëåíèÿ ðàçìåðîâ è êîíöåíòðàöèè ÷àñòèö çîëÿ, îñíîâàííûé íà ñïîñîáíîñòè âûñîêîäèñïåðñíûõ ñèñòåì ïîãëîùàòü ñâåò.
Ôèçèêî-õèìè÷åñêàÿ ìåõàíèêà — ïîãðàíè÷íàÿ îáëàñòü íàóêè, èçó÷àþùàÿ ñòðóêòóðíî-ìåõàíè÷åñêèå ñâîéñòâà äèñïåðñíûõ ñèñòåì.
Óäåëüíàÿ ïîâåðõíîñòü — ïëîùàäü, ïðèõîäÿùàÿñÿ íà åäèíèöó ìàññû (îáû÷íî 1 êã) èëè îáúåìà (1 ì^3) ÷àñòèö äèñïåðñíîé ôàçû.
Óñòîé÷èâîñòü — ñïîñîáíîñòü äèñïåðñíûõ ñèñòåì ñîõðàíÿòü ñîñòàâ íåèçìåííûì;êîíöåíòðàöèÿ äèñïåðñíîé ôàçû è ðàñïðåäåëåíèå ÷àñòèö ïî ðàçìåðàì îñòàþòñÿ ïîñòîÿííûìè âî âðåìåíè.
Óðâåíåíèå
Ãèááñà — ôóíäàìåíòàëüíîå óðàâíåíèå àäñîðáöèè.
Êåëüâèíà — èçìåíåíèå äàâëåíèÿ íàñûùåííîãî ïàðà íàä èñêðèâëåííîé ïîâåðõíîñòüþ.
Ëåíãìþðà — ìîíîìîëåêóëÿðíîé àäñîðáöèè.
Ìàðêà- Êóíà-Õàóâèíêà — ñâÿçü ìåæäó õàðàêòåðèñòè÷åñêîé âÿçêîñòüþ è ìîëåêóëÿðíîé ìàññîé Â Ì Ñ è ðàâíîâåñíîâåñíîé ðàáîòû àäãåçèè.

Ðýëåÿ — ðàñïðåäåëåíèå ñâåòà.

ñâîáîäíîé ïîâåðõíîñòíîé ýíåðãèè.

Ôðåéíäëèõà — ýìïèðè÷åñêîå, äëÿ èçîòåðìû àäñîðáöèè.

Ø è ø ê î â ñ ê î ã î —óìåíüøåíèå ïîâåðõíîñòíîãî íàòÿæåíèÿ â ðåçóëüòàòå àäñîðáöèè.

Ýéíøòåéíà — âÿçêîñòè ñâîáîäíîäèñïåðñíûõ ñèñòåì .

Ýéíøòåéíà- Ñì î ëóõî â ñê î ã î — îïðåäåëåíèå ñäâèãà âûñîêîäèñïåðñíûõ ñèñòåì â ðåçóëüòàòå áðîóíîâñêîãî äâèæåíèÿ.

Ýëåêòðîñìîñ — ïåðåìåùåíèå äèñïåðñèîííîé ñðåäû ïîä äåéñòâèåì íåøíåãî ýëåêòðè÷åñêîãî ïîëÿ.

Ýëåêòðîôîðåç — äâèæåíèå ÷àñòèö äèñïåðñíîé ôàçû ïîä äåéñòâèåì íåøíåãî ýëåêòðè÷åñêîãî ïîëÿ.

Ýìóëüñèè — äèñïåðñíûå ñèñòåìû, äèñïåðñíàÿ ôàçà è äèñïåðñèîííàÿ ñðåäà êîòîðûõ ñîñòîÿò èç âçàèìîíåðàñòâîðèìûõ èëè ñëàáîðàñòâîðèìûõ æèäêîñòåé.

Ýôôåêò Ðåáèíäåðà — àäñîðáöèîííîå ïîíèæåíèå ïðî÷íîñòè òâåðäûõ òåë.

49.Òåðìîäèíàìèêà äèñïåðñíûõ ñèñòåì.

Ó÷èòûâàÿ, ÷òî ñòåïåíè äèñïåðñíîñòè åñòü âåëè÷èíà, îáðàòíàÿ óäâîåííîìó ðàäèóñó äèñïåðñíîé ôàçû, è èñïîëüçóÿ óðàâíåíèÿ Ýéíøòåéíà-Ñìîëóõîâñêîãî è Íåðíñòà äëÿ îïðåäåëåíèÿ êîýôôèöèåíòà äèôôóçèè ÷àñòèö, èìåì:

$$\Psi = \frac{1}{2r},$$

$$D_{Ýéí.-Ñìî ë.} = \frac{RT}{6\pi\eta r D} \text{ - äëÿ 1- ãî ìîëÿ,}$$

$$D_{Íåðíñò} = \frac{1}{2RT}\left(\frac{1}{l_-} + \frac{1}{l_+}\right),$$

ïîëó÷àåì ïðè ïîäñòàíîâêå â ôîðìóëó ñòåïåíè äèñïåðñíîñòè âìåñòî ðàäèóñà äàííûõ èç óðàâíåíèÿ Ýéíøòåéíà (15.1):

$$\Psi = \frac{3\pi\eta D}{RT} \quad (15.1)$$

Äàëåå âîñïîëüçóåìñÿ óðàâíåíèåì Íåðíñòà è âìåñòî êîýôôèöèåíòà äèôôóçèè ïîäñòàâèì äàííûå èç ýòîãî óðàâíåíèÿ, ðåçóëüòàò åñòü (15.2):

$$\Psi = \frac{3\pi\eta \cdot 2RTl_-l_+}{RT(l_- + l_+)} = 6\pi\eta\left(\frac{l_- \cdot l_+}{(l_- + l_+)}\right) \quad (15.2)$$

