

## **Б1.Б.16 ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

### **Часть 1. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

(демонстрационные материалы  
для самостоятельной работы студентов)

Направления обучения:

19.03.02 Продукты питания из растительного сырья

19.03.03 Продукты питания животного происхождения

19.03.04 Технология продукции и организация  
общественного питания

Рекомендовано методической комиссией  
факультета пищевых технологий

(протокол № 1 от « 31 » августа 2016 г.)

Составители:

доцент Нигматуллин Н.Г  
доцент Ганиева Е.С.

Рецензент:

доцент кафедры физиологии, биохимии и  
кормления животных

доцент Ганиев С.Б.

Ответственный за выпуск:

и.о. заведующий кафедрой химии

доцент Ярмухамедова Э.И.

# ЛИТЕРАТУРА

## Основная

1. Н.Г.Нигматуллин. Физическая и коллоидная химия. 2015.
2. Н.Г.Нигматуллин, Е.С.Ганиева. Практикум по физической и коллоидной химии. 2015.

## Дополнительная

1. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. Физическая химия. 2003.
2. В.В.Еремин и др. Задачи по физической химии.2003.
3. Н.Г.Нигматуллин. Физическая и коллоидная химия. 2014.
4. Н.Г.Нигматуллин. Лекции по физической и коллоидной химии. 2001.(для подготовки к лабораторным занятиям).
5. Нигматуллин, Н. Г. Физическая и коллоидная химия [Электронный ресурс]: учебное пособие для бакалавров /Н.Г.Нигматуллин. –2014. – Режим доступа: <http://biblio.bsau.ru/metodic/26765.pdf>
6. Нигматуллин, Н. Г. Практикум по физической и коллоидной химии [Электронный ресурс]: учебное пособие для бакалавров /Н. Г. Нигматуллин, Е. С. Ганиева. –2015. – Режим доступа: <http://biblio.bsau.ru/metodic/26766.pdf>

# ВВЕДЕНИЕ

❖ *Физическая химия – это наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основе общих принципов физики.*

Объектами ее изучения являются любые системы, в которых могут протекать:

- а) *химическая реакция, которая сопровождается разрывом и (или) образованием химических связей, в результате которой получается новое вещество;*
- б) *физико-химический процесс, при котором образуются или разрываются межмолекулярные связи, в результате которых не происходит образование новых веществ (растворение, плавление, испарение и другие).*
- ✓ *Главная задача физической химии – выяснение детального механизма явлений, математическое описание их и предсказание результата явления при заданных условиях.*

# **Основные разделы физической химии:**

1. Строение вещества.

✓ 2. Химическая термодинамика.

✓ 3. Химическая кинетика и катализ.

✓ 4. Фазовые равновесия.

✓ 5. Химические равновесия

6. Учение о растворах.

✓ 7. Электрохимия.

## **История физической химии**

- В 1752-1754 г.г. М.В.Ломоносов читал студентам Академии наук курс лекций «Введение в истинную физическую химию».
- В середине XIX века появились труды по термодинамике С.Карно, Ю.Майера, Д.Джоуля, Г.Гесса, Р.Клаузиуса, Д.Гиббса, Я.Вант-Гоффа; по молекулярно-кинетической теории и статистической физике Д.Максвелла, Л.Больцмана; по электрохимии М.Фарадея; по теории растворов С.Аррениуса, В.Оствальда, Д.И.Менделеева.
- В 1864 г. в Харьковском университете открылось физико-химическое отделение (Н.Н.Бекетов).
- В 1887 г. Я.Вант-Гофф и В.Оствальд основали физико-химический журнал «Zeitschrift für phisicalische Chemie».

# 1 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

- 1.1. Основные понятия термодинамики.
  - 1.2. Параметры системы и процессов.
  - 1.3. Начала термодинамики.
  - 1.4. Применение начал термодинамики для описания различных процессов.
  - 1.5. Термодинамические функции и направление процессов.
  - 1.6. Химический потенциал.
- *Термодинамика изучает взаимные превращения различных форм энергии.*
  - *Химическая термодинамика изучает превращение энергии в химических процессах, а также энергетические характеристики веществ.*

## 1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

1. **Энергия** (кинетическая, потенциальная, внутренняя).
2. **Система:** а) изолированная, закрытая, открытая;  
б) гомогенная, гетерогенная.
3. **Параметры системы:** а) основные, функции состояния  
б) экстенсивные, интенсивные
4. **Состояние системы:** равновесное (стабильное, метастабильное), стационарное, неравновесное
5. **Процесс:** а) круговой (цикл), изотермический, изобарный, изохорный, адиабатный, политропный;  
б) равновесный, неравновесный;  
в) прямой, обратный.



## 1.2 Параметры системы и процессов

1. **Давление**  $p$  ( $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$ ;  $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$ ;  $1 \text{ мм рт.ст.} = 1 \text{ Торр}$ ;  $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ ).
2. **Объем**  $V$  ( $1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ дм}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3 = 10^6 \text{ мл}$ ).
3. **Температура**  $T$ : абсолютная шкала температур - шкала Цельсия ( $t^0$ ), шкала Кельвина ( $T = t^0 + 273,16$ ), и шкала Фаренгейта ( $\frac{t^{\circ\text{C}}}{100} = \frac{t^{\circ\text{F}} - 32}{180}$ ).
4. **Плотность**  $\rho$  ( $1 \text{ г/мл} = 1 \text{ кг/л} = 10^3 \text{ кг/м}^3$ ).
5. **Удельный объем**  $V_{уд}$  ( $1 \text{ мл/г} = 1 \text{ л/кг} = 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ ).
6. **Теплота**  $Q$  ( $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н}\cdot\text{м} = 10^7 \text{ эрг} = 0,239 \text{ кал}$ ;  $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$ ).
7. **Работа**  $W$  (размерности как у теплоты).
8. **Теплоемкость**:  $c_{общ}$  (Дж/град, кал/град);  $c_{уд}$  (Дж/г·град, кал/г·град);  $c$  (Дж/моль·град, кал/моль·град).

Различают среднюю молярную теплоемкость:

- при постоянном объеме ( $\bar{c}_v$ );
- при постоянном давлении ( $\bar{c}_p$ ).  $c_p > c_v$

Уравнение Майера:  $c_p - c_v = R$

Универсальная газовая постоянная ( $R$ ) соответствует работе расширения в изобарном процессе, совершаемой 1 молем идеального газообразного вещества при повышении его температуры на один градус.

$$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 1,987 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Отношение молярных теплоемкостей называется *показателем адиабаты* или *коэффициентом Пуассона* ( $k$ ):  $k = \frac{c_p}{c_v}$

Теплоемкость вещества зависит от температуры:

$$c_p = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2}$$

## 1.3 Начала термодинамики

### 1.3.1 Нулевое начало термодинамики (1931 г. Р.Фаулер)

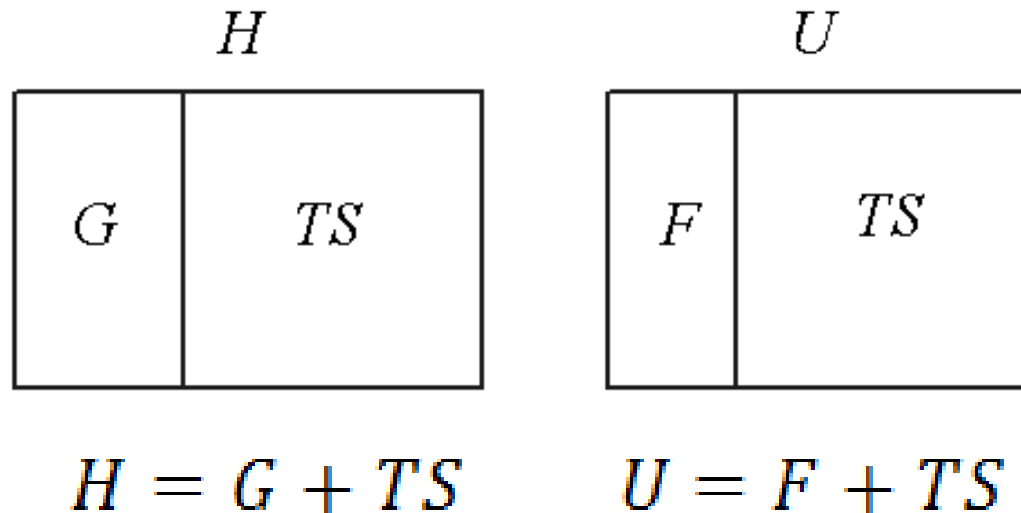
*система, находящаяся в равновесии имеет постоянную одинаковую температуру во всех своих частях и, наоборот, если температура во всех частях системы одинакова, то она находится в состоянии равновесия.*

### 1.3.2 Первое начало термодинамики

- во всех явлениях природы энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего; она может только превращаться из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях.*
- при всяком процессе изменение внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ) равно разности между количеством сообщенной системе теплоты ( $Q$ ) и количеством работы ( $W$ ), совершенной системой.*

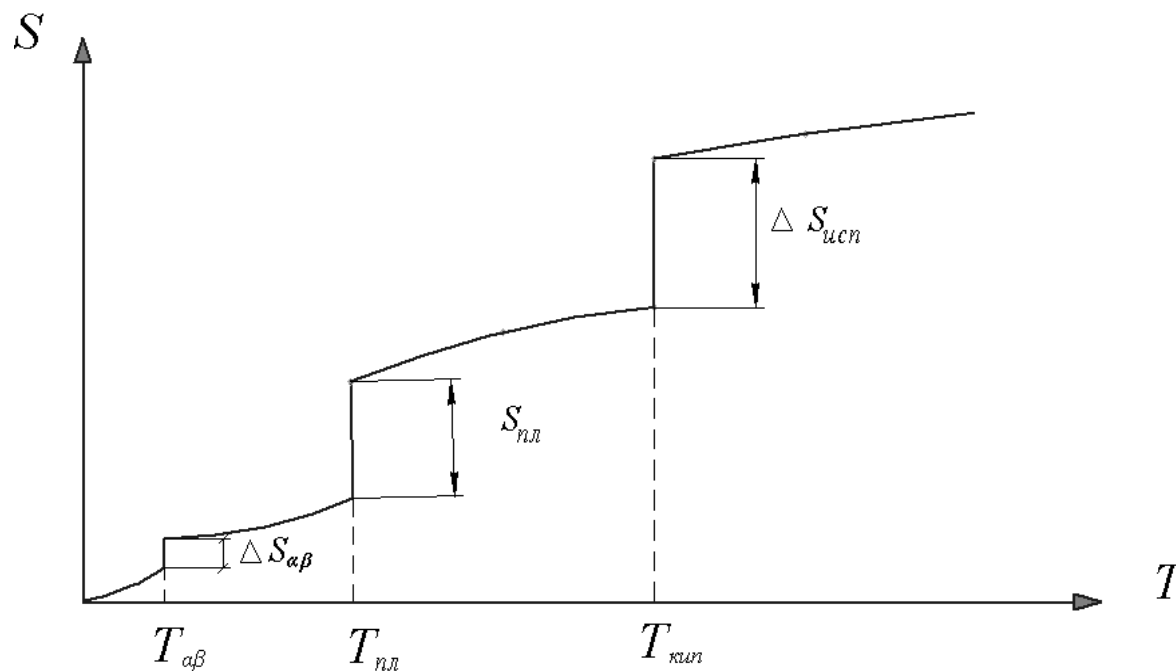
### 1.3.3 Второе начало термодинамики

- в изолированных системах самопроизвольно протекают только те процессы, при которых энергия переходит от более высокого уровня к более низкому уровню.
- все виды энергии могут целиком превращаться в теплоту, а теплота не может полностью переходить в другие виды энергии.



### 1.3.4 Третье начало термодинамики

- любое вещество имеет определенную положительную энтропию, но при абсолютном нуле энтропия может стать равной нулю, и она равна нулю для чистых, совершенных кристаллических веществ (М.Планк, 1912 г.).
- изменение энтропии многих химических реакций вблизи абсолютного нуля пренебрежимо мало (В.Нернст, 1906 г.)



## 1.4 Применение начал термодинамики для описания различных процессов

1.4.1 Изменение параметров закрытой системы, состоящей из идеальных газов, при протекании в ней процесса



## 1.4.2. Энергетические параметры веществ

- *1. Теплота образования*
- *2. Теплота сгорания*
- *3. Абсолютная энтропия*
- *4. Свободная энтальпия образования вещества*

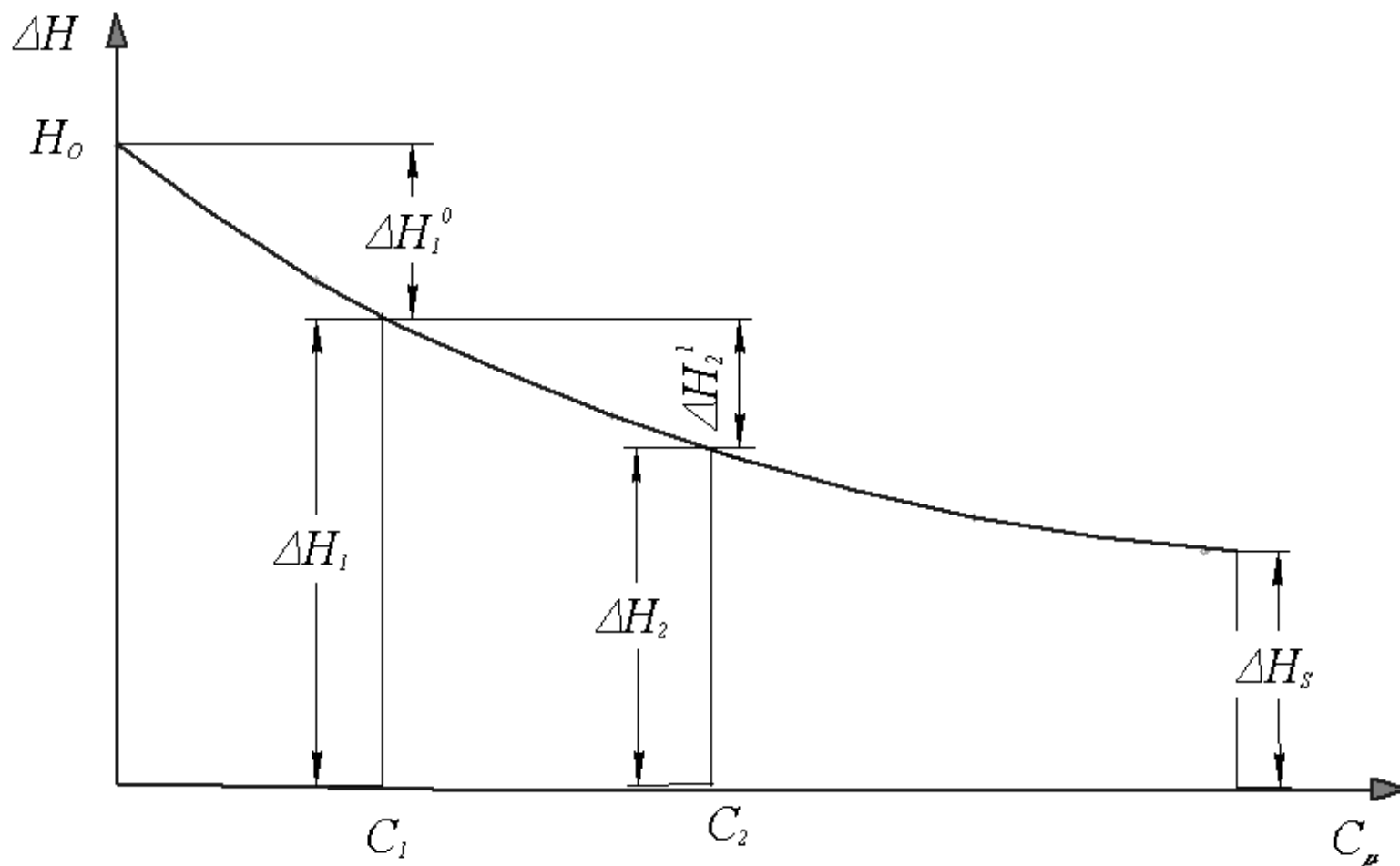
## 1.4.3 Тепловые эффекты процессов. Термохимия

- *Термохимия* - раздел химической термодинамики, который изучает тепловые эффекты химических реакций, а также энергетические эффекты процессов перехода веществ из одного агрегатного состояния в другое или из одной кристаллической формы в другую.
- **Закон Гесса:** *тепловой эффект изобарного и изохорного процессов не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы*

## А. Тепловые эффекты фазовых переходов

$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}$$

## Б. Теплота растворения веществ





## В. Тепловые эффекты химических реакций в стандартных условиях

Закон Гесса для химических реакций:

- *тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ:*

$$\Delta H_p^0 = \sum (n_j \Delta H_{\text{обр}}^0)_{\text{прод}} - \sum (n_i \Delta H_{\text{обр}}^0)_{\text{исх}}$$

- *тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции:*

$$\Delta H_p^0 = \sum (n_i \Delta H_{\text{сгор}}^0)_{\text{исх}} - \sum (n_j \Delta H_{\text{сгор}}^0)_{\text{прод}}$$

#### 1.4.4. Зависимость теплового эффекта от температуры

Закон Кирхгофа (Г.Р.Кирхгофф, 1858 г.):

- температурный коэффициент процесса (теплового эффекта реакции, фазового перехода и т.д.) равен изменению теплоемкости в результате протекания этого процесса

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta c_p \qquad \frac{d\Delta U}{dT} = \Delta c_v$$

Например, для реакции  $mA + nB \rightarrow qD + gE$

$$\Delta c_p = (qc_{p,D} + gc_{p,E}) - (mc_{p,A} + nc_{p,B})$$

В общем виде

$$\Delta c_p = \sum (n_j c_{p,j})_{\text{прод}} - \sum (n_i c_{p,i})_{\text{исх}}$$

Интегральные выражения закона Кирхгофа:

$$\int_{298}^T d\Delta H = \int_{298}^T \Delta c_p dT \qquad \Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT$$

Возможны три варианта интегрирования:

1. Если принять  $\Delta c_p = 0$  , то  $\Delta H_T = \Delta H_{298}^0$
2. Если допустить  $\Delta c_p = const$  , то  $\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_p(T - 298)$
3. Если учитывать более точную зависимость

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}$$

тогда

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

### 1.4.5. Изменение энтропии в различных процессах

#### 1. Взаимная диффузия (смешение) двух идеальных газов

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

#### 2. Фазовые превращения веществ

$$\Delta S_{\text{фп}} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}}}$$

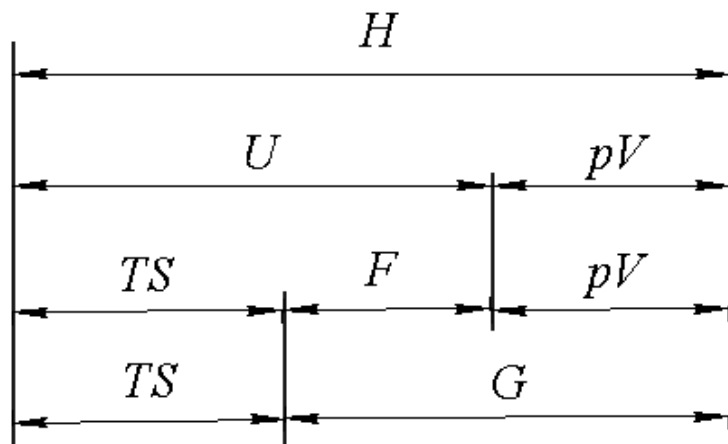
#### 3. Изменение энтропии в химической реакции в стандартных условиях

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n_j S_{298}^0)_{\text{прод}} - \sum (n_i S_{298}^0)_{\text{исх}}$$

#### 4. Изменение энтропии в химической реакции при температуре $T$ .

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c^I}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

## 1.5 Взаимная зависимость термодинамических функций и определение направления химических реакций



$\Delta G < 0$  самопроизвольно идет  
прямая реакция;

$\Delta G > 0$  прямая реакция невозможна,  
возможна обратная реакция;

$\Delta G = 0$  система находится в  
состоянии равновесия.