Ââîäÿ ÷èñëà ïåðåíîñà äëÿ îïèñàíèÿ ïîäâèæíîñòè êàòèîíîâ è àíèîíîâ ìèöåëëû(15.3), ïîäñòàâèì èõ â óðàâíåíèå (15.2) è ïîëó÷àåì (15.4):

$$\left.\begin{aligned} t_+ &= \frac{l_+}{l_+ + l_-} \\ t_- &= \frac{l_-}{l_+ + l_-} \end{aligned}\right\} \quad (15.3)$$

$$\Psi = 6 \cdot \boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{h} \cdot t_- \cdot t_+ \cdot (l_+ + l_-) \quad (15.4)$$

Âàæíîå îòíîøåíèå (15.4), ïîëó÷åííîå äëÿ îäíîãî ìîëÿ äèñïåðñíîé ôàçû, ñâèäåòåëüñòâóåò, ÷òî äèñïåðñíîñòü ïðÿìîïðîïîðöèîíàëüíà ÷èñëàì ïåðåíîñà è ñóììå ïîäâèæíîñòåé êàòèîíîâ è àíèîíîâ ìèöåëëû, ò.å. îïðåäåëÿåòñÿ âíóòðèìîëåêóëÿðíûìè ñâîéñòâàìè ìèöåëëû.

Ïðè îáðàçîâàíèè ïîâåðõíîñòè (s) íåêîòîðîé äèñïåðñíîé ÷àñòèöåé èçìåíåíèå ýíåðãèè Ãèááñà(15.5), ýíòðîïèè(15.6) è ýíòàëüïèè(15.7) äèñïåðñíîé ôàçû îïèñûâàþòñÿ âåëè÷èíàìè:

$$\Delta G = \boldsymbol{s} \cdot \Delta s \ (15.5),$$

$$\Delta S = -\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -\Delta s \cdot \left(\frac{d\boldsymbol{s}}{dT}\right)_P \ (15.6),$$

$$\Delta H = \Delta G - T \cdot \Delta S = \Delta s \cdot \left[\boldsymbol{s} - T \cdot \left(\frac{d\boldsymbol{s}}{dT}\right)_P\right] (15.7)$$

Ïîñêîëüêó ïîâåðõíîñòíîå íàòÿæåíèå ñ ïîâûøåíèåì òåìïåðàòóðû óìåíüøàåòñÿ, îáðàçîâàíèå íîâîé ïîâåðõíîñòè ñîïðîâîæäàåòñÿ óâåëè÷åíèåì ýíòðîïèè. Îíî ïðîèñõîäèò ñ ïîãëîùåíèåì òåïëà èç îêðóæàþùåé ñðåäû è ñîïðîâîæäàåòñÿ îõëàæäåíèåì ñèñòåìû, åñëè íå ïîâîäèòü òåïëà èçâíå. Äëÿ âûñîêîäèñïåðñíûõ ïðèìåñåé èçìåíåíèå ýíòàëüïèè äîñòèãàåò íåñêîëüêèõ êèëîäæîóëåé íà ìîëü. Èç ïðèâåäåííîãî óðàâíåíèÿ (15.7) ñëåäóåò, ÷òî ïðèâåäåííîå óðàâíåíèå äëÿ äèñïåðñíîé ñèñòåìû ÿâëÿåòñÿ ïðÿìûì àíàëîãîì óðàâíåíèÿ Ãèááñà-Ãåëüìãîëüöà äëÿ èçìåíåíèÿ ýíòàëüïèè äèñïåðñíîé ñèñòåìû ñ òåìïåðàòóðîé!

Ëåêöèÿ ¹ 16

Õèìè÷åñêèé äèçàéí.

Ïëàí:

50.Óíèâåðñàëüíàÿ êîìïüþòåðíàÿ ìîäåëü (UCMOR).
51.Õèìè÷åñêèé òðåíàæåð IGRACHEM.
52.Àíàëîã Word(a)—õèìè÷åñêèé äèçàéí ACD.

50.Óíèâåðñàëüíàÿ êîìïüþòåðíàÿ ìîäåëü (UCMOR).

Èíòåãðèðîâàííàÿ ñðåäà UCMOR-óíèâåðñàëüíàÿ êîìïüþòåðíàÿ ìîäåëü â äåéñòâèÿõ - ïîçâîëÿåò ðåøàòü çàäà÷è êàê íåîðãàíè÷åñêîé, ôèçè÷åñêîé õèìèè, òàê è çàäà÷è ôèçè÷åñêîãî ìàòåðèàëîâåäåíèÿ. Â îñíîâàíèè UCMOR ëåæèò ìåòîä ñðàâíèòåëüíîãî ðàñ÷åòà ôèçèêî-õèìè÷åñêèõ ñâîéñòâ âåùåñòâ(ñì.ôàéë "halogen.mcd") è àíàëîã ïðèíöèïà ñèììåòðèè Êþðè ("ýëåìåíòû ñèììåòðèè ïðè÷éí äîëæíû ïîâòîðÿòüñÿ è â ðåçóëüòàòàõ").Ôèçèêî-õèìè÷åñêèé ñìûñë èíêðåìåíòîâ â ìåòîäàõ ñðàâíèòåëüíîãî ðàñ÷åòà,çàäàâàåìûõ ðåãðåññèîííûìè è äèñêðèìèíàíòíûìè ôóíêöèÿìè èëè èàðàðõè÷åñêèìè âåêòîðàìè,îïðåäåëÿåòñÿ ýëåêòðîííûì ñòðîåíèåì êâàçèàòîìîâ âåùåñòâà è çàäàåòñÿ ïîëèíîìàìè ×åáûøåâà,êîýôôèöèåíòû êîòîðûõ îïèñûâàþò èíâàðèàíòíîå, ëèíåéíîå,êâàäðàòè÷íîå èçìåíåíèå ýíåðãèè êâàçèàòîìà äëÿ s,p,d ýëåêòðîííîâ ñ ìàãíèòíûìè êâàíòîâûìè ÷èñëàìè ïðè m=0,1,2 îò âåëè÷èíû êâàçèìïóëüñà íà êàðòå ðàñïðåäåëåíèÿ ýëåêòðîííûõ ïîëîñ(ÊÐÝÏ-àíàëîã çîííîé ñòðóêòóðû)ïðè âåëè÷èíå ýíåðãèè Ôåðìè EF(ñì.ôàéë "krep2.mcd").Ýòè 13 çíà÷åíèé êîýôôèöèåíòîâ ×åáûøåâà è ýíåðãèÿ Ôåðìè ñîñòàâëÿþò áàçó äàííûõ â ôîðìå ôàéëîâ: äëÿ âåêòîðîâ-"ýëåìåíò. dat.",äëÿ ìàòðèö-"ýëåìåíò.prn"èëè ñîåäèíåíèé ýëåìåíòîâ,íàïðèìåð:"BN.prn", ïðèãëàøååìûõ äëÿ âûïîëíåíèé îïåðàöèé â ïðîãðàìì êîìàíäàìè:READ,READPRN.

Ïðîñòåéøèé ïðèìåð èñïîëüçîâàíèÿ ÊÐÝÏ äëÿ âûÿâëåíèÿ êàòàëèòèè÷åñêîé àêòèâíîñòè ýëåìåíòîâ â ðåàêöèè ðàçëîæåíèÿ ïåðåêèñè âîäîðîäà èëèþñòðèðóåòñÿ ïðîãðàììîé: "katalyse.mcd".

Ïî àíàëîãèè ðåøàþòñÿ ñëåäóþùèå çàäà÷è â îáëàñòè:

à.íåîðãàíè÷åñêàÿ õèìèÿ:ïðåäñêàçàíèå âîçìîæíîñòè ñèíòåçà ñîåäèíåíèÿ è åãî ñâîéñòâ â òðîéíîé ñèñòåìå(syntez6.mcd);âîçìîæíîñòü ñèíòåçà ñîåäèíåíèé â áèíàðíîé ñèñòåìå ñ çàäàííûìè ñâîéñòâàìè(Ins. mcd); ðàñ÷åò ñâîéñòâ áèíàðíûõ òóãîïëàâêèõ ñîåäèíåíèé(meb.mcd);ðàñ÷åò ñâîéñòâ ñîåäèíåíèé ðçý áèíàðíîãî ñîñòàâà(Inb.mcd);ðàñ÷åò ñâîéñòâ îêñèäîâ ðçý(Ino.mcd);

á.ôèçè÷åñêàÿ õèìèÿ:ðàñ÷åò ýíåðãåòèêè è äåôåêòîîáðàçîâàíèÿ òóãîïëàâêèõ ñîåäè-íåíèé(defects.mcd);ðàñ÷åò ìåõàíèçìà è íàïðàâëåíèÿ ðåàêöèè ñèíòåçà ñîåäèíåíèé â ñìåñè òâåðäûõ âåùåñòâ(solreme.mcd); ïðîãíî-

çèðîâàíèå òèïà êðèñòàëëè÷åñêîé ñòðóêòóðû îáðàçóåìîãî ñîåäèíåíèÿ (kryst.mcd);ïðîãíîçèðîâàíèå ðåàêöèè êðèñòàëëèçàöèè (äèñòåêòèêà-ïåðèòåêòèêà),øèðîêîé,óçêîé îáëàñòè ãîìîãåííîñòè-perdi.mcd; ïðîãíîçèðîâàíèå îáëàñòè è ïàðàìåòðîâ ðàññëàêâàíèÿ ñèñòåìû(rsl.mcd);

â.Ôèçè÷åñêîå ìàòåðèàëîâåäåíèå: ïðîãíîçèðîâàíèå ôèçèêî-ìåõàíè÷åñêèõ ñâîéñòâ çåðíèñòîé ñðåäû:ñòåêëî(sklo.mcd); êåðàìèêà(ceramic.mcd); ñòàëü(steel.mcd); áåòîí (beton.mcd); àëþìèíèåâûå ïðîòåêòîðíûå ñïëàâû,ðàôèíèðîâàíèå àëþìèíèÿ îò íàòðèÿ (alloys.mcd) ; îïòèìèçàöèÿ òåõíîëîãèè ïîëó÷åíèÿ ïëåíî÷íûõ ïîêðûòèé (films. mcd); âëèÿíèå âûñîêèõ äàâëåíèé íà ôèçèêî-õèì÷åñêèå ñâîéñòâà ìàòåðèàëîâ (êàðáèäû, íèòðèäû,ñèëèöèäû)-(hpress1.mcd;hpress2.mcd); ïðîãíîçèðîâàíèå ñâîéñòâ îðãàíè÷åñêèõ è ëåêàðñòâåííûõ âåùåñòâ(klop.mcd);