Методы вычисления значения  $\Delta G$  :

1. В стандартных условиях :

а) 
$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0$$

б) 
$$\Delta G_{298}^0 = \sum (n_j \Delta G_{\text{обр}}^0)_{\text{прод}} - \sum (n_i \Delta G_{\text{обр}}^0)_{\text{исх}}$$

2. При заданной температуре  $T$  :

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

## 1.6. Химический потенциал (Дж. У. Гиббс, 1875)

Это понятие было введено в 1875 году Дж. У. Гиббсом для описания равновесия в системах, в которых состав вещества изменяется в результате:

- 1) за счет обмена веществом между системой и внешней средой в открытых системах;
- 2) за счет протекания химической реакции внутри системы, когда исходные реагенты исчезают, а продукты реакции появляются;
- 3) при переходе вещества из одной фазы в другую в закрытых системах.

*Функция, которая определяет величину изменения свободной энергии при появлении или исчезновении в большом объеме системы 1 моля вещества, называется молярным химическим потенциалом ( $\mu$ ) этого вещества.*

В изобарно-изотермическом процессе:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{p, T, n/n_i}$$

В изохорно-изотермическом процессе :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F_i}{\partial n_i} \right)_{V, T, n/n_i}$$

Особенности химического потенциала:

1. Он является *функцией состояния*.
2. Значение его вычисляется:

- в идеальных газах
- в идеальных растворах

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln p_i$$

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln \chi_i$$

3. Химическая реакция возможна, если

$$\sum \mu_i d\chi_i < 0$$

4. Равновесие устанавливается при условии

$$\sum \mu_i d\chi_i = 0$$

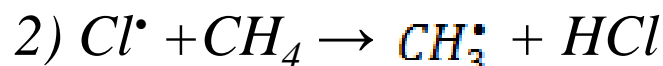
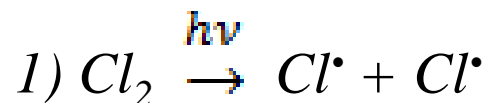
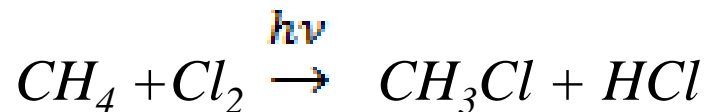
## 2 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

- *Химическая кинетика* - это учение о скоростях химических реакций; о факторах, влияющих на эти скорости; о механизме химических реакций.
- Знание *кинетических характеристик* химических реакций позволяет выявить их *механизмы* и находить пути для управления ими.



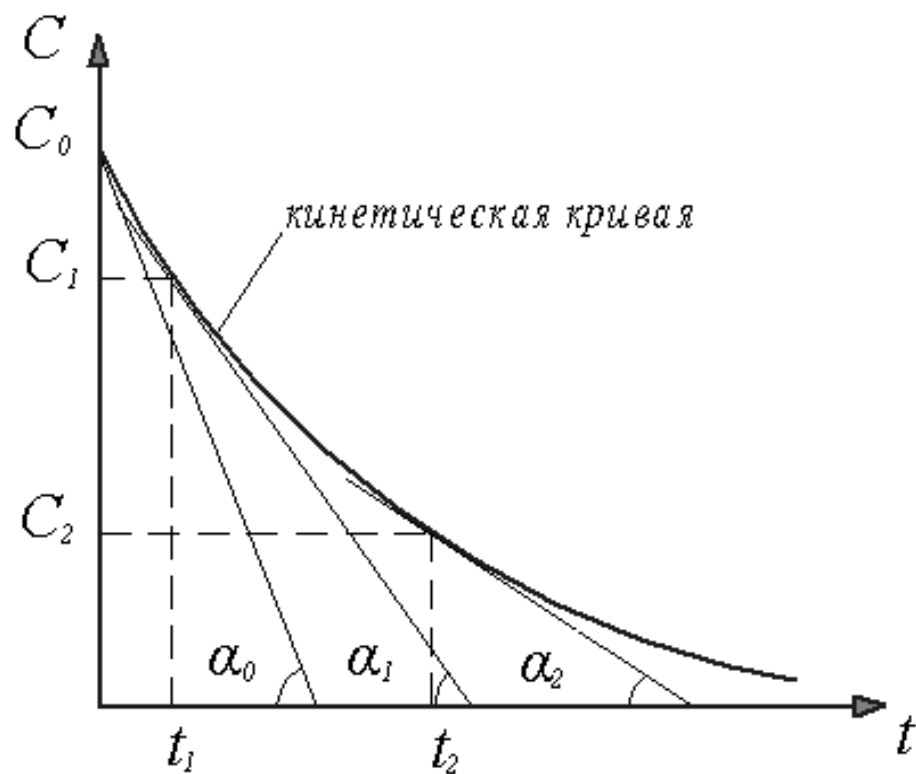
## 2.1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

1. Исходные реагенты
2. Продукты реакции
3. Промежуточные вещества
4. Скорость реакции
5. Механизм реакции



6. Элементарная стадия
7. Лимитирующая стадия реакции
8. Молекулярность реакции (мономолекулярные, бимолекулярные, тримолекулярные)

$$v = -\frac{dC_{\text{исх}}}{dt} \quad \text{ИЛИ} \quad v = \frac{dC_{\text{прод}}}{dt}$$



$$-\frac{1}{n} \cdot \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{m} \cdot \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{q} \cdot \frac{dC_D}{dt} = \frac{1}{f} \cdot \frac{dC_E}{dt}$$

## 2.2 ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

*Закон действия масс (К.Гульдберг, П.Вааге, 1867):*

*скорость реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов, взятых в степени, равной стехиометрическому коэффициенту соответствующего вещества в уравнении реакции.*



$$v = -\frac{dC}{dt} = kC_A^m C_B^n$$

## 2.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

### А. Дифференциальный метод

1. *Метод измерения скоростей при различной глубине превращения.*
2. *Метод начальных скоростей.*

### Б. Интегральный метод

1. *Метод подстановки.*
2. *Графический метод.*
3. *Определение порядка реакции по периоду полупревращения.*

$$\ln \tau_{1/2} = \text{const} - (n - 1) \ln C_0.$$

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{\tau_{1/2}^I}{\tau_{1/2}^{II}}}{\ln \frac{C_0^{II}}{C_0^I}},$$

## 2.5. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

### 1. Правило Вант-Гоффа:

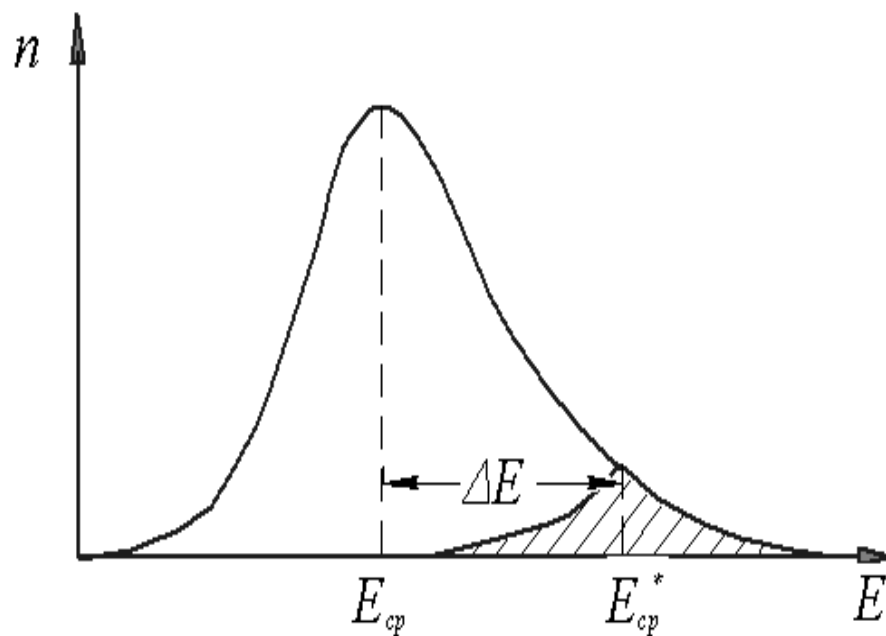
*при повышении температуры на 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2...4 раза.*

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}} \qquad \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}}$$

### 2. Уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

*Теория активных столкновений С.Аррениуса.* Согласно этой теории в бимолекулярном химическом процессе не каждое столкновение молекул приводит к образованию продукта. Реакция происходит только при столкновении молекул, энергия которых превышает некоторое пороговое значение  $E^*$ .



$$N^* = N_0 e^{-\frac{E_{cp}^*}{RT}}$$

$$N_{xn} = 2N_0 e^{-\frac{E_{cp}^*}{RT}}$$

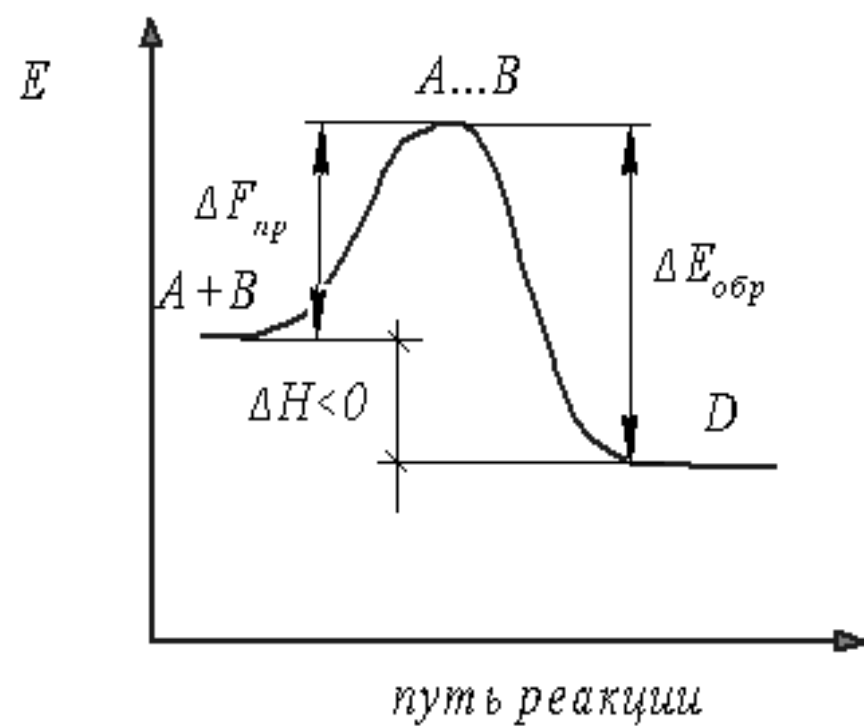
$$N = N_0 e^{-\frac{E_{cp}}{RT}}$$

$$N_0 = 2N_0 e^{-\frac{E_{cp}}{RT}}$$

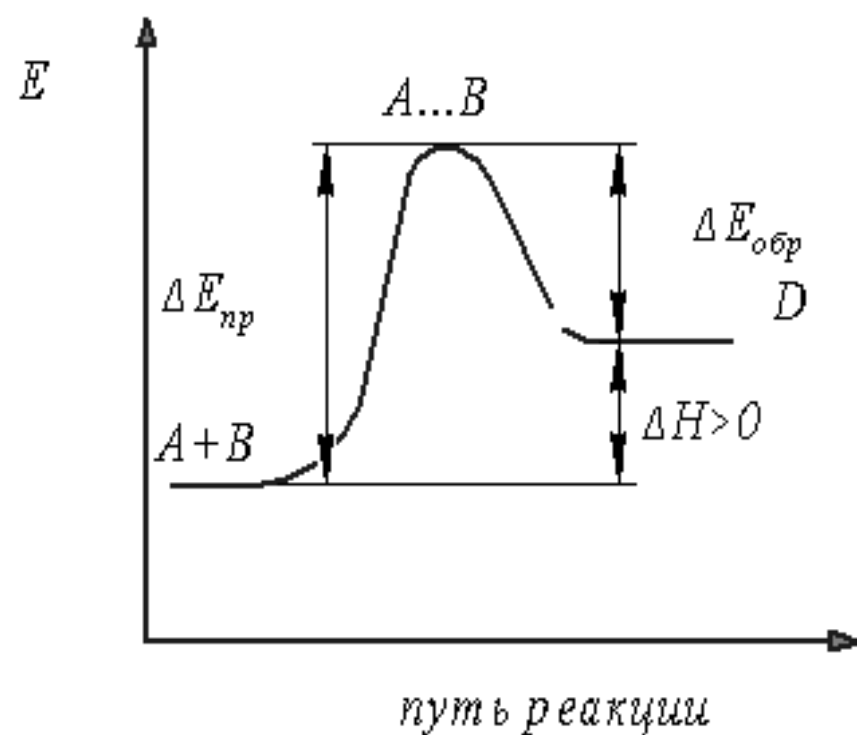
$$\frac{N_{xn}}{N_0} = e^{-\frac{E_{cp}^* - E_{cp}}{RT}}$$

$$N_{xn} = N_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

$$v = v_{max} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$



а



б

## 2.6. КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

### А. По наличию границы раздела фаз:

1. *Гомогенный катализ*
2. *Гетерогенный катализ*

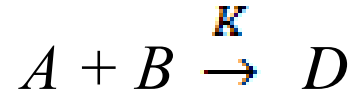
### Б. По характеру влияния на скорость реакции