ã.èñïîëüçîâàíèå ìàòåìàòè÷åñêèõ ìîäåëåé â îïèñàíèè êâàíòîâî-õèìè÷åñêèõ ðàñ÷åòîâ, êèíåòè÷åñêèõ è äèôôóçèîííûõ ÿâëåíèé â õèìè÷åñêèõ ïðîöåññàõ (atom. mcd; atomplot.mcd; poli.mcd; fokker.mcd; topochem.mcd),à òàêæå äëÿ îïèñàíèÿ äèñïåðñèè îòè÷åñêèõ ñâîéñòâ âåùåñòâ ïî ìîäåëè Êðàìåðñà-Êðîíèãà (kramkut.mcd),ðåøåíèÿ ãåîõèìè÷åñêî çàäà÷è ðàñïðîñòðàíåííîñòè ýëåìåíòîâ â çåìíîé êîðå,ýíñòàòèòîâûõ õîíäðèòàõ,ñîëåé÷íîé ñèñòåìå(geochem.mcd);

ä.èñïîëüçîâàíèå ñòàòèñòè÷åñêèõ è äèñêðèìèíàíòíûõ êàòåãîðèé äëÿ ðàñ÷åòîâ â îïåðàöèÿõ ñ ìàññèâàìè,íàïðèìåð,ôèçèêî-õèì÷åñêèõ äàííûõ äëÿ âûÿâëåíèÿ íåîáõîäèìîé è äîñòàòî÷íîé ôîðìû îïèñàíèÿ ñâîéñòâ ìàòåðèàëîâ (stat1. mcd; stat2. mcd; diskr1.mcd;diskr2.mcd;).

Èíòåãðèðîâàííàÿ ñðåäà UCMOR ìîæåò áûòü ðåêîìåíäîâàíà êàê äëÿ ñïåöèàëüíûõ ïðîãíîçòè÷åñêèõ íàó÷íûõ öåëåé, òàê è â êà÷åñòâå ñâîåîáðàçíîãî òðåíàæåðà äëÿ ïîëó÷åíèÿ ó÷àùèìñÿ ñâääåíèé ïî ôóíäàìåíòàëüíûì äèñöèïëèíàì(õèìèè,ôèçèêè, ìàòåìàòèêè) ïðèìåíèòåëüíî ê èçó÷åíèþ ñòðîåíèÿ âåùåñòâà, ïðèíáðåòåíèþ àïðèîðíîãî ïïûòà â ðàìêàõ êîíñòóèðîâàíèÿ ìàòåðèàëîâ è êîìïîçèöèîííûõ ñðåä îðãàíè÷åñêîé è íåîðãàíè÷åñêîé ïðèðîäû. Ïîýòîìó UCMOR-ýòî ñðåäñòâî íå òîëüêî äëÿ îïûòíîãî ïîëüçîâàòåëÿ,îáëàäàþùåãî íâûêàìè ðàáîòû ñ ïåðñîíàëüíûì êîìïþòåðîì è âëàäåþùåãî ìåòîäàìè ôèçè÷åñêîãî ìàòåðèàëîâåäåíèÿ,íî è äëÿ òåõ,êòî ìåòîäîì äèäåîãàà ñ êîìïþòåðîì õîòåë áû ïðèîáðåñòè îïûò ðàáîòû ïî ðàñ÷åòó ñâîéñòâ ìàòåðèàëîâ êàê ïåðèîäè÷åñêîé ôóíêöèè ýëåêòðîíîãî ñòðîåíèÿ êâàçèàòîìîâ,ñîñòàâëÿþùèõ äàííûå âåùåñòâî, ìàòåðèàë,êîìïîçèò.[20]

51.Õèìè÷åñêèé òðåíàæåð IGRACHEM.

Õèìè÷åñêèé òðåíàæåð âêëþ÷àåò â ñåáÿ ðàçíîîáðàçíûå ïðîãðàììû, îáû÷íî èñïîëíÿåìûå â DOS îáîëî÷êå:

1. Ïåðèîäè÷åñêàÿ òàáëèöà ýëåìåíòîâ Ä.È. Ìåíäåëååâà.

[20].ñì .http://www.stu.ru/~kutolin/Default.htm; C.À.Êóòîëèí.Ôèçèêî-õèì è÷åñêàÿ ìåõàíèêà çåðíèñòîé ñðåäû â ìàòåðèàëîâåäåíèè,òåõíèêâ,íàóêâ// Ãåñòíèê ÑÃÓÏÑ, âûï.1,1999.-160-169.

2.Ðàñ÷åò ìîëåêóëÿðíîãî âåñà è êîíöåíòðàöèè ðàñòâîðîâ ïî âàîäèìîé õèìè÷åñêîé ôîðìóëå.

3.Âèçóàëèçàöèÿ ïðîöåññîâ äèôôóçèè è áðîóíîâñêîãî äâèæåíèÿ.