1. *Положительный катализ*
2. *Отрицательный катализ*
3. *Автокатализ*

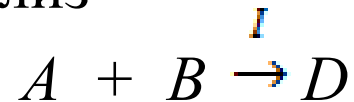


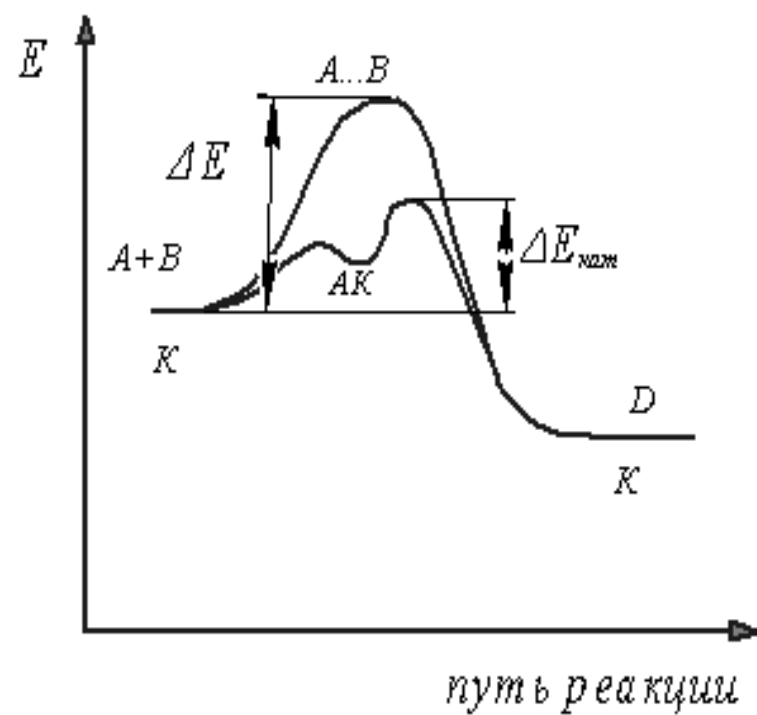
## Механизм катализа

### 1. Положительный катализ

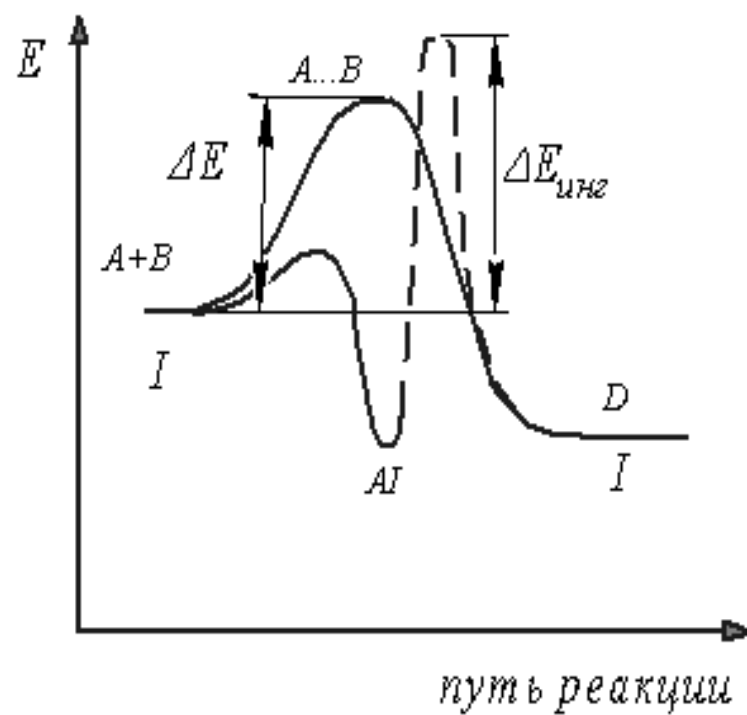


### 2. Отрицательный катализ





*a*

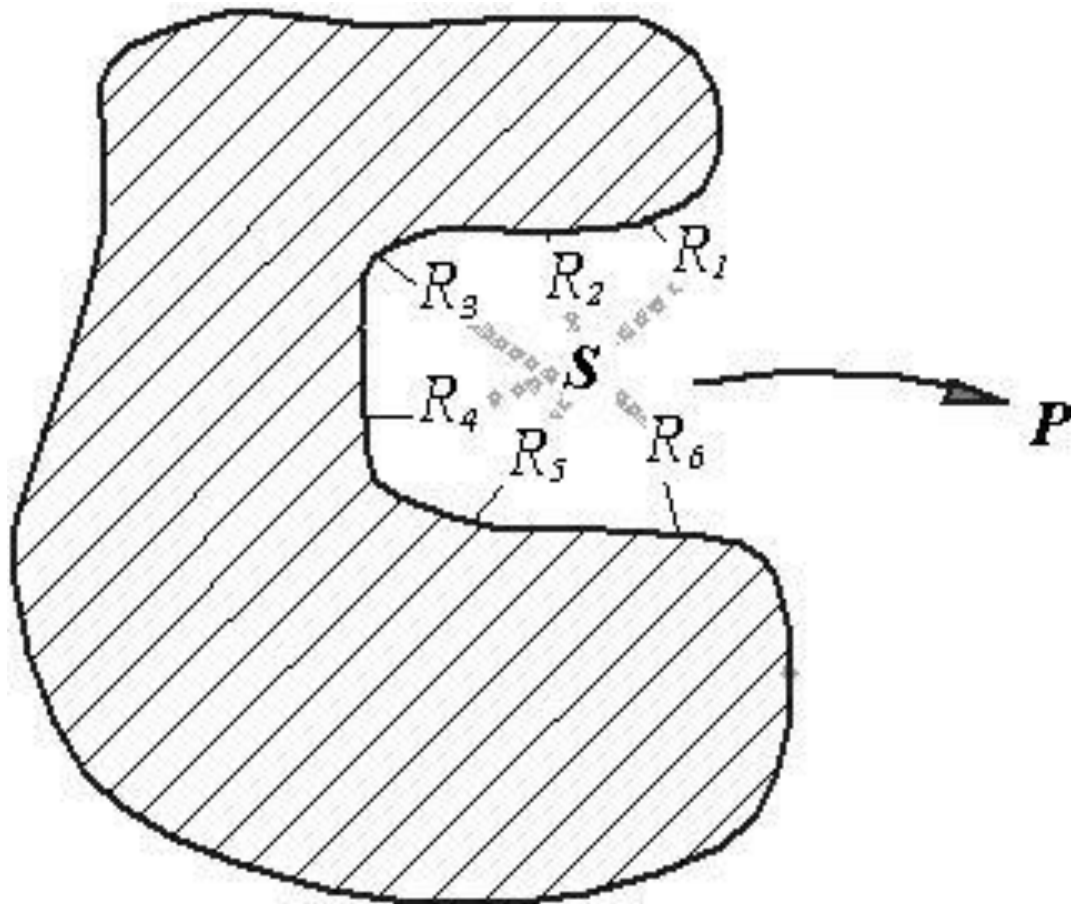


*б*

## 2.8 ОСОБЕННОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА

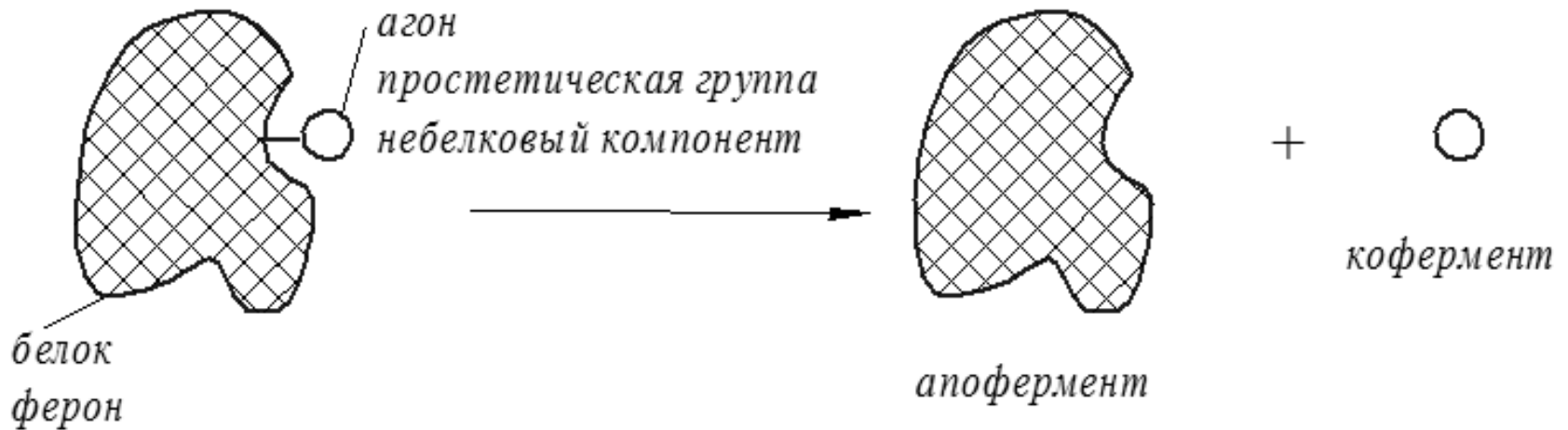
1. *Более высокая активность*
2. *Специфичность действия (оксидоредуктазы, трансферазы, гидролазы, лиазы, лигазы, изомеразы).*  
*Теория Фишера (ключа-замка) и теория Кошланда (руки-перчатки)*
3. *Инактивация ферментов*
4. *Строение ферментов (однокомпонентные, двухкомпонентные).*
5. *Регулировка действия ферментов.*
6. *Влияние внешних условий (температуры и pH).*

# Схема работы активного центра фермента



## Строение двухкомпонентного фермента

Холофермент



## Кинетика ферментативных реакций.

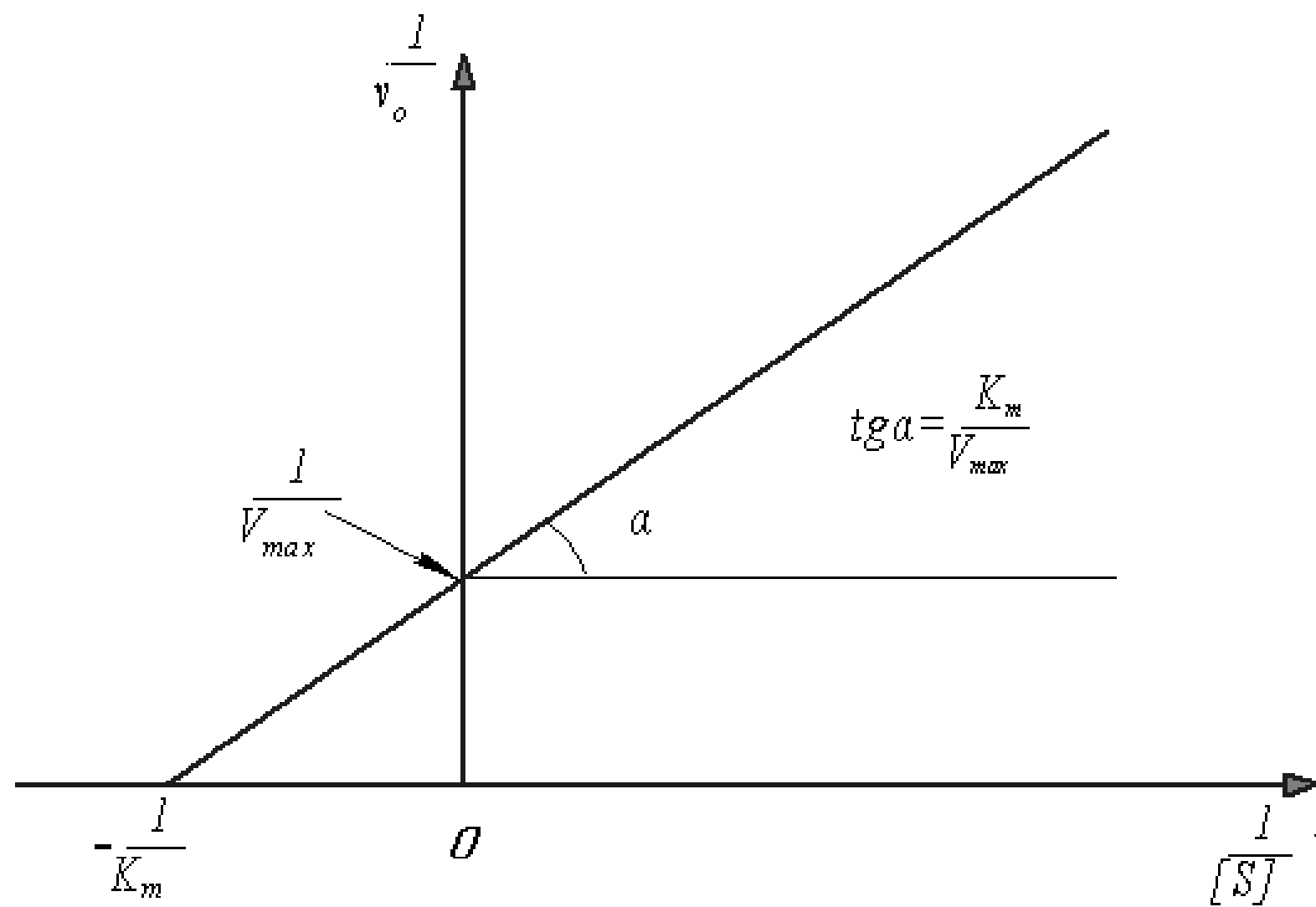


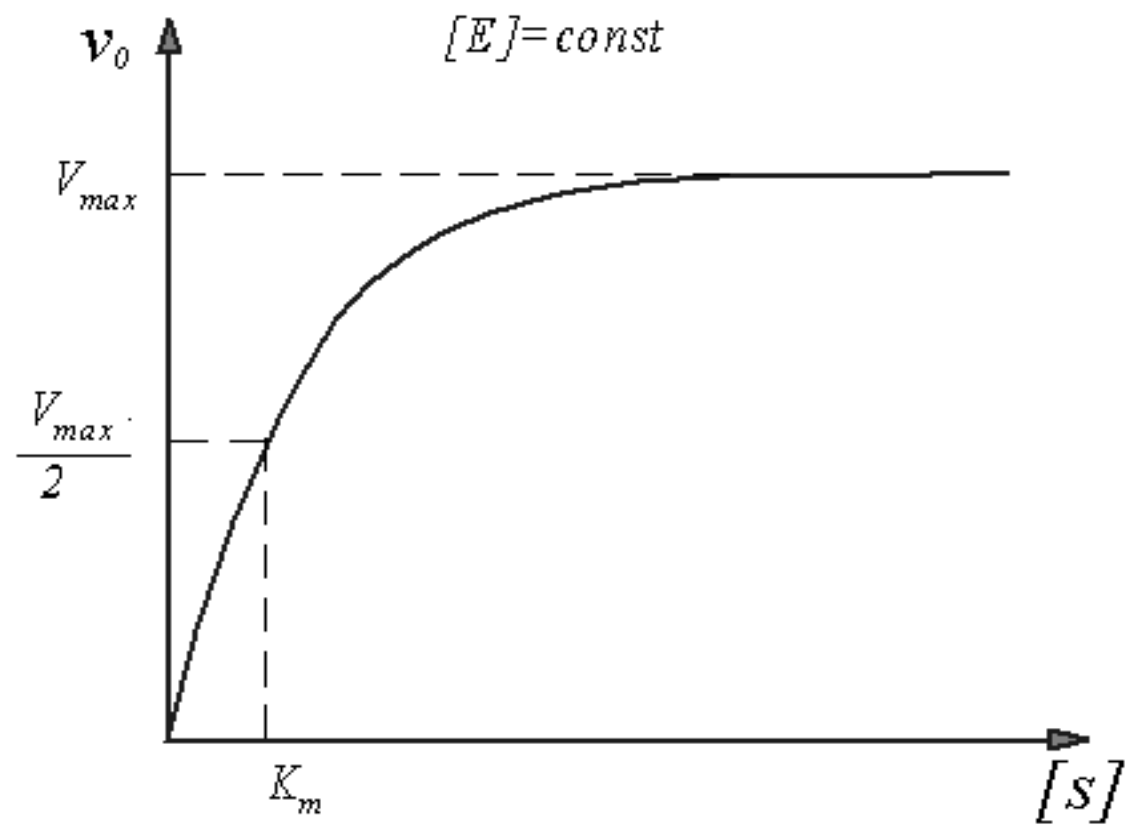
*Уравнение Михалиса-Ментен:*

$$v_0 = \frac{V_{max} [S]}{K_m + [S]}$$

*Уравнение Лайнуивера – Берка*

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V_{max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{max}}$$



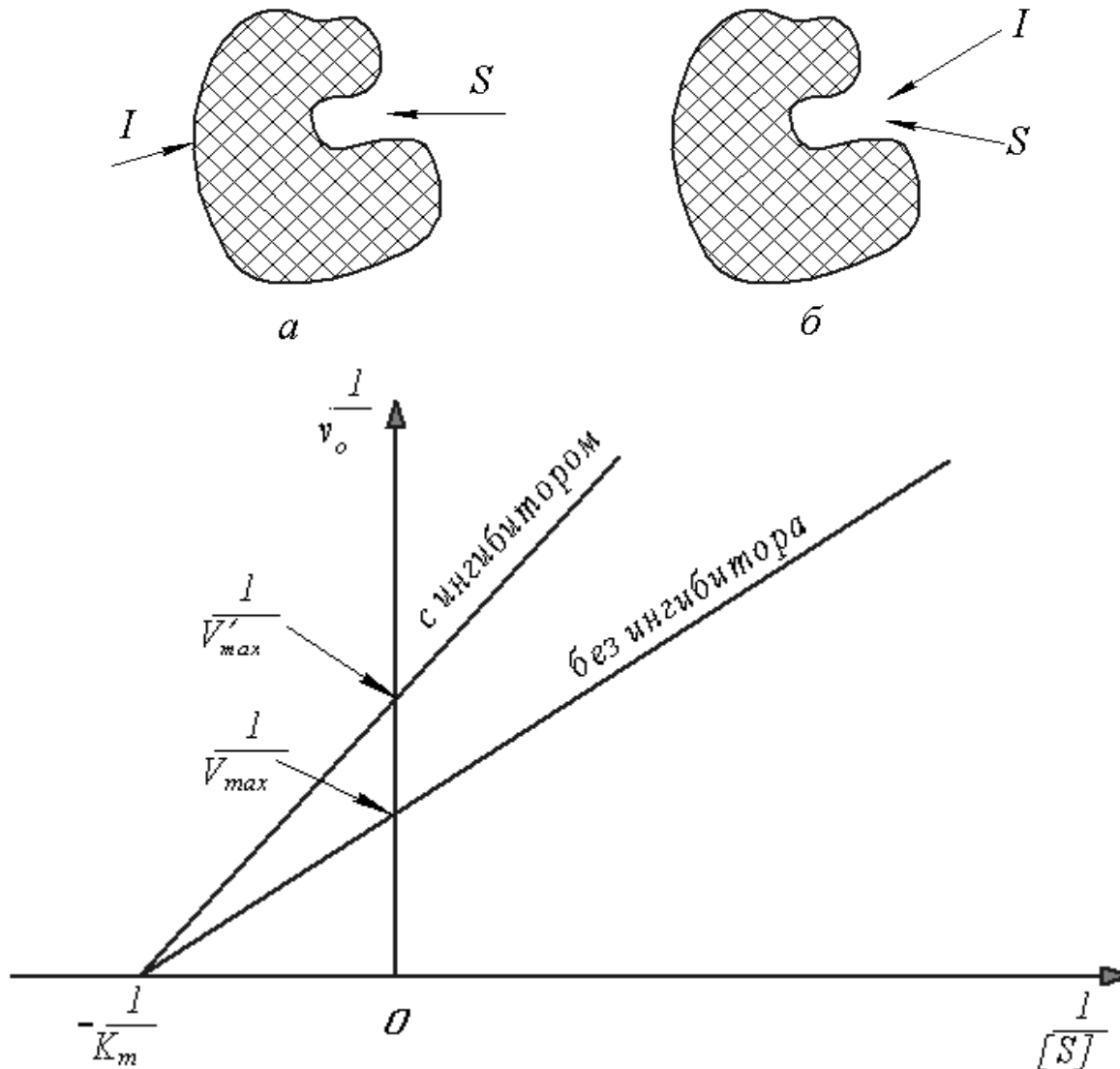


$$a_E = \frac{V_{max}}{[E]}$$

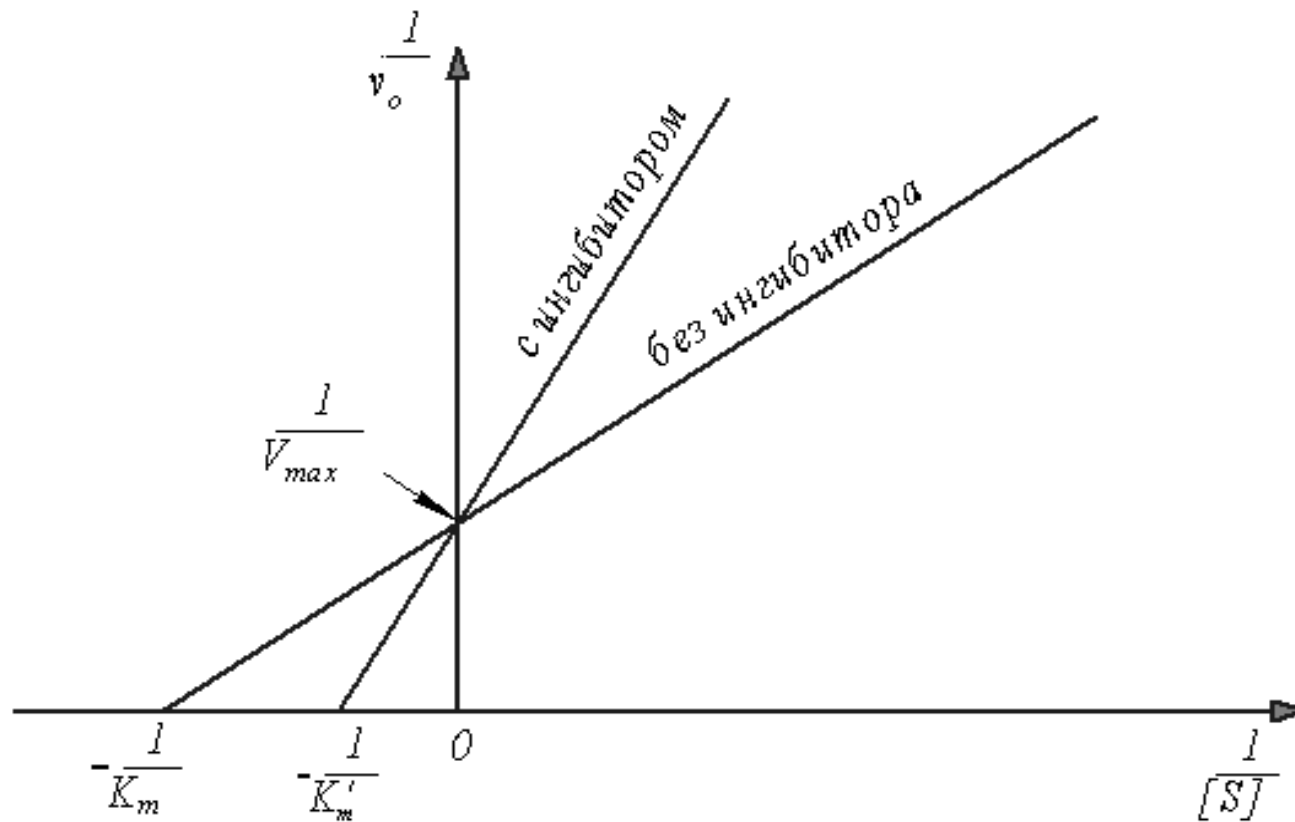


# Ингибирование ферментативных реакций

## 1. Неконкурентное ингибирование.



## 2. Конкурентное ингибирование.



## 3. Необратимое ингибирование.

## **3 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ**

### 3.1 Основные понятия

- Фаза
- Фазовый переход или фазовое превращение
- Фазовое равновесие
- Составляющие вещества ( $b$ )
- Компонент ( $k$ )  $k = b - r$
- Степень свободы системы или вариантность ( $f$ )
- Диаграмма состояния (фазовая диаграмма)
- Фигуративная точка