4.Óïðîùåííûé âàðèàíò ïîñòðîåíèÿ, â òîì ÷èñëå ïðîñòðàíñòâåííîãî ðàñïîëîæåíèÿ ìîëåêóëÿðíîé ñòðóêòóðû âåùåñòâà ïî ââîäèìûì ïàðàìåòðàì âåëè÷èí õèìè÷åñêîé ñâÿçè.

5.Áàçà äàííûõ î ñâîéñòâàõ õèìè÷åñêèõ ýëåìåíòîâ è àíàëèòè÷åñêèõ ðåàêòèâàõ.

6. Ìíîãîôóêöèîíàëüíûé ñ ïðèìåíåíèåì ðåøåíèÿ õèìè÷åñêèõ çàäà÷ ìàòåìàòè÷åñêèé ïðîãðàììèñò áåç çíàíèÿ ïðîãðàììèðîâàíèÿ(cak.exe).

7. Ïîñòðîåíèå êðèòàëëè÷åñêîé ðåøåòêè ïî äàííûì ïàðàìåòðîâ àòîìîâ è ìîëåêóë.

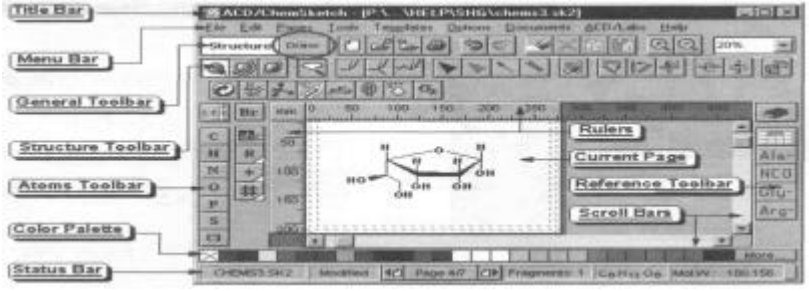
8. Ïîñòðîåíèå â äâóõ-,òðåõìåðíîì ïðîñòðàíñòâå ðåçóëüòàòîâ ïðîòåêàíèÿ öåïíûõ ïðîöåññîâ â èò ãðàôè÷åñêîé è àíàëèòè÷åñêîé èíòåðïðåòàöèè, â òîì ÷èñëå è àâòîâîëíîâûõ ïðîöåññîâ.

9.Ñïåöèàëèçèðîâàííûé òðåíàæåð ïî àíãëèçèðîâàííûì íàçâàíèÿì ýëåìåíòîâ è îïèñàíèþ ñâîéñòâ ýëåìåíòîâ.

10.Âèçóàëèçàöèÿ ýíåðãèè ïîòåíöèàëüíî-êèíåòè÷åñêîãî âçàèìîäåéñòâèÿ ÷àñòèö è äð.

52.Àíàëîã Word(a) ¾ õèìè÷åñêèé äèçàéí ACD.

Â íàñòîÿùåå âðåìÿ êîìïüþòåðíûå ïðîãðàììû ðàçëè÷íîãî òèïà ïîçâîëÿþò íå òîëüêî ïîëüçîâàòüñÿ ñàìûìè ðàçíûìè áàçàìè äàííûõ î õèìè÷åñêèõ, ôèçè÷åñêèõ è ôèçèêî-õèìè÷åñêèõ ñâîéñòâàõ ñîåäèíåíèé ñòåðåîõèìèè, íî è ïðîâèòèðîâàòü ðàçíûå òèïû õèìè÷åñêèõ ñîåäèíåíèé îðãàíèêè, èñïîëüçóÿ ìåòîäû "õèìè÷åñêîãî äèçàéíà". Ïðèìåðîì òàêèõ ïðîãðàìì ìîãóò ñëóæèòü,íàïðèìåð: ACD. Chem. Sketch.; ACD.Chem.Folder.; Chem. Lab. è äðóãèå ïðîãðàììû. Íèæå ïðèâîäèòñÿ ðèñóíîê, èçîáðàæàþùèé ïàíåëü óïðàâëåíèÿ òàêèì õèìè÷åñêèì äèçàéíîì:



Ðåêîìåíäóåìûå ó÷åáíèêè, ó÷åáíûå ïîñîáèÿ, ìåòîäè÷åñêèå óêàçàíèÿ

Àäñîðáöèÿ è êàòàëèç. – ÌÓ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1987.
Áàöàíîâ Ñ.Ñ. Ýêñïåðèìåíòàëüíûå îñíîâû ñòðóêòóðíîé õèìèè. Ñïðàâî÷íîå ïîñîáèå. Ì.: Èçä. Ñòàíäàðòîâ, 1986.
Áèîãðàôèè âåëèêèõ õèìèêîâ ïîä ðåä. Ê.Õàéíèãà. Ì.: Ìèð, 1981.
Âûäàþùèåñÿ õèìèêè ìèðà (àâòîðû: Â.À.Âîëêîâ, Å.Â.Âîíñêèé, Ã.È.Êóçíåöîâà). Ì.: ÂØ, 1991.
Âûñîêîìîëåêóëÿðíûå ñîåäèíåíèÿ. – ÌÓ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1982.
Âÿçêîñòü è ïîâåðõíîñòíîå íàòÿæåíèå âîäíûõ ðàñòâîðîâ. – ÌÓ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1990.
Ãëèíêà Í.Ë. Çàäà÷è è óïðàæíåíèÿ ïî îáùåé õèìèè. Ì.: ÂØ, 1979.
Ãëèíêà Í.Ë. Îáùàÿ õèìèÿ. Ì.: ÂØ, 1989.
Ðåøèí Å.Í. Îñíîâû õèìè÷åñêîé êèíåòèêè. Ì.: ÂØ, 1976.
Ðåøèí Å.Í. Îñíîâû õèìè÷åñêîé òåðìîäèíàìèêè. Ì.: ÂØ, 1978.
Æåñòêîñòü âîäû. – ÌÓ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1984.
Èñïîëüçîâàíèå òâåðäîôàçíûõ ðåàêöèé â ïðîèçâîäñòâå ñòðîèòåëüíûõ ìàòåðèàëîâ. – ÌÓ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1981.
Êàðàïåòüÿíö Ì.Õ. Ââåäåíèå â òåîðèþ õèì è÷åñêèõ ïðîöåññîâ. Ó÷åá. ïîñîáèå äëÿ Âóçîâ. Ì.: ÂØ, 1975.
Êèì À.Ì. Õèì è÷åñêàÿ ýêîëîãèÿ ÷äëîâåêà. Íîâîñèáèðñê: ÍÃÏÓ, 1997.
Êèðåêâ Â.À. Ìåòîäû ïðàêòè÷åñêèõ ðàñ÷åòîâ â òåðìîäèíàìèêå õèì è÷åñêèõ ðåàêöèé. Ì.: Õèìèÿ,1970.
Êóðñ õèìèè ïîä ðåäàêöèåé: Ã.Ê.Äìèòðèåâà, Ã.Ï.Ëó÷èíñêîãî, Â.È. Ñåìèøèíà. Ì.: ÂØ, 1988, ÷.1, 2.
Êóòîëèí Ñ.À., Êèì À.Ì. Êâàíòîâî-õèì è÷åñêèå ðàñ÷åòû è êîìïüþòåðíîå ìîäåëèðîâàíèå ñâîéñòâ îðãàíè÷åñêèõ ñîåäèíåíèé. Íîâîñèáèðñê: ÍÃÏÓ, 1992.
Êóòîëèí Ñ.À., Êèì À.Ì. Òåîðèÿ ÊËÎÏ è êîìïüþòåðíîå ìîäåëèðîâàíèå ñâîéñòâ îðãàíè÷åñêèõ ñîåäèíåíèé. Íîâîñèáèðñê: ÍÃÏÓ, 1991.
Êóòîëèí Ñ.À., Êîòþêîâ Â.È. ,Ïèñè÷åíêî Ã.Ì. Êèáåðíåòè÷åñêèå ìîäåëè â ìàòåðèàëîâåäåíèè. Íîâîñèáèðñê: Chem.Lab.NCD.,1996.
Êóòîëèí Ñ.À., Íåé÷ À.È. Ôèçè÷åñêàÿ õèìèÿ öåòíîãî ñòåêëà. Ì.: Ñòðîéèçäàò, 1988.
Êóòîëèí Ñ.À., Ïèñè÷åíêî Ã.Ì. Îáùàÿ è íåîðãàíè÷åñêàÿ õèìèÿ. Íîâîñèáèðñê: ÕË. ÌÀÍÖÍÇ,1998. -2-å ñòåðåîò.èçä.
Êóòîëèí Ñ.À., Ïèñè÷åíêî Ã.Ì. Õèìèÿ (óñòàíîâî÷íûé êóðñ ëåêöèé) Íîâîñèáèðñê: ÕË. ÌÀÍÖÍÇ,2000. -5-å èñïðàâ.èçä.
Êóòîëèí Ñ.À., Ïèñè÷åíêî Ã.Ì. Õèìèÿ è ìèêðîáèîëîãèÿ âîäû. Íîâîñèáèðñê: ÕË. ÌÀÍÖÍÇ,2000. -4-å ïåðåðàá.èçä.

ÝËÅÌÅÍÒÀÐÍÛÉ ÊÓÐÑ ÔÈÇÈ×ÅÑÊÎÉ ÕÈÌÈÈ

Êóòîëèí Ñ.À., Ïèñè÷åíêî Ã.Ì., Êàïðàí À.Ñ. Êîìïüþòåðíûå ìîäåëè êîíñòðóêöèîííûõ ñâîéñòâ ñòàëåé. Íîâîñèáèðñê: ÕËÈ. ÌÀÍ ÖÍÇ, 1998.-3èçä.

Êóòîëèí Ñ.À., Ïèñè÷åíêî Ã.Ì., Êîòþêîâ Â.È. Íåîðãàíè÷åñêîå ìàòåðèàëîâåäåíèå. Íîâîñèáèðñê: ÕËÈ. ÌÀÍ ÖÍÇ, 1997.

Êóòîëèí Ñ.À., ×åðíîâðîâêèí Ä.È. Ïëåíî÷íûå ìàòåðèàëîâåäåíèå ðåäêîçåìåëüíûõ ñîåäèíåíèé. Ì.: Ìåòàëëóðãèçäàò, 1981.

Ëàáîðàòîðíàÿ ðàáîòà «Èññëåäîâàíèå ðåîëîãè÷åñêèõ ñâîéñòâ íåôòåé è íåôòåïðîäóêòîâ» ñ êîíòðîëüíûì âîïðîñàìè è ýëåìåíòàìè ÒÑÎ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1982.