### 3.2 Правило фаз Гиббса (1876 г.)

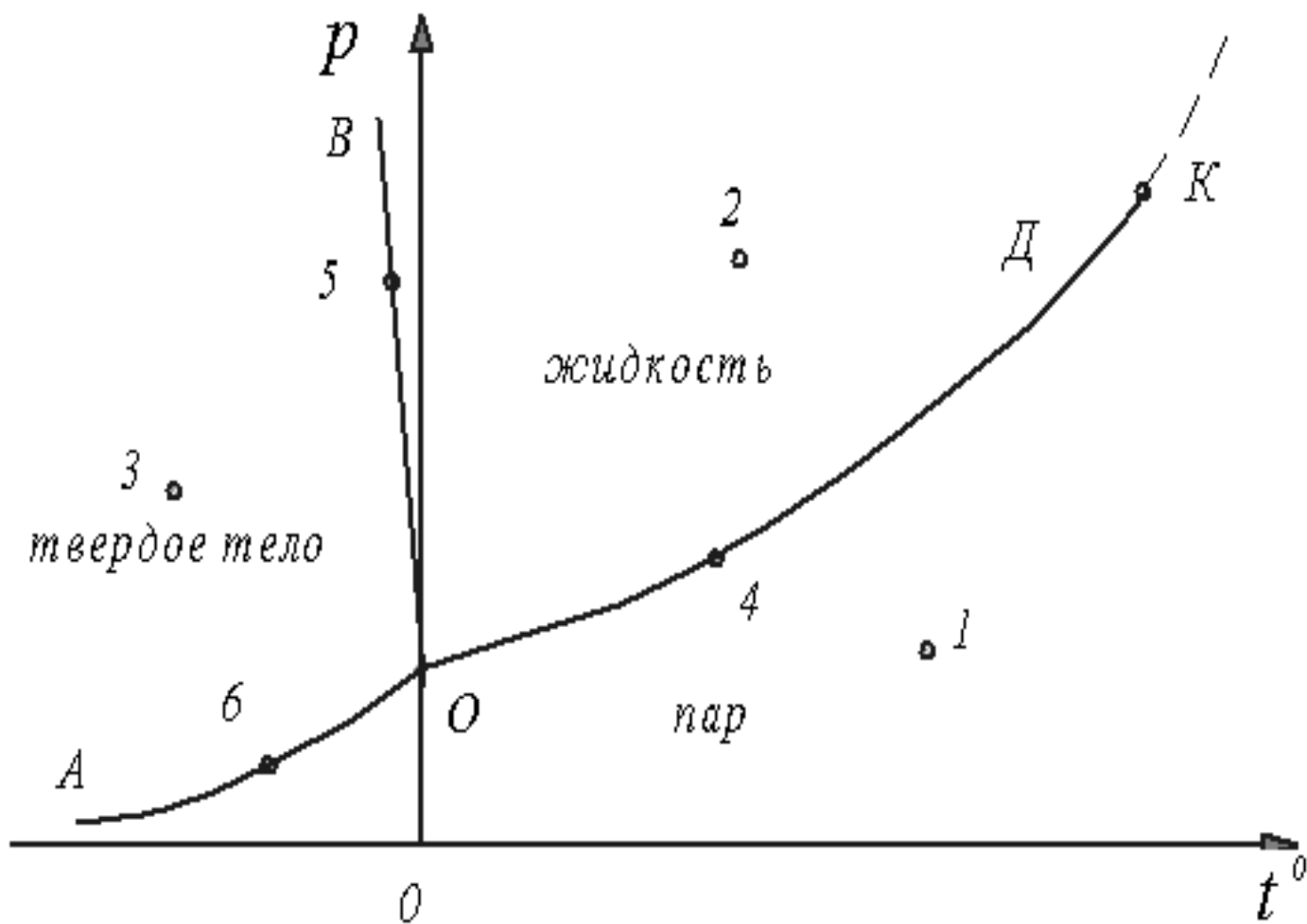
для равновесной термодинамической системы сумма чисел степеней свободы ( $f$ ) и число фаз ( $\varphi$ ) равна сумме чисел независимых компонентов ( $k$ ) и внешних факторов, влияющих на систему ( $n$ ).

$$f + \varphi = k + n \quad \text{или} \quad f + \varphi = k + 2$$

Следствия из правила фаз Гиббса: 1)  $\varphi \leq k + 2$ , так как  $\varphi_{\max}$  достигается при  $f = 0$ ;

2)  $f_{\max} = k + 1$  достигается только при  $\varphi = 1$ .

## 3.2 Фазовые равновесия в однокомпонентных системах



### 3.3.2 Зависимость температуры сосуществования двух фаз от давления

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

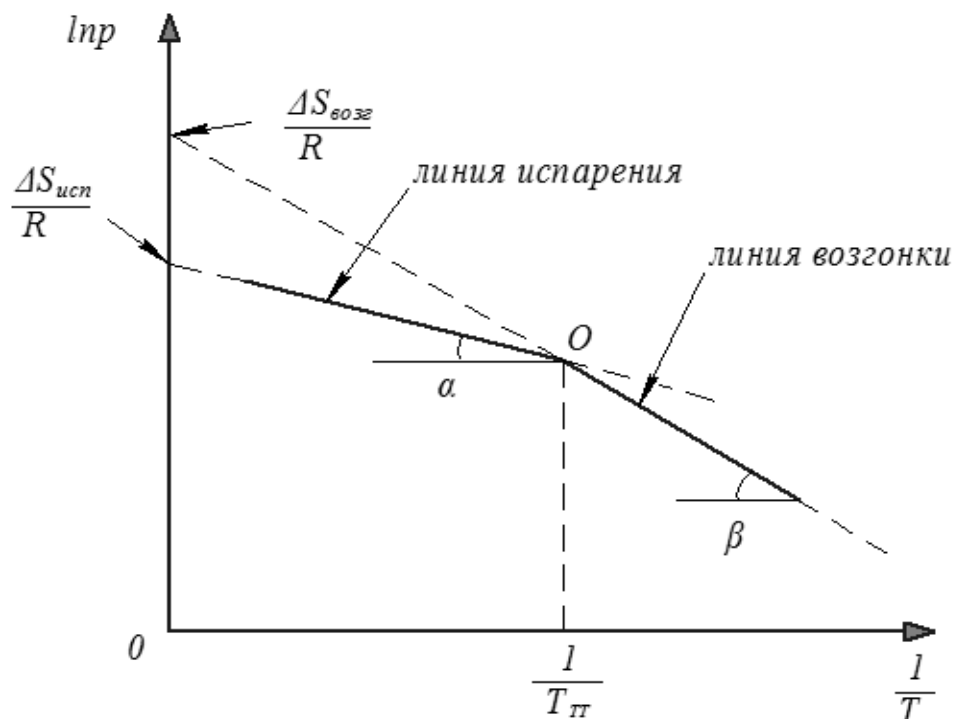
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}} \cdot \Delta V_{\text{фп}}}$$

1. Равновесие жидкость – пар.

$$\frac{dp}{dT_{\text{к}}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{к}} \cdot \Delta V_{\text{исп}}} ; \ln p = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT_{\text{к}}} + C ; \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) ; \Delta H_{\text{исп}} = \frac{R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R}$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = R \cdot \operatorname{tg} \alpha$$



Правила Трутона (Ф.Трутон):

*изменение упорядоченности при переходе из жидкого состояния в газообразное у большинства веществ примерно одинаково*

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{исп}}} \cong 89 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \qquad \Delta H_{\text{исп}} = 89 \cdot T_{\text{кип}} \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Уравнения Кистяковского:

$$\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} = 8,75 + 4,57 \lg T_{\text{кип}}$$

## 2. Равновесие твердое тело – пар.

$$\frac{dp}{dT_{\text{в}}} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{T_{\text{в}} \cdot \Delta V_{\text{возг}}}; \quad \ln p = -\frac{\Delta H_{\text{возг}}}{R} \cdot \frac{1}{T_{\text{в}}} + C; \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \quad \Delta H_{\text{возг}} = \frac{R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

## 3. Равновесие твердое тело – жидкость

$$\frac{dp}{dT_{\text{пл}}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}} \cdot \Delta V_{\text{пл}}}$$

1) если  $\Delta V_{\text{пл}} > 0$ , то  $\frac{dp}{dT_{\text{пл}}} > 0$ ;      2) если  $\Delta V_{\text{пл}} < 0$ , то  $\frac{dp}{dT_{\text{пл}}} < 0$

## 3.4 ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

### 3.4.1. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем



- равновесие жидкость-пар в системе из неограниченно смешиваемых жидкостей;
- равновесие жидкость-жидкость в системе из ограниченно смешиваемых жидкостей;
- равновесие твердое тело-жидкость в системе, состоящей из твердого раствора;
- равновесие твердое тело-жидкость, когда смешиваемые компоненты неограниченно растворимы в жидком состоянии, но нерастворимы в твердом состоянии



### 3.4.2 Равновесие жидкость-пар в системе из неограниченно смешиваемых жидкостей

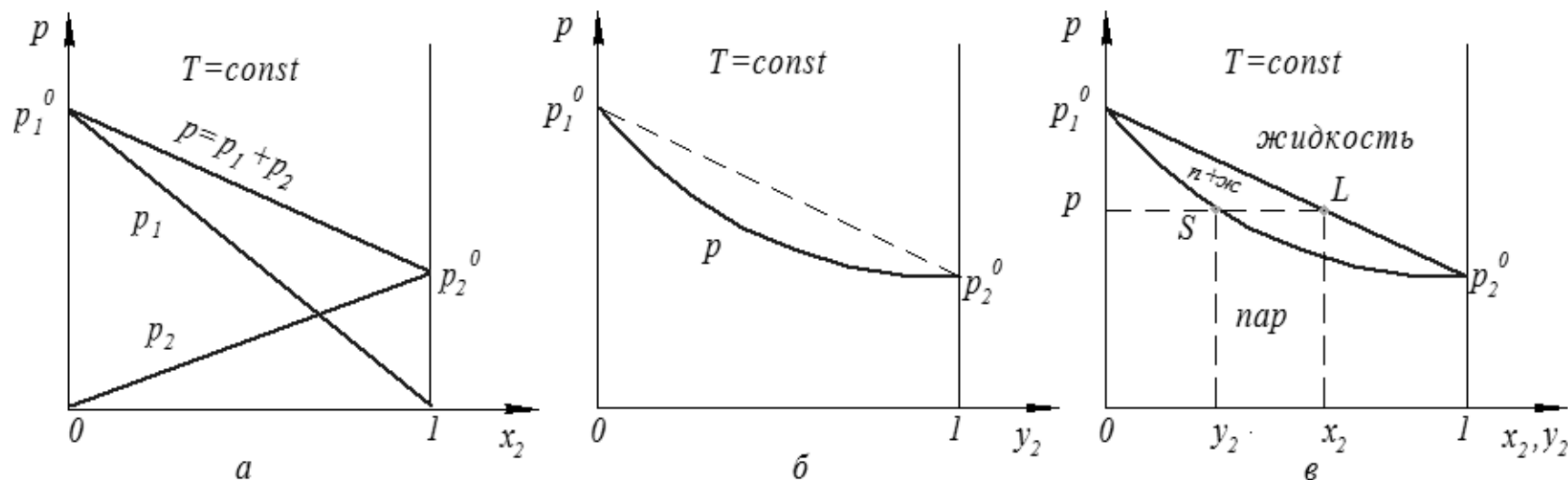
В зависимости от соотношения сил межмолекулярного притяжения  $F_{11}$  ,  $F_{22}$  ,  $F_{12}$  различают:

1. Идеальные растворы, подчиняющиеся *закону Рауля*, для которых  $F_{11} = F_{22} = F_{12}$
2. Реальные растворы с положительным или отрицательным отклонением от закона Рауля из-за различия межмолекулярных сил, но без *максимума* или *минимума* на фазовых диаграммах.
3. Реальные растворы с максимумом или минимумом на фазовых диаграммах из-за значительного различия межмолекулярных сил.

# 1. Идеальные растворы

**Закон Рауля** (Ф.Рауль, 1886 г.):

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad p_2 = p_2^0 x_2 \quad p = p_1 + p_2 \quad p = p_1^0 - x_2(p_1^0 - p_2^0)$$



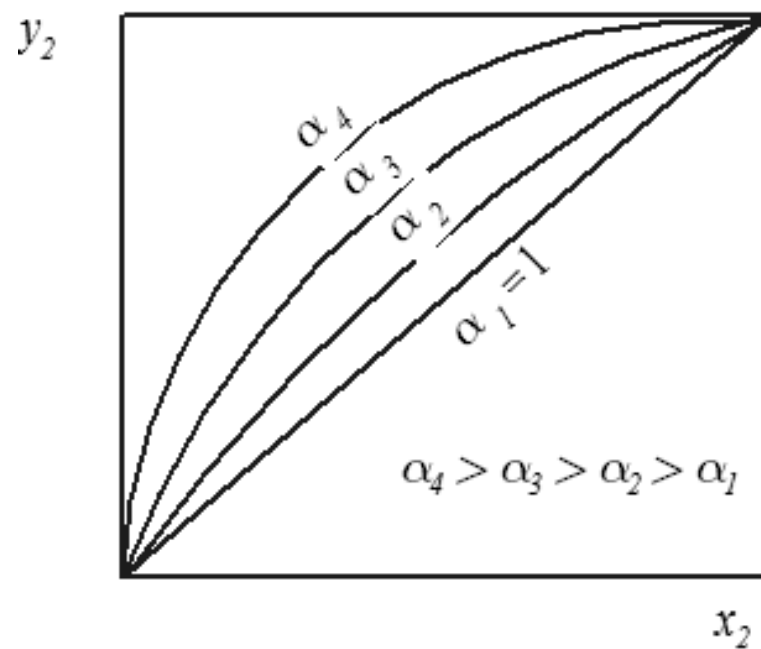
**Закон Дальтона** (Дж.Дальтон, 1801 г.):

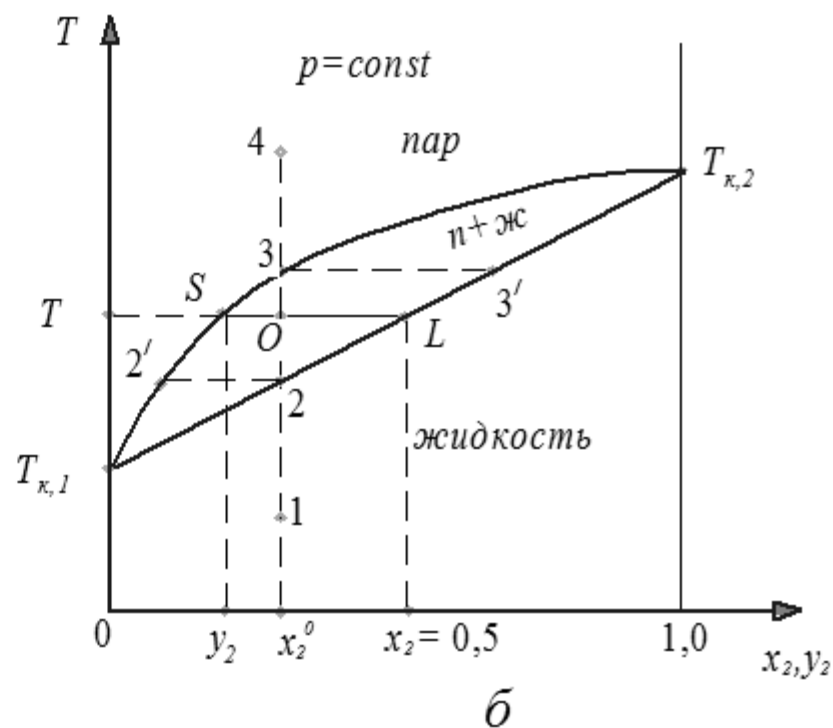
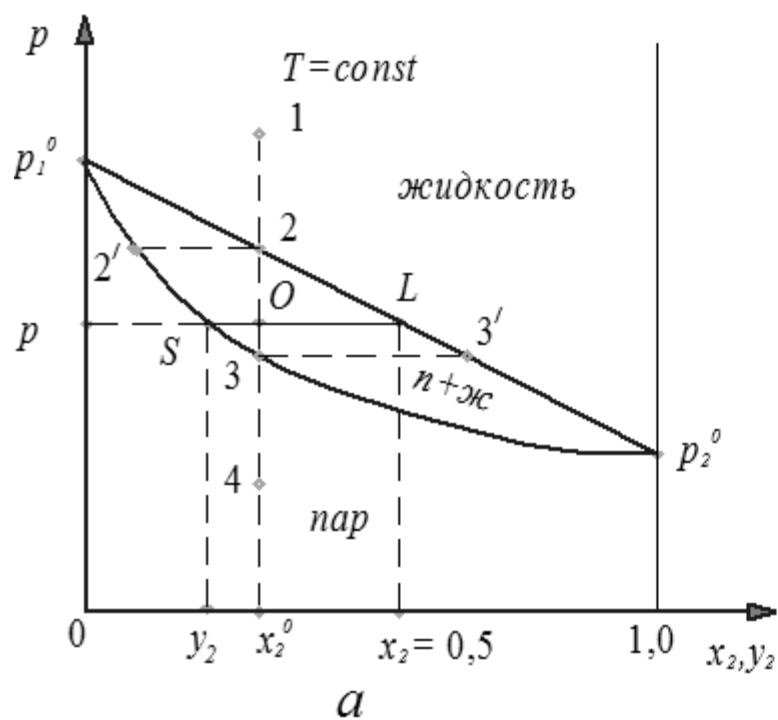
$$p_1 = p y_1 \quad p_2 = p y_2 \quad p y_2 = p_2^0 x_2 \quad x_2 = \frac{p}{p_2^0} y_2$$

$$p = \frac{p_1^0 \cdot p_2^0}{p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0) y_2}$$

$$y_2 = \frac{x_2}{(1 - x_2) \frac{p_1^o}{p_2^o} + x_2}$$

$$\alpha = \frac{p_1^o}{p_2^o}$$





Правило рычага:

$$\frac{n_{\text{пар}}}{n_{\text{ж}}} = \frac{LO}{OS}$$

$$\frac{m_{\text{пар}}}{m_{\text{ж}}} = \frac{LO}{OS}$$

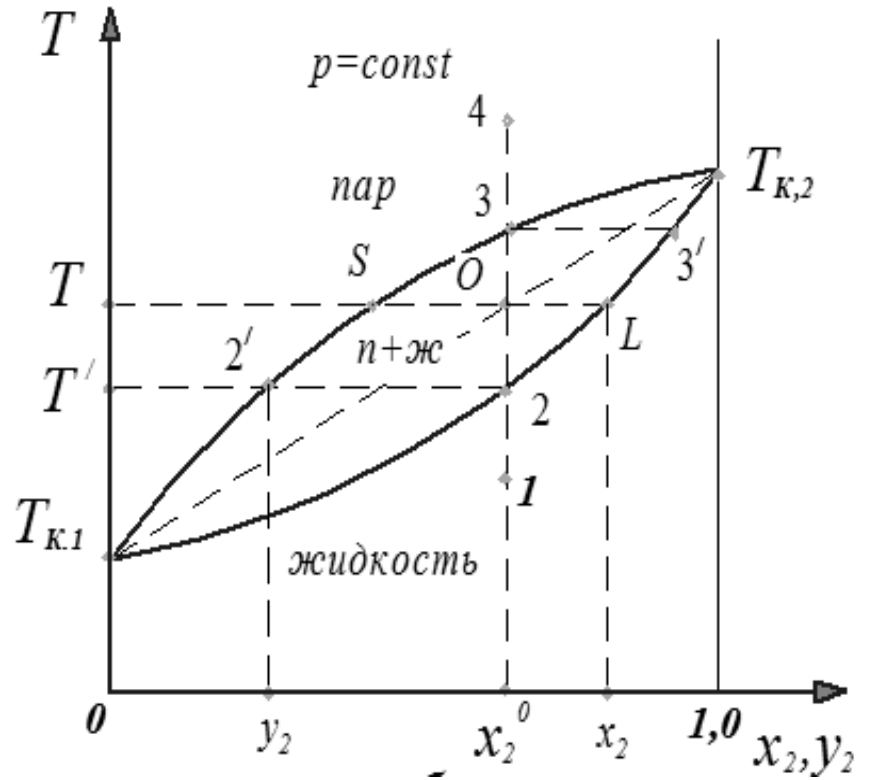
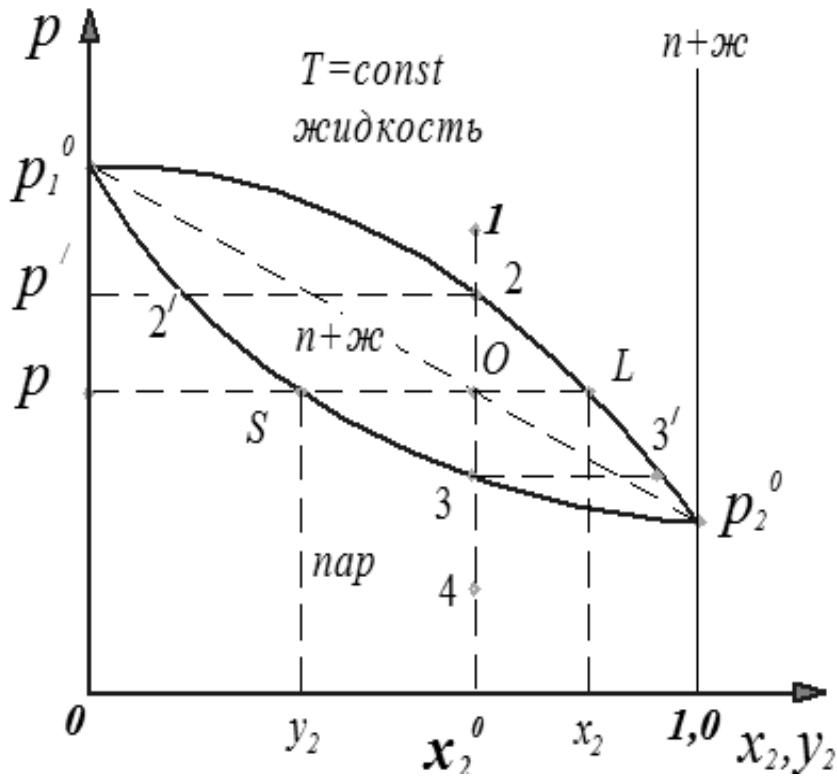
$$\frac{n_{\text{пар}}}{n_{\text{ж}}} = \frac{x_2 - x_2^0}{x_2^0 - y_2}$$

$$\frac{m_{\text{пар}}}{m_{\text{ж}}} = \frac{x_2 - x_2^0}{x_2^0 - y_2}$$

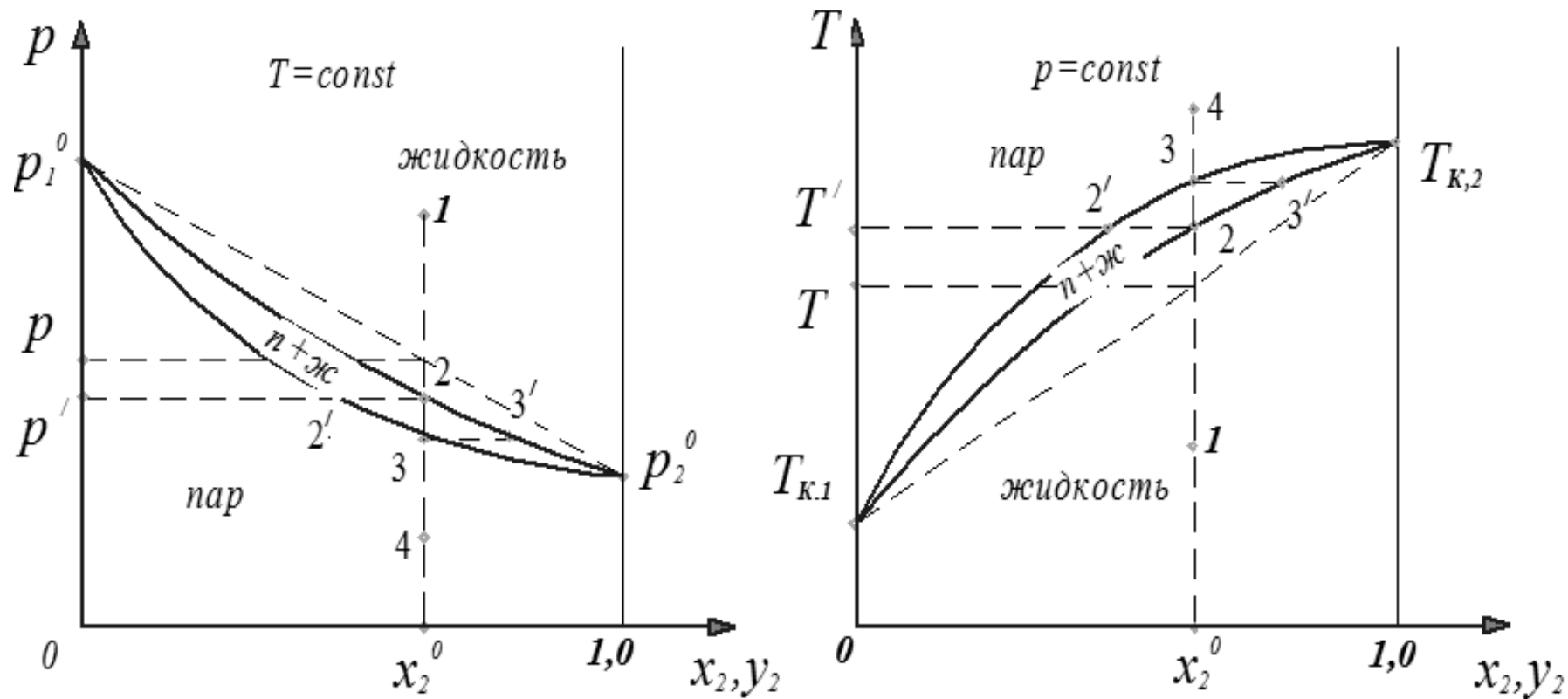
## 2. Реальные растворы с отклонением от закона Рауля

Различают *положительное* и *отрицательное* отклонения от закона Рауля :

1) *положительное отклонение* -  $F_{11} > F_{12}$  и  $F_{22} > F_{12}$

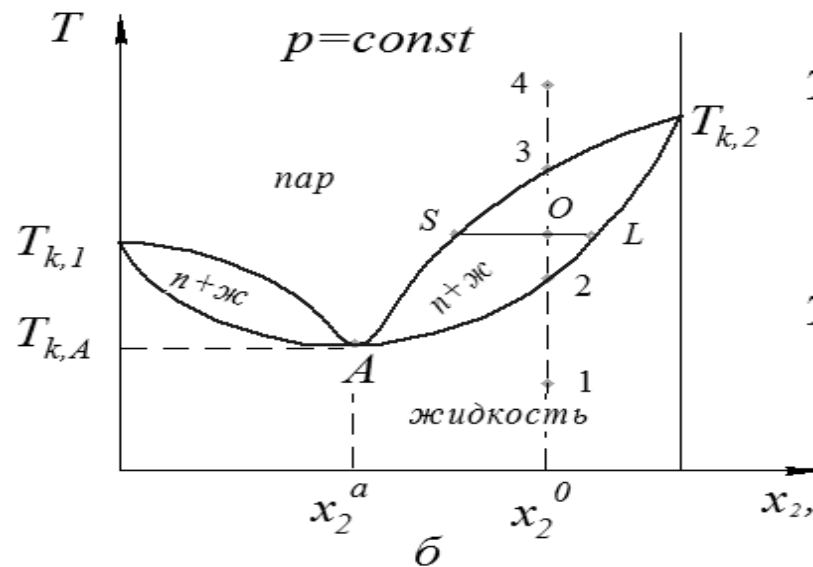
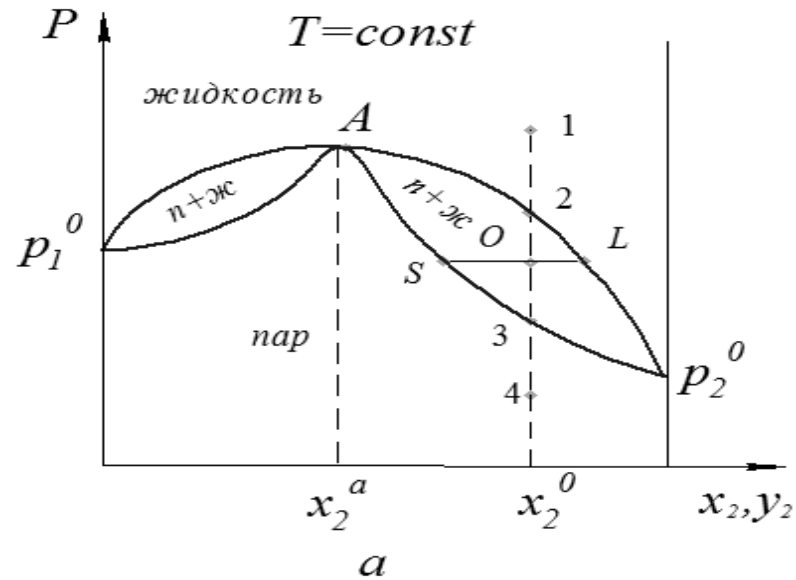


2) отрицательное отклонение -  $F_{11} < F_{12}$  и  $F_{22} < F_{12}$

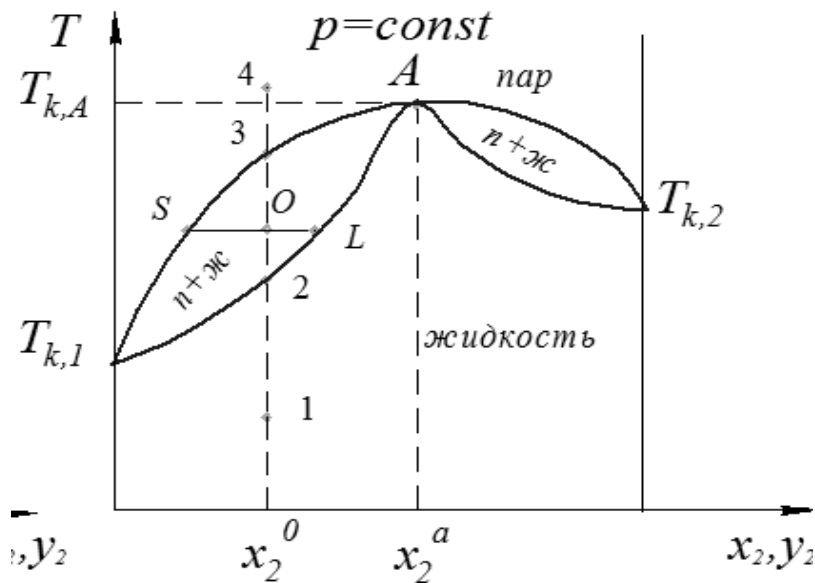
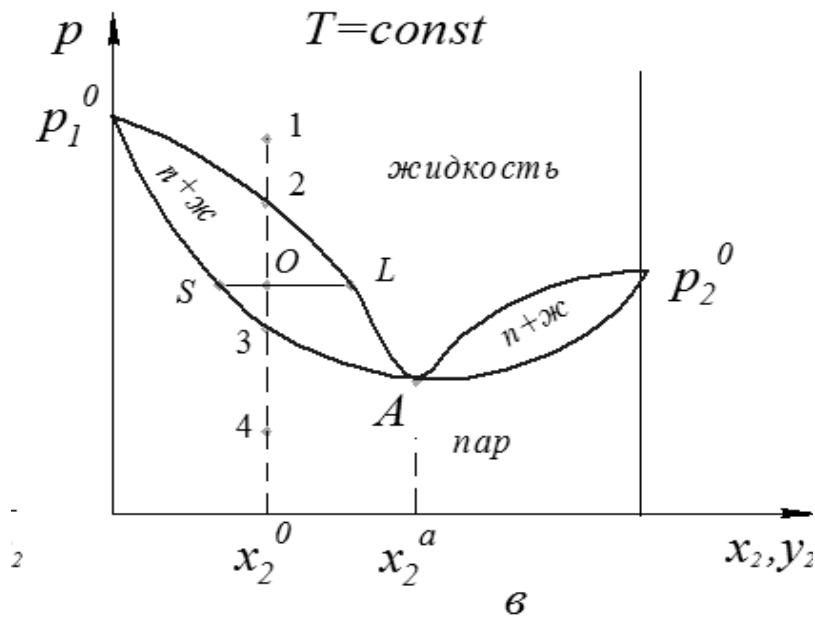


### 3. Реальные растворы с азеотропными составами

1) значительное положительное отклонение -  $F_{11} \gg F_{12}$  и  $F_{22} \gg F_{12}$



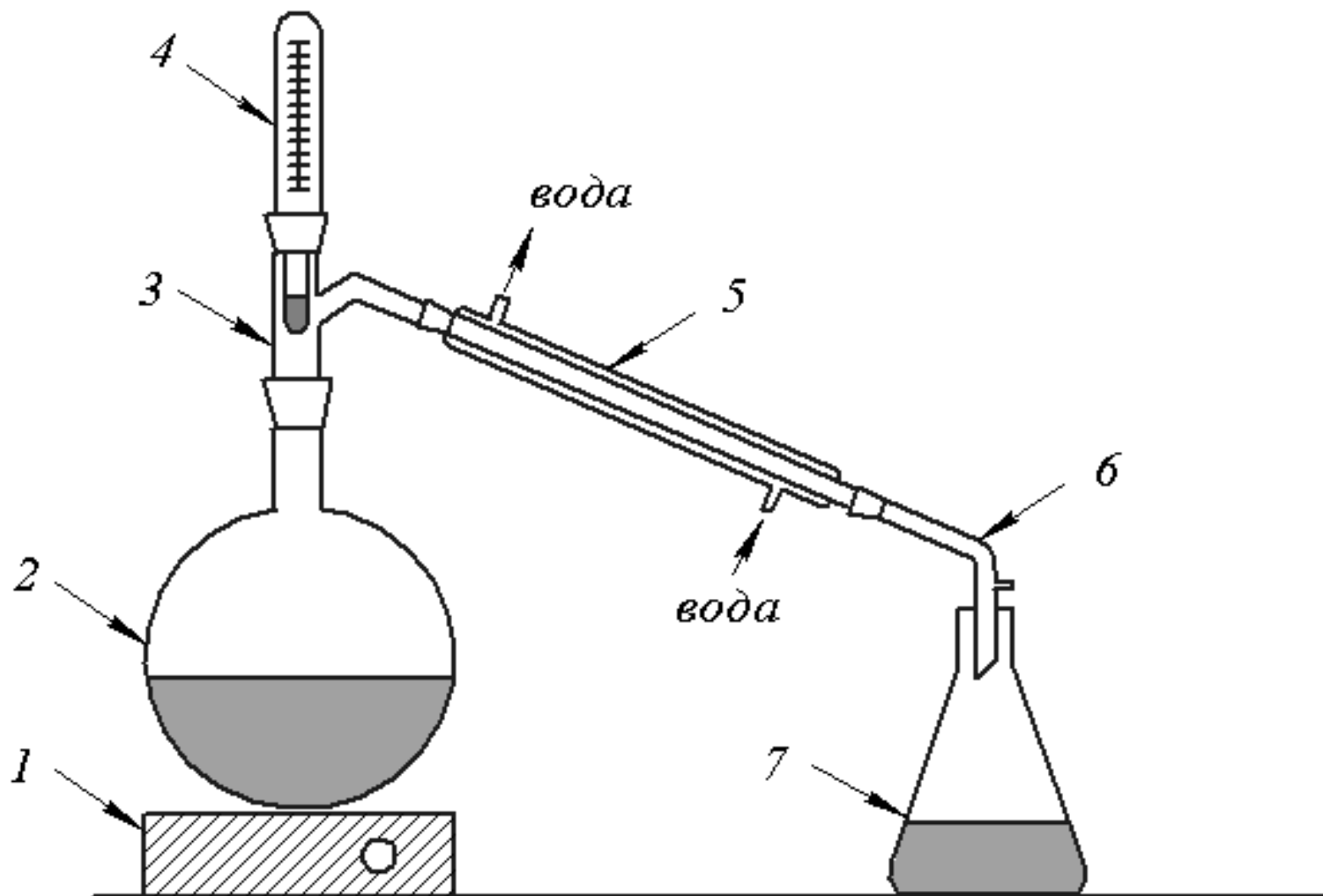
2) значительное отрицательное отклонение -  $F_{11} \ll F_{12}$  и  $F_{22} \ll F_{12}$





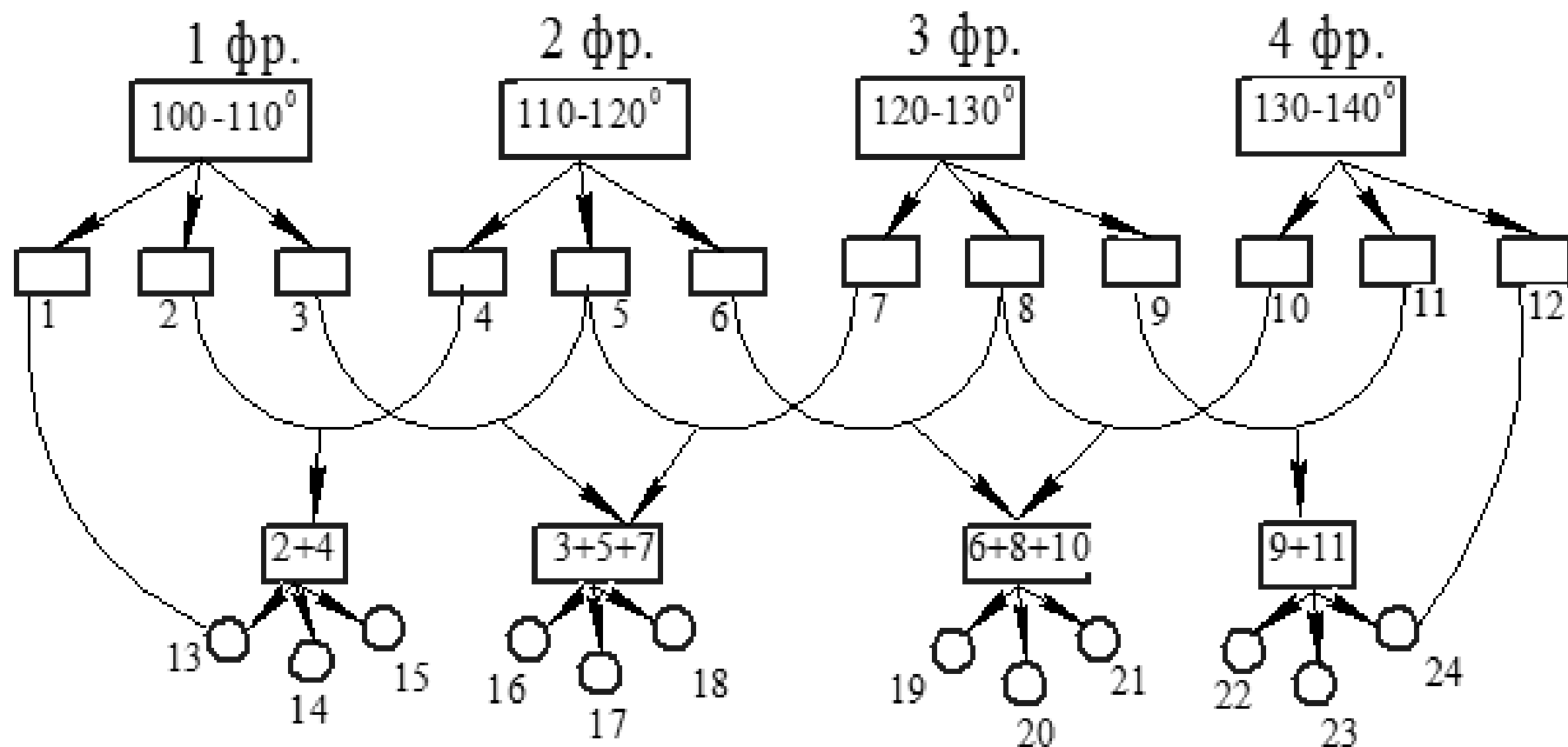
## 4. Методы разделения неограниченно смешиваемых жидкостей

### 1) *простая перегонка*



## 2) Фракционная перегонка

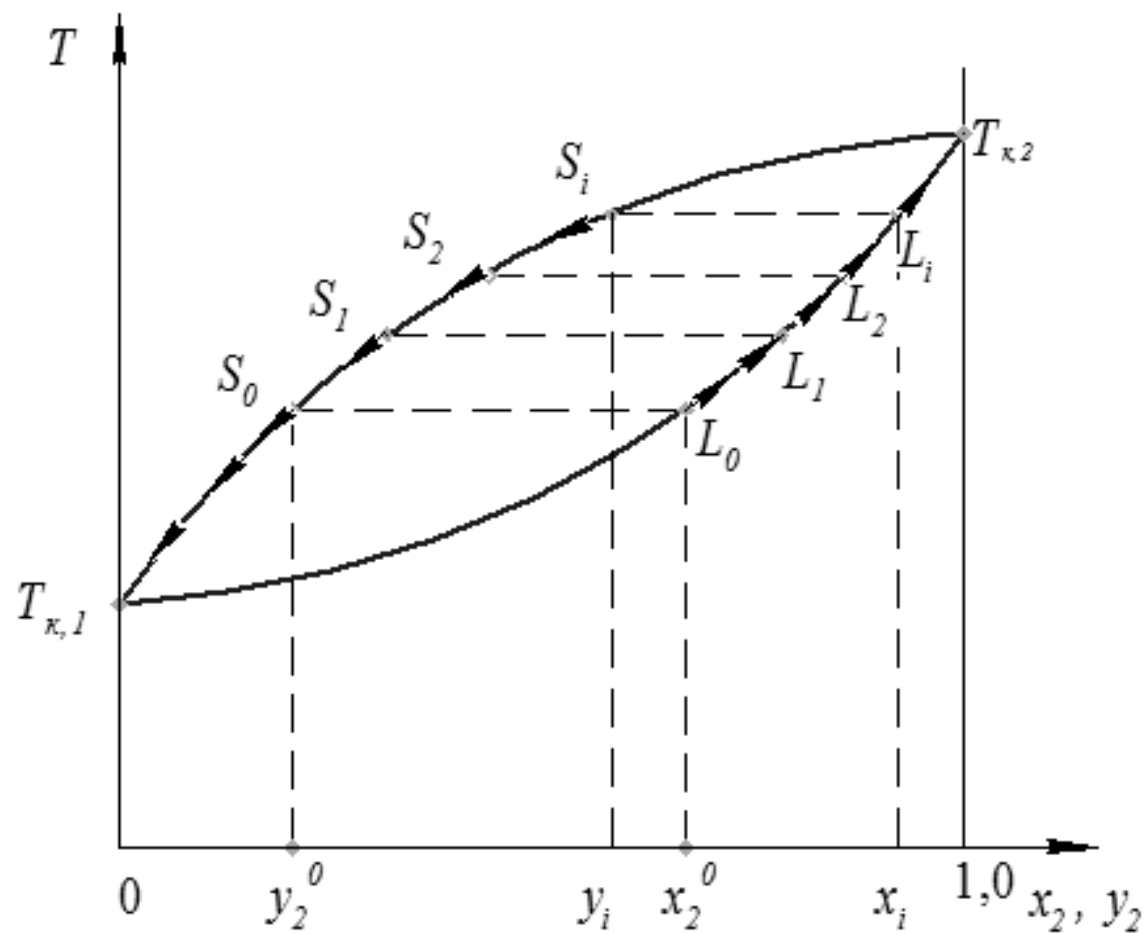
### Схема фракционной перегонки



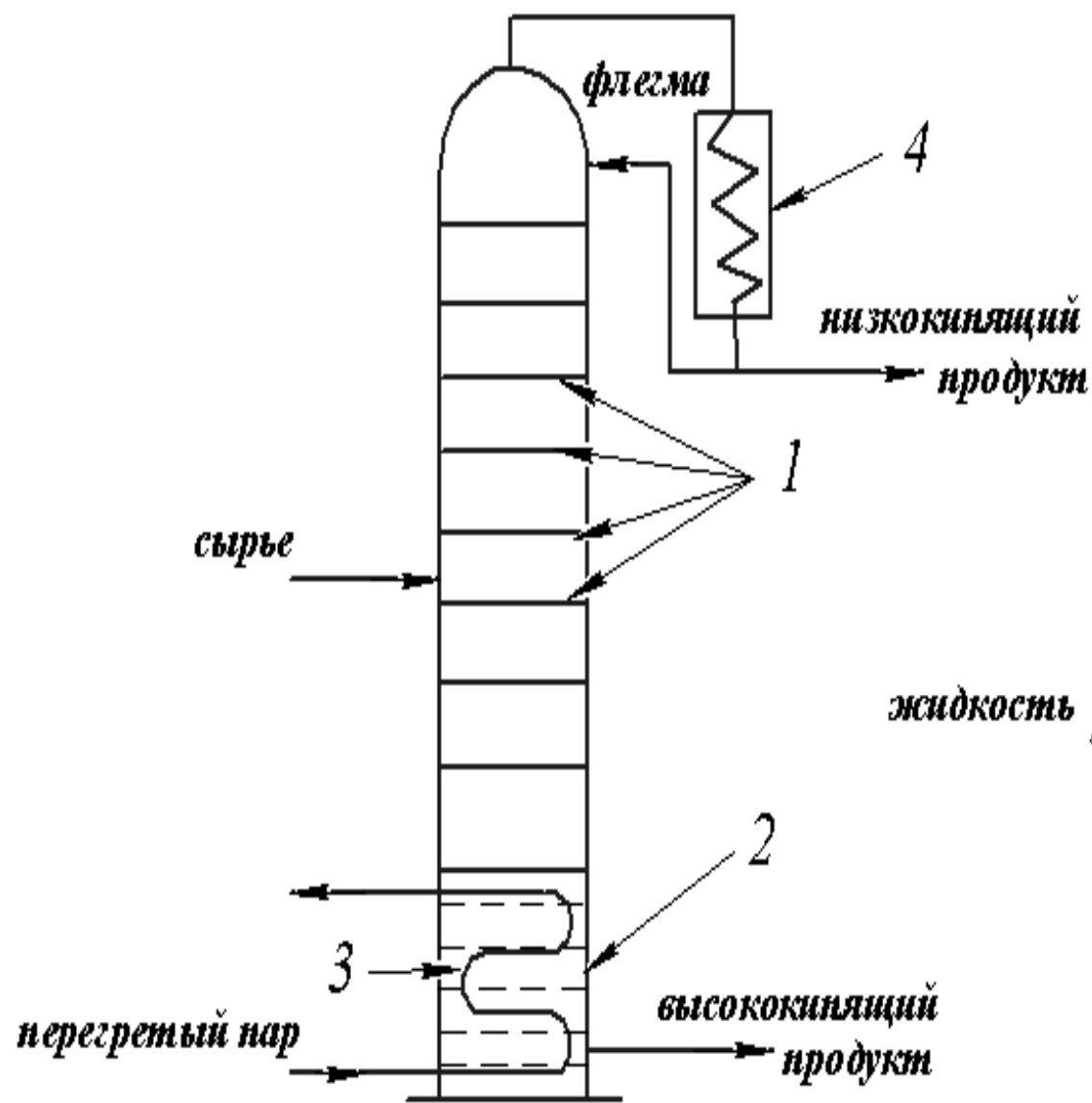
### 3. Перегонка с дефлегматором



*a*



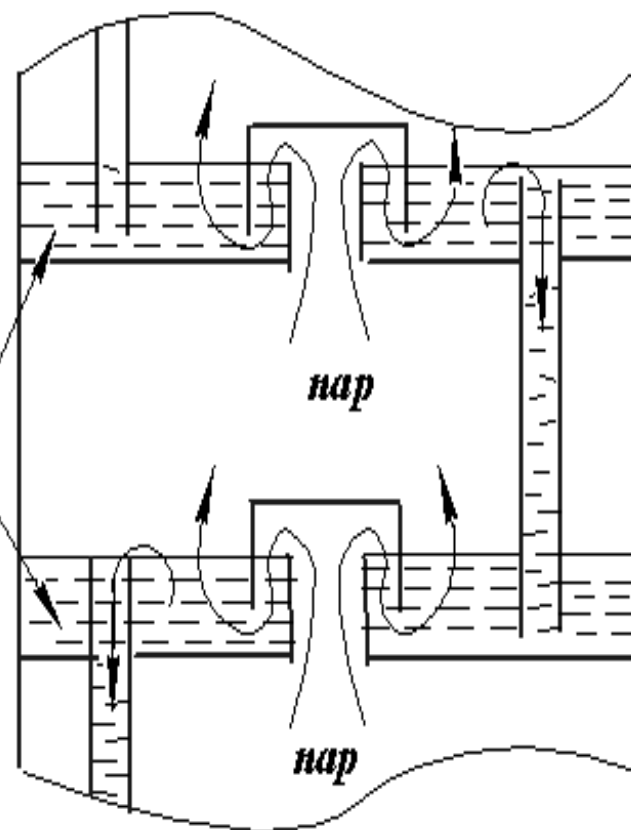
*б*



*a*

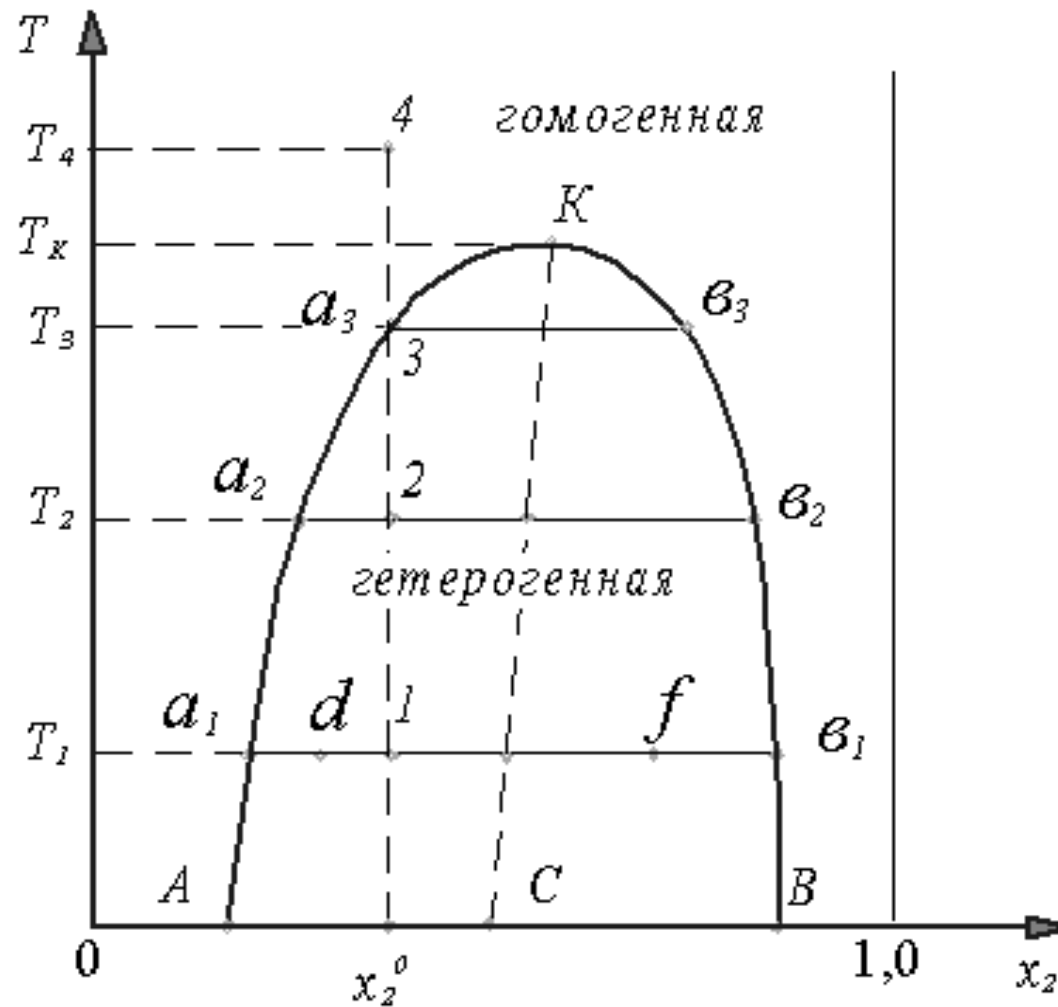
*низкокипящий  
продукт*

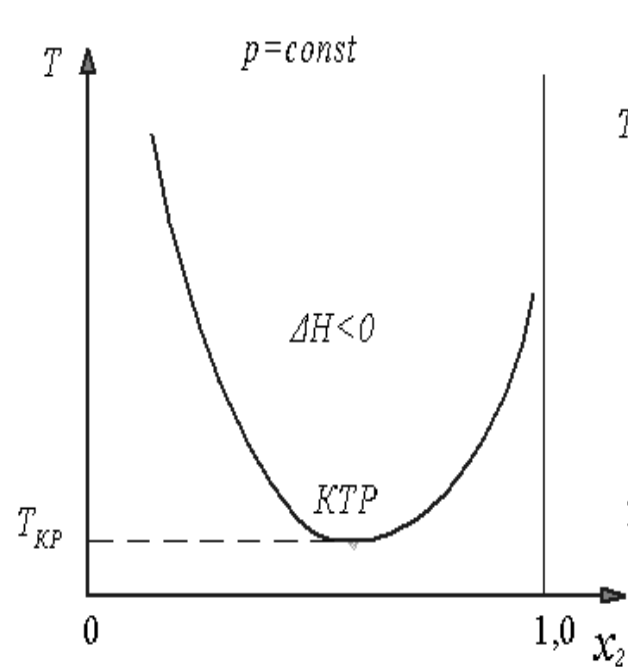
*жидкость*



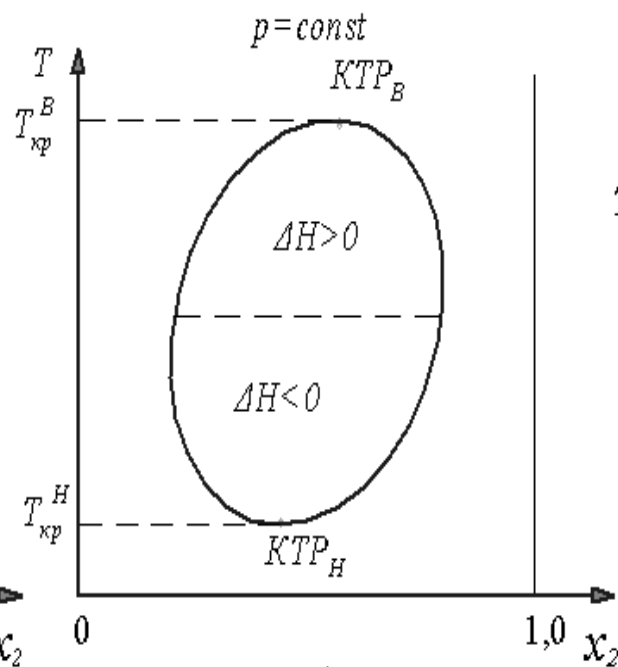
*б*

### 3.4.4 Равновесие жидкость-жидкость в системе из ограниченно смешиваемых жидкостей

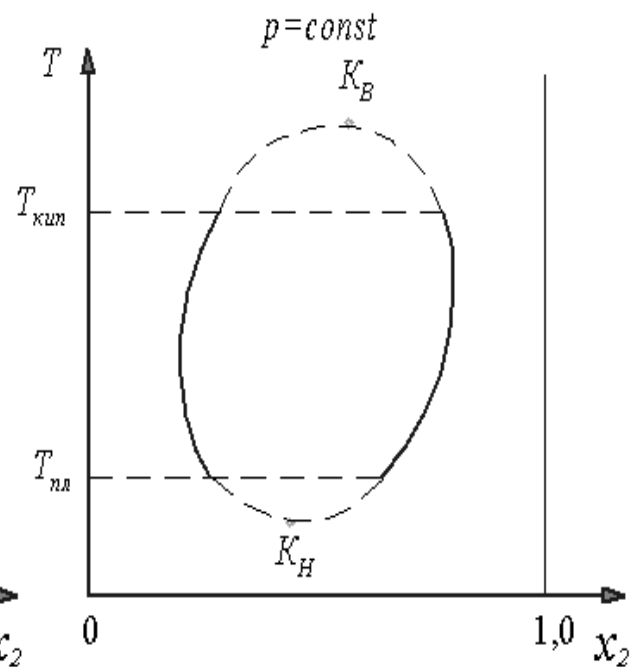




$a$



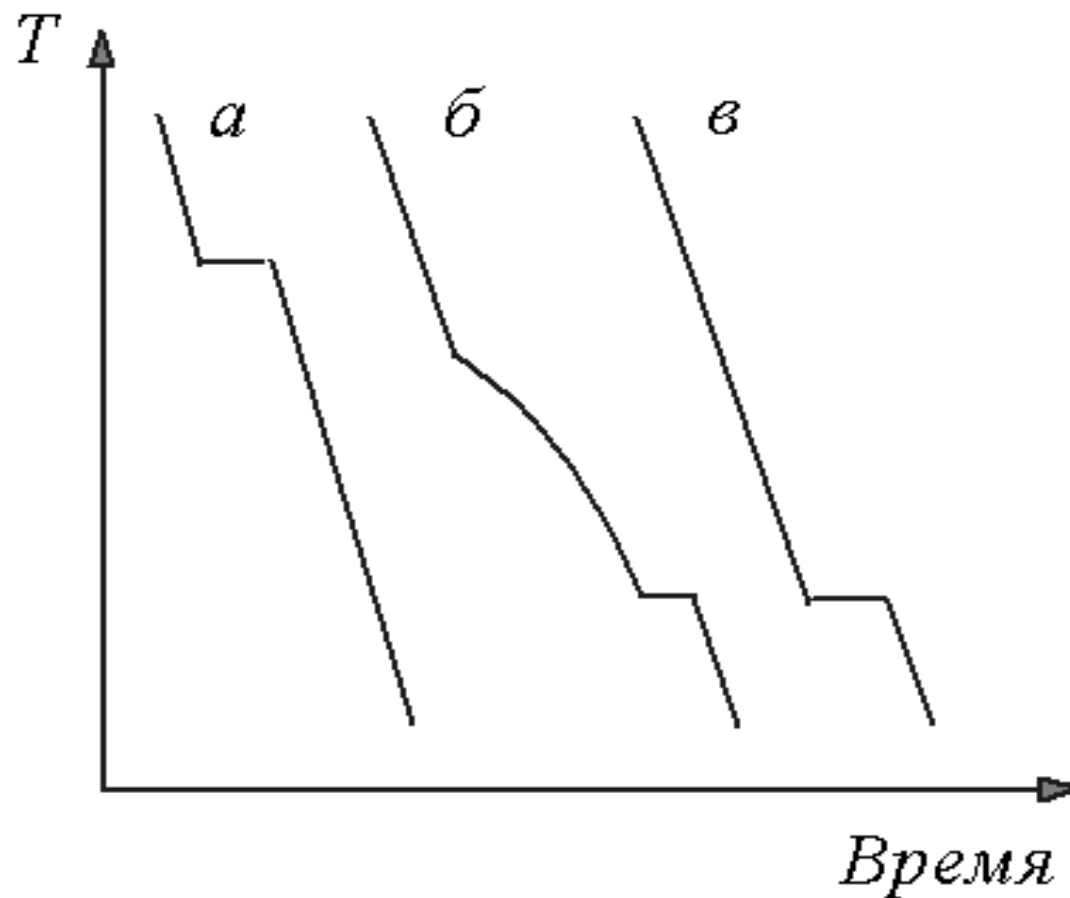
$b$



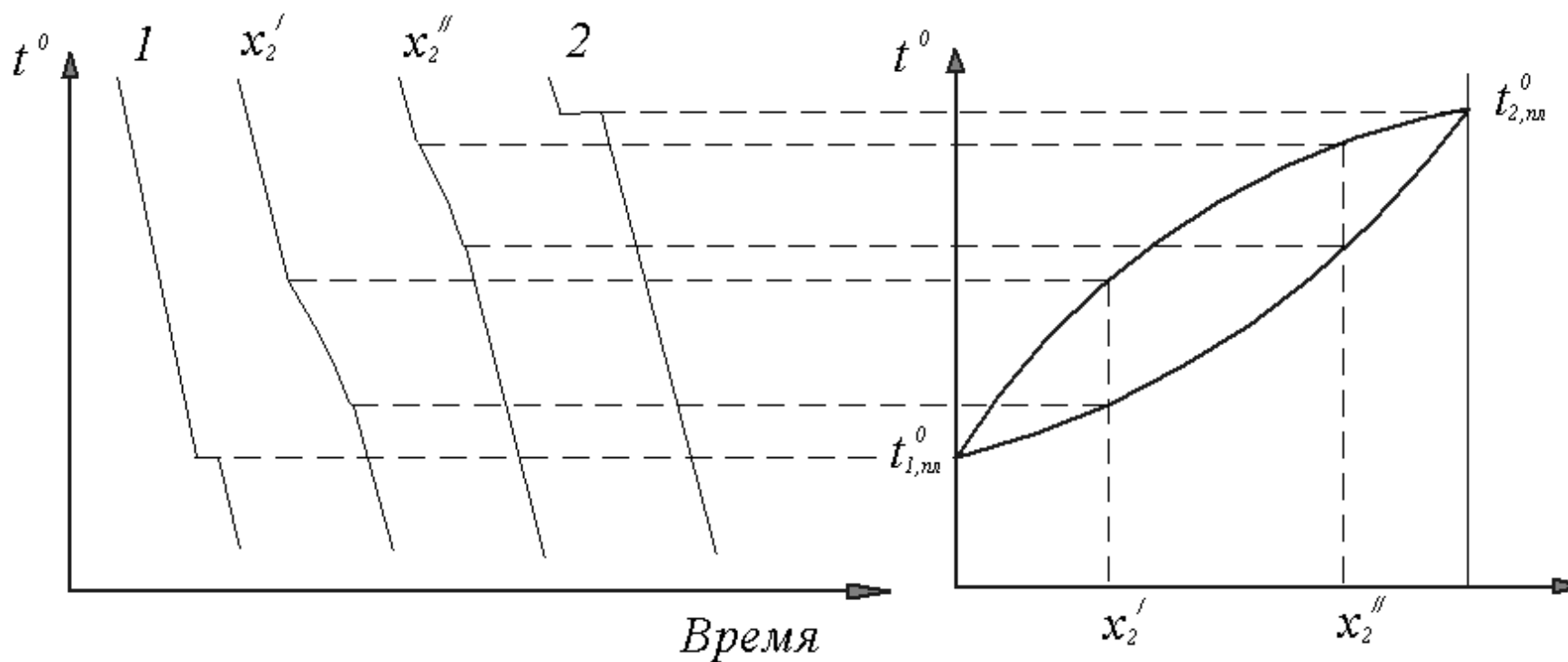
$c$

### 3.4.5. Равновесие твердое тело-жидкость в двухкомпонентных системах

*Термический анализ.*