Ëüþèñ Â. Òåîðèÿ êâàíò â ôèçè÷åñêîé õèìèè. Ëåíèíãðàä: Academia, 1924.

Ìåòîäè÷åñêèå ðàçðàáîòêè ïî èíôîðìàöèè è ýíòðîïèè õèìè÷åñêèõ ïðîöåññîâ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1985.

Ìåòîäè÷åñêèå óêàçàíèÿ ê ïðàêòè÷åñêèì çàíÿòèÿì ïî õèìèè «Ôèçè-÷åñêàÿ ìåòîäû àíàëèçà». ×.1, 2. Íîâîñèáèðñê: ÑÃÀÏÑ, 1994.

Ìåòîäè÷åñêèå óêàçàíèÿ ê ëàáîðàòîðíûì ðàáîòàì ïî êóðñó àíàëèòè-÷åñêîé õèìèè. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1991.

Ìåòîäè÷åñêèå óêàçàíèÿ ê ëàáîðàòîðíûì ðàáîòàì ïî êóðñó îáùåé õèìèè. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1993.

Ìåòîäè÷åñêèå óêàçàíèÿ ê ëàáîðàòîðíûì ðàáîòàì ïî êóðñó ôèçè÷åñêîé è êîëëîèäíîé õèìèè. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1993.

Îêèñëèòåëüíî-âîññòàíîâèòåëüíûå ðåàêöèè. – ÌÓ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1987.

Îïðåäåëåíèå ýëåêòðîïðîâîäíîñòè ïðèðîäíûõ è ñòî÷íûõ âîä.– ÌÓ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1990.

Îñíîâíûå çàêîíû õèìèè. – ÌÓ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1984.

Î÷èñòêà ïðèðîäíûõ è ñòî÷íûõ âîä ìåòîäîì êîàãóëÿöèè.– ÌÓ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1987.

Ïèñàðæåâñêèé Î.Ì åíäåëåâ. Ì.: ÌÃ, 1951.

Ïîíÿòèå î õèìè÷åñêîì ñðîäñòâå. – ÌÓ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1985.

Ïîïóëÿðíàÿ áèáëèîòåêà õèìè÷åñêèõ ýëåìåíòîâ (Ag–...). Ì.: Íàóêà, 1977.

Ïîïóëÿðíàÿ áèáëèîòåêà õèìè÷åñêèõ ýëåìåíòîâ (H–Pd). Ì.: Íàóêà, 1983.

Ðàìñåé–Îñòâàëüä. Èç èñòîðèè õèìèè. Ïåòåðáóðã: ÃÈÇ, 1921.

Ðóêîâîäñòâî ïî ëåêöèîííûì äåìîíñòðàöèÿì ïî îáùåé õèìèè. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1978.

Ñîêîëîâñêàÿ Ç.Ê. 300 áèîãðàôèé ó÷åíûõ. Ì.: Íàóêà, 1982.

Ñòðîìáåðã À.Ã., Ëåëü÷óê Õ.À., Êàðòóøèíñêàÿ À.È. Ñáîðíèê çàäà÷ ïî õèìè÷åñêîé òåðìîäèíàìèêå. Ì.: ÂØ, 1985.

Ñòðîìáåðã À.Ã., Ñåì÷åíêî Ä.Ï. Ôèçè÷åñêàÿ õèìèÿ. Ì.: ÂØ, 1973;-4-èçä.2001-527Ñ.

Òåðìîäèíàìèêà ýëåêòðîëèòîâ. – ÌÓ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1983.

Ôèëèïïîâ Þ.Â., Ïîïîâè÷ Ì.Ï. Ôèçè÷åñêàÿ õèìèÿ. Ì.: ÌÃÓ, 1980.

Ø¸ïô Õ.Ã. Îò Êèðõãîôà äî Ïëàíêà. Ì.: Ìèð, 1981.

Ýëåêòðîííîå ñòðîåíèå ýëåìåíòîâ ïåðèîäè÷åñêîé ñèñòåìû â êîíäåíñèðîâàííîì ñîñòîÿíèè. – ÌÓ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1978.
Ýëåìåíòû êà÷åñòâåííîãî àíàëèçà. – ÌÓ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1980.
Ýíåðãåòèêà è íàïðàâëåííîñòü õèì è÷åñêèõ ïðîöåññîâ. – ÌÓ. Íîâîñèáèðñê: ÍÈÈÆÒ, 1981.

Редакцией ХЛ МАН ШПЗ

Ïðåäñòàâëåíû â èçäàíèè çà 1997-2000ãã. Ñëåäóþùèå íàó÷íî-ïîïóëÿðíûå àâòîðîâ:

1. Êóòîëèí Ñ.À., Ïèñè÷åíêî Ã.Ì. *Îáùàÿ è íåîðãàíè÷åñêàÿ õèìèÿ.* Íîâîñèáèðñê: ÕË. ÌÀÍ ÖÍÇ,1998. -2-å ñòåðåîò.èçä.
2. Êóòîëèí Ñ.À., Ïèñè÷åíêî Ã.Ì. *Õèìèÿ (óñòàíîâî÷íûé êóðñ ëåêöèé)* Íîâîñèáèðñê: ÕË. ÌÀÍ ÖÍÇ,2000. -5-å èñïðàâ.èçä.
3. Êóòîëèí Ñ.À., Ïèñè÷åíêî Ã.Ì. *Õèìèÿ è ìèêðîáèîëîãèÿ âîäû.* Íîâîñèáèðñê: ÕË. ÌÀÍ ÖÍÇ,2000. -4-å ïåðåðàá.èçä.
4. Êóòîëèí Ñ.À., Ïèñè÷åíêî Ã.Ì., Êàïðàí À.Ñ. *Êîìïüþòåðíûå ìîäåëè êîíñòðóêöèîííûõ ñâîéñòâ ñòàëåé.* Íîâîñèáèðñê: ÕË. ÌÀÍ ÖÍÇ, 1998.-3èçä.
5. Êóòîëèí Ñ.À., Ïèñè÷åíêî Ã.Ì., Êîòþêîâ Â.È. *Íåîðãàíè÷åñêîå ìàòåðèàëîâåäåíèå.* Íîâîñèáèðñê: ÕË. ÌÀÍ ÖÍÇ, 1997.
6. Êóòîëèí Ñ.À.,Ïèñè÷åíêî Ã.Ì. *Ââåäåíèå â òåîðèþ òåõíîëîãè÷åñêèõ ïðîöåññîâ (Êóðñ ëåêöèé äëÿ ÂÒÓÇîâ).* Íîâîñèáèðñê: ÕË ÌÀÍ ÖÍÇ,2000.

ÓÄÊ54(078)
ÁÁÊ24.3
Ê01

Kutolin S.A., Pisichenko G.M. Partial rate of physical chemistry (Summary of lectures for the students of technical HIGH SCHOOLS). Novosibirsk: Pub.House.-in Chem. Lab. NCD, 2001. - 104p.

ISBN-5-85921-054-075

The summary of lectures for the students of engineering specialities of high SCHOOLS. The rate of lectures is generalisation in field of engineering and chemical design in the shape of computer model operation of processes and phenomena, which are designed by the academician S.A.Kutolin already more 30Y. And term - corr. G.M.Pisichenko. Were approved including on devices of organic and pharmacological chemistry.

In essence rate corresponds(meets) to volume of a material of a speciality 330200- Engineering protections of a surrounding medium, which provides by the standard of training 600 educational clocks on inorganic, physical and organic chemistry for the students I-III of rates, and as includes a rate - " Constructional materials " as materials composition for the various target programs of transport subjects.

In lectures are submitted not only basic legitimatise, but also is profound the questions of the physicochemical analysis both computer model operation of the phenomena and processes of chemistry in light of the periodic law of D.I.Mendeleev, chemical bond, thermodynamics of a structure of solutions and crystals, properties colloid and disperse systems are unmade, see, for example, monographs with a diskette for the COMPUTER is more widely submitted: S.A.Kutolin , V.I.Kotjukov, G.M.Pisichenko« Cybernetic models in engineering», Novosibirsk: Chem. Lab. NCD, 1996. 226ñ., and booklet: S.A.Kutolin , G.M.Pisichenko, A.S.Kapran. « Computer models of constructional properties of steels. Novosibirsk: Chem. Lab. NCD, 1997-50ñ., S.A.Kutolin , G.M.Pisichenko, V.I.Kotjukov « Inorganic engineering » (Synthesis, property, model, cybernetics). - Manual. Novosibirsk: Chem. Lab. NCD, 1997. p.186.) —Chem.Abstr.,v.126,119426,1997; v.127, 208625, 1997; v.127,207659,1997.

To 205664-184 .
001 (069) -01

®© S.A.Kutolin , G.M.Pisichenko ., 2001

Ï å ð å ÷ å í ü

Íàó÷íûõ, íàó÷íî-ïåäàãîãè÷åñêèõ,
ýññåèñòè÷åñêèõ ðàáîò àâòîðîâ
ìîæíî íàéòè íà ñåðâåðàõ ïî Ô.È. Î.:

http:// info.spsl.nsc.ru
http:// www.lib.tpu.ru
http:// www.rsl.ru
http:// janus.uoregon.edu
http://www.stu.ru//~kutolin/Default.htm

Àêàäåìèê ÖÍÇ Êóòîëèí Ñ. À.
×ëåí-êîðð. ÖÍÇ Ïèñè÷åíêî Ã. Ì .

ÝËÅ Ì Å Í ÒÀÐ Í Û É ÊÓÐÑ
ÔÈÇÈ×ÅÑÊ Î É ÕÈ Ì ÈÈ

Êî íñïåêò ëåêöèé
äëÿ ñòóäåíòîâ òåõíè÷åñêèõ ÂÓÇîâ

Kutolin S.A., Pisichenko G.M.

Partial rate of physical chemistry

(Summary of lectures for the students of technical HIGH SCHOOLS).

Ïå÷àòàåòñÿ â ñî îòâåòñòâèè ñ Óñòàâî ì Àêàäåì èè (ï.2.5),
óòâåðæäåí íûì Ñîâåòî ì Ýêñïåðòîâ 15 èþëÿ 1996ã.

ÈÁ ¹ 1891

Ãàðíèòóðà NTTierce. Ôîðìàò 60õ841/16 4 ïå÷. ë.,4.5 ó÷.-èçä. ë. Çàêàç ¹ 933.Òèðàæ1100ýêç. Öåíà äîãîâîðíàÿ.

Èçäàòåëüñòâî Chem.Lab.NCD

630111, Íîâîñèáèðñê–111, à/ÿ – 325.

ÈÁ ¹ 11970.