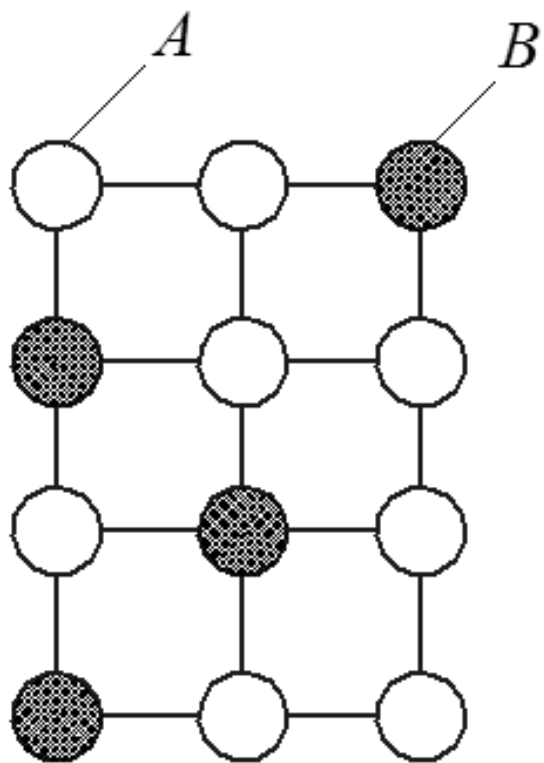


## Пример построения фазовой диаграммы методом термического анализа

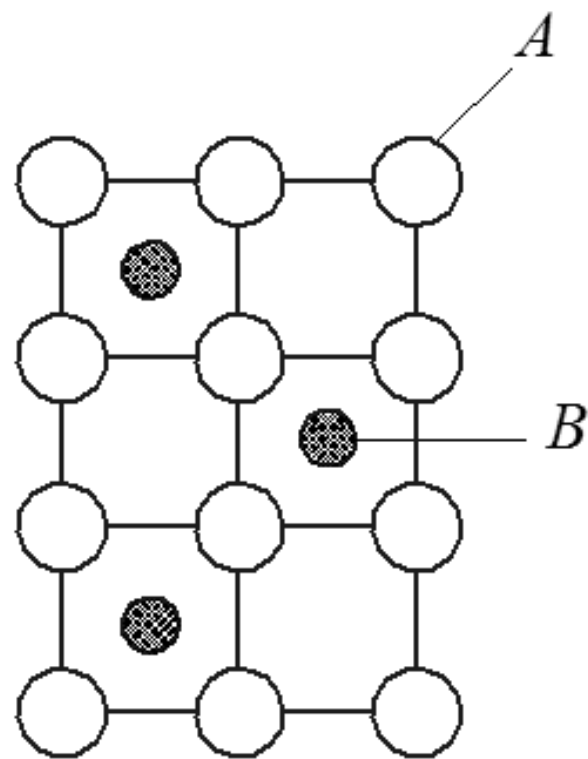




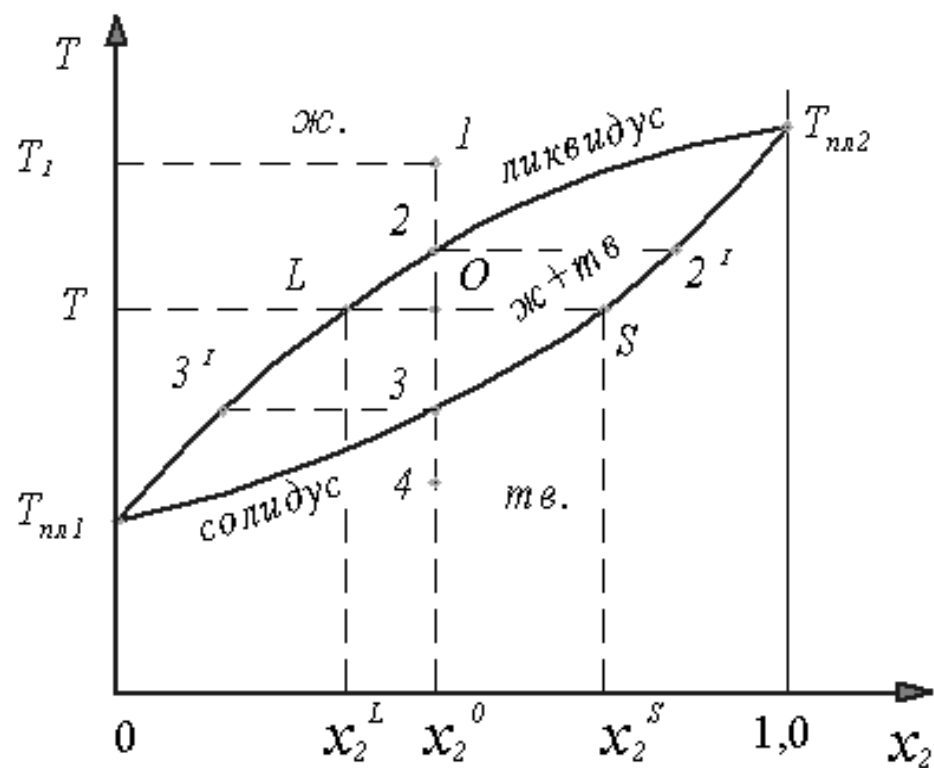
# 1 Твердые растворы



*a*

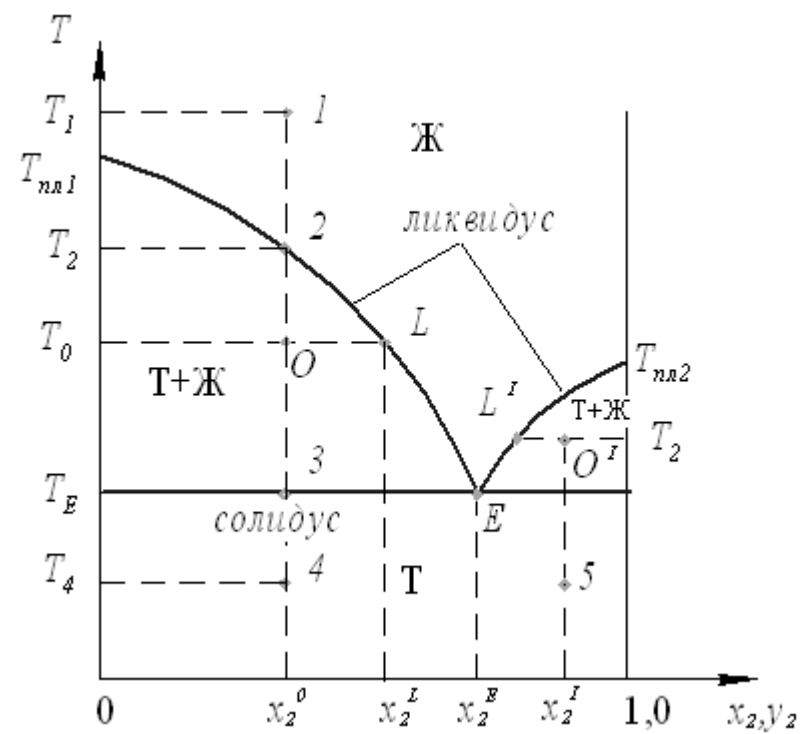


*б*



$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{ТВ}}} = \frac{OS}{LO}$$

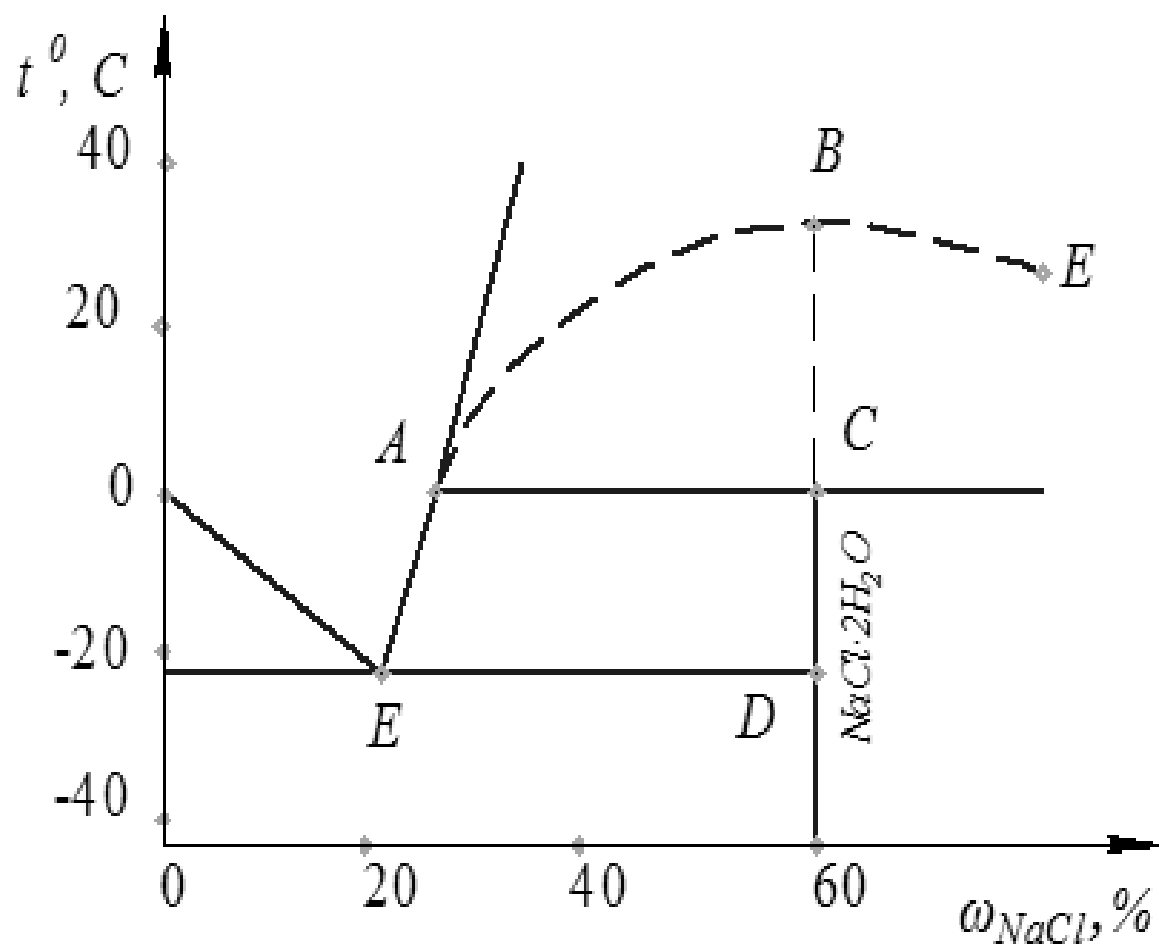
$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{ТВ}}} = \frac{x_2^S - x_2^0}{x_2^0 - x_2^L}$$



$$\frac{m_{\text{Ж}}}{m_{\text{ТБ}}} = \frac{T_0 O}{OL}$$

$$\frac{m_{\text{Ж}}}{m_{\text{ТБ}}} = \frac{x_2^0}{x_2^L - x_2^0}$$

## Фазовая диаграмма раствора NaCl



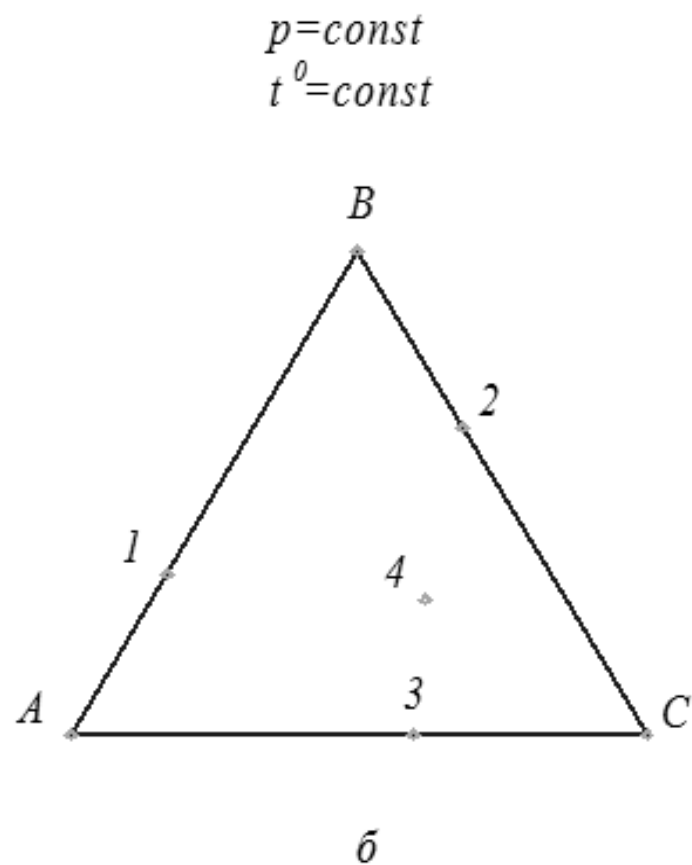
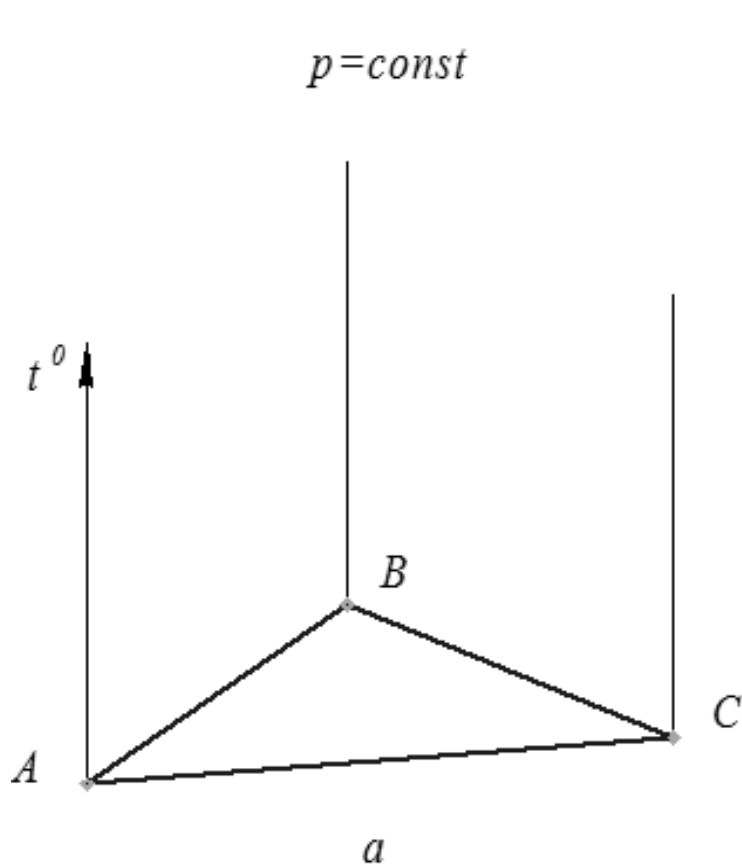
## Температуры плавления и составы некоторых криогидратов

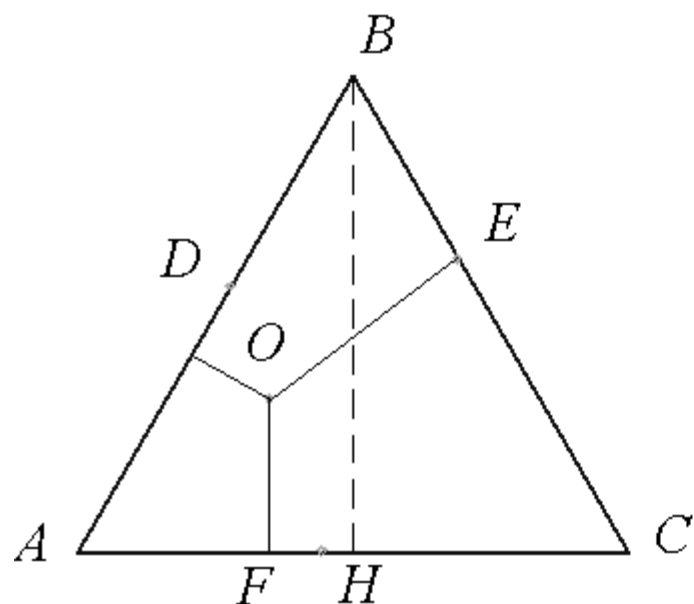
Соль	Криогидратная температура.	Безводная соль в криогидрате, % масс.
• $KCl$	-11,1	19,8
• $NH_4Cl$	-16,0	19,4
• $NaCl$	-21,2	22,4
• $NaBr$	-24,0	41,3
• $CuCl_2$	-40,0	36,3
• $CaCl_2$	-55,0	29,9

### 3.5 Диаграммы состояния трехкомпонентных систем

$$n = 2 \quad k = 3 \quad \Rightarrow \quad f_{\max} = k + 1 = 3 + 1 = 4$$

#### 1. Неограниченная взаимная растворимость компонентов

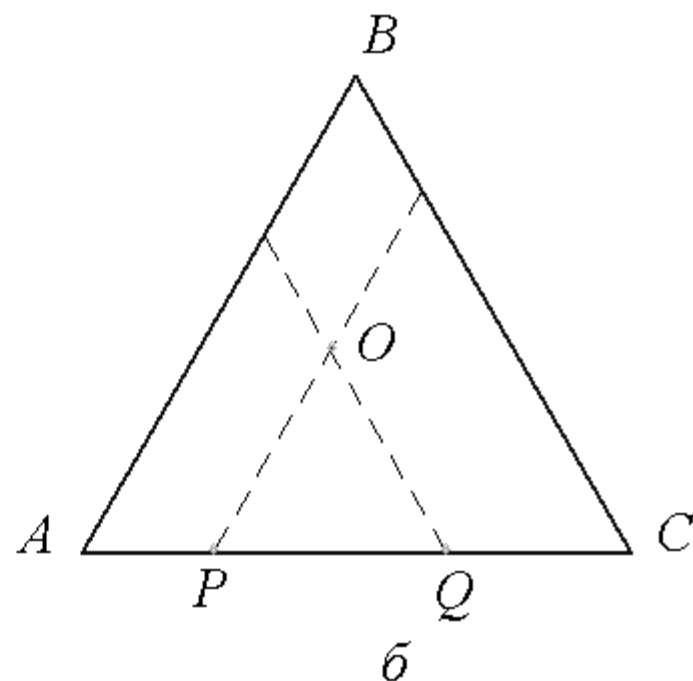




$$\frac{OE}{BH} = \frac{\omega_A}{100}$$

$$\frac{OF}{BH} = \frac{\omega_B}{100}$$

$$\frac{OD}{BH} = \frac{\omega_C}{100}$$

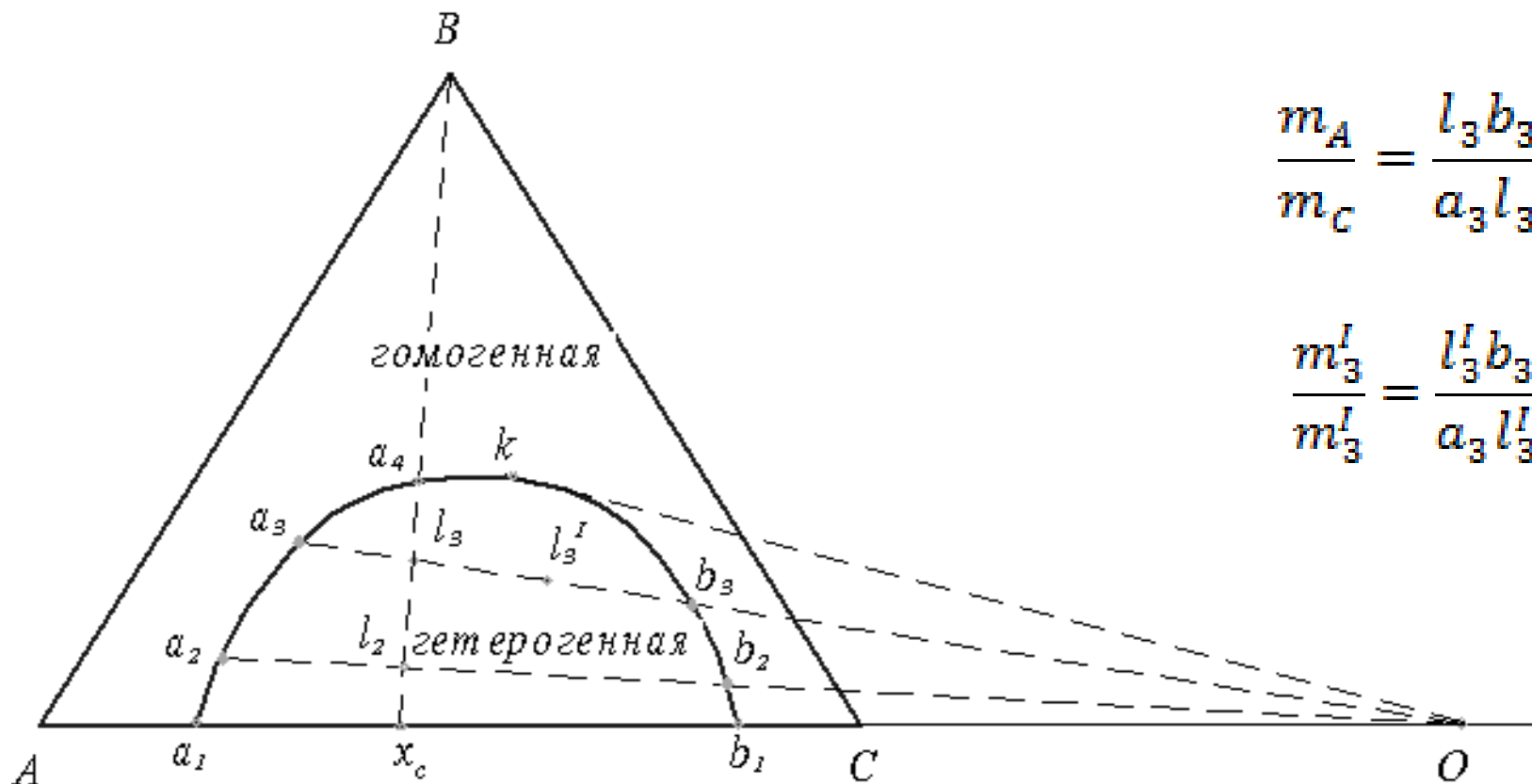


$$\frac{\omega_A}{100} = \frac{QC}{AC}$$

$$\frac{\omega_B}{100} = \frac{PQ}{AC}$$

$$\frac{\omega_C}{100} = \frac{AP}{AC}$$

## 2. Ограниченная взаимная растворимость компонентов



Правило Тарасенкова: продолжение всех коннод пересекаются в одной точке (точка O).



# ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракция (лат. *extraho* – извлекаю) – метод извлечения вещества из раствора или из сухой смеси с помощью подходящего растворителя (экстрагента).

Экстракт – это экстрагент, обогащенный извлекаемыми веществами.

Рафинат – остаток исходного раствора после извлечения вещества

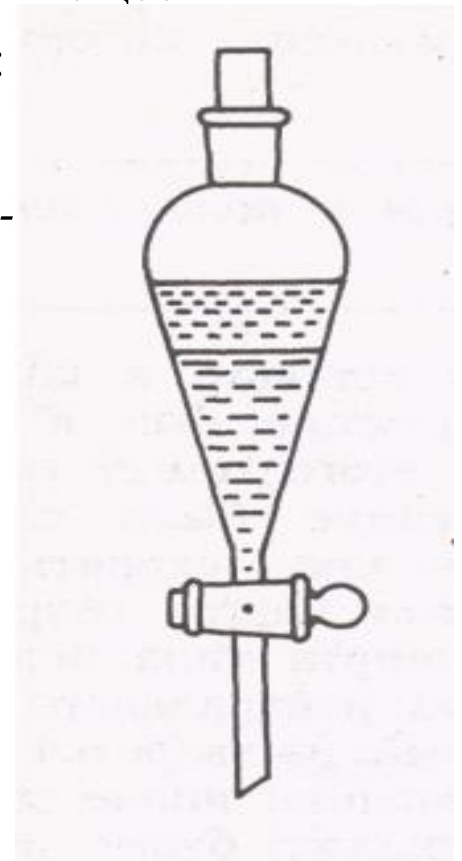
По методике выполнения различают экстракции:

1) однократные; 2) многократные; 3) непрерывные

**Закон распределения**: отношение концентрации третьего (В) компонента в двух равновесных жидких фазах (А и С) является величиной постоянной и не зависит от количества этого компонента

$$K_p = \frac{x_B^A}{x_B^C}$$

$$\ln x_B^A = \ln K_p + \ln x_B^C$$



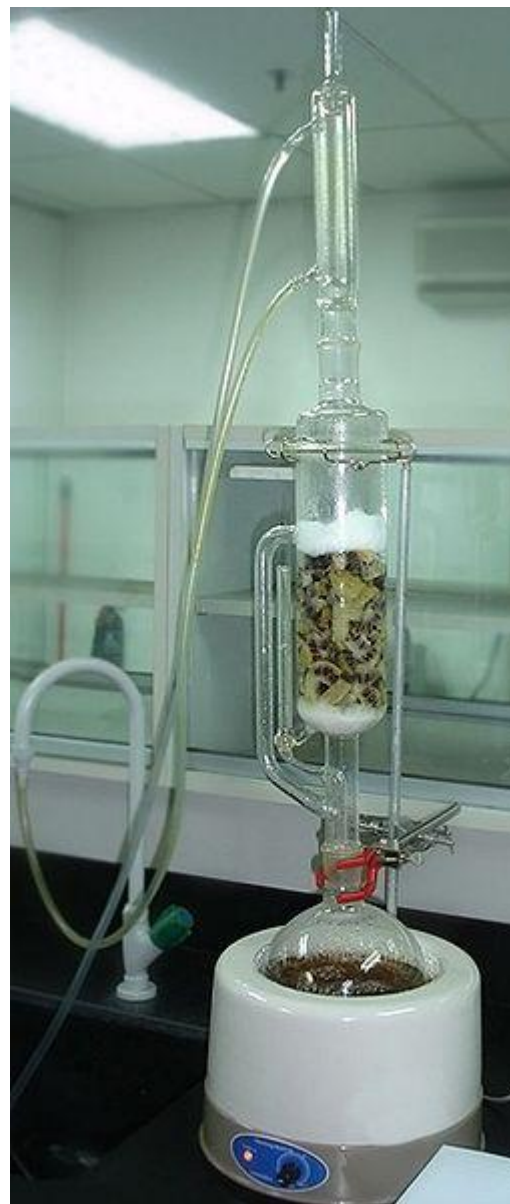
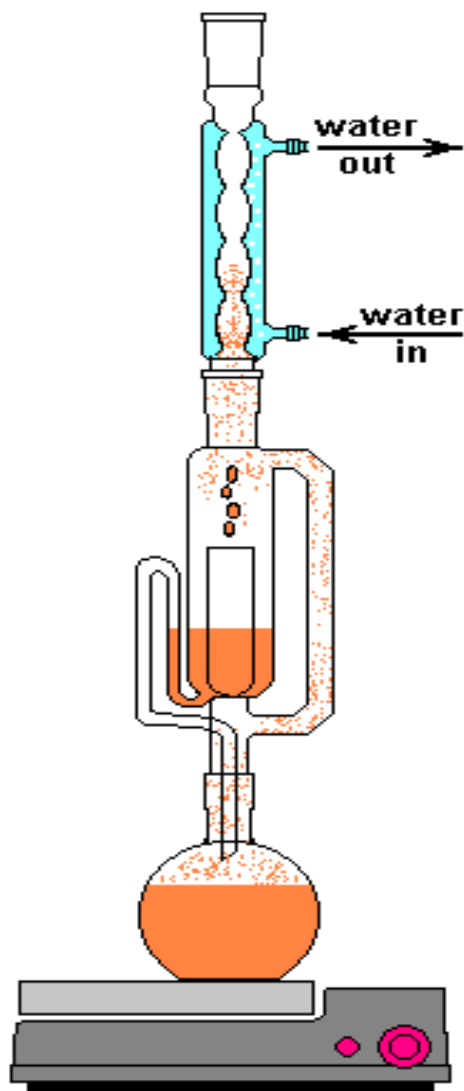
Из закона распределения следует:

- 1) Экстрагент и исходная смесь должны иметь небольшую взаимную растворимость;
- 2) Извлекаемое вещество должен хорошо растворяться в экстрагенте;
- 3) Взятое количество экстрагента применять несколько раз небольшими порциями;
- 4) Отклонение от закона распределения указывает на диссоциацию или ассоциацию молекул растворенного вещества

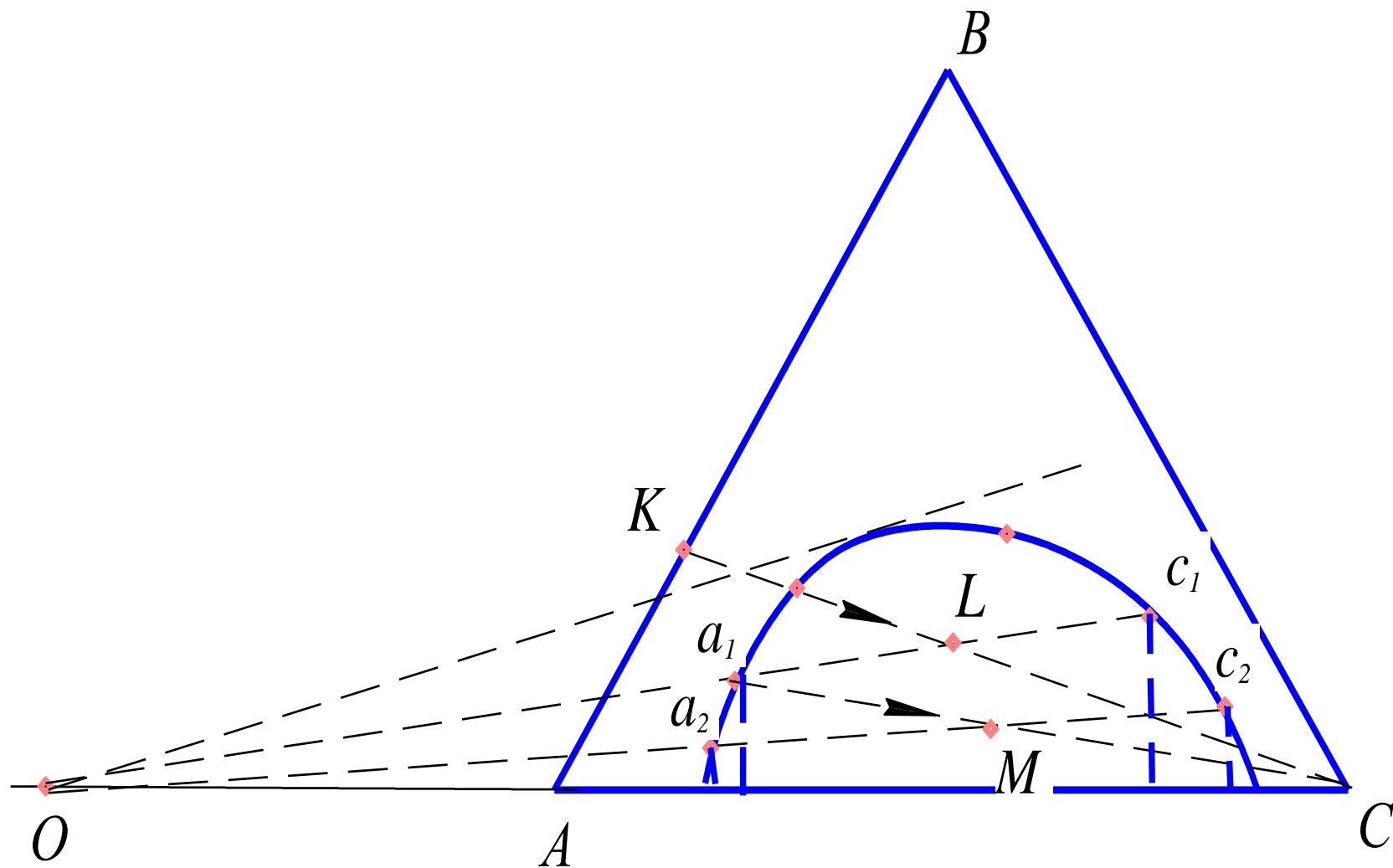
Экстракция в пищевой промышленности:

- 1) *Пивоварение* – получение экстрактов хмеля (200000 тонн хмеля ежегодно только в Австралии);
- 2) *Переработка кофе и чая* – извлечение кофеина и других алкалоидов;
- 3) *Ароматические и вкусовые вещества* - экстрагирование их из перца, гвоздики, ванили, корицы и другого сырья;
- 4) *Пищевые красители* – экстрагирование из календулы, моркови, томатов и другого сырья;
- 5) *Масло-жировая промышленность* – выделение растительных масел из сои, кукурузы, подсолнечника, рапса и другие;
- 6) *Сахарная промышленность* – извлечение сахара из нарезки сахарной свеклы.

## Аппарат Сокслета (экстрактор непрерывного действия)



# Фазовая диаграмма двукратной экстракции



## 4 ЭЛЕКТРОХИМИЯ

### 4.1. Общие сведения

*Электрохимия* – это раздел физической химии, изучающий физико-химические процессы, которые сопровождаются появлением электрического тока, или, наоборот, возникают под действием электрического тока на химические соединения.

Разделы электрохимии:

1. Электропроводность растворов и расплавов электролитов, электролиз.
2. Электродные потенциалы и электродвижущие силы (эдс)

*Катод* – это электрод, на поверхности которого происходит процесс восстановления частиц (молекул или ионов).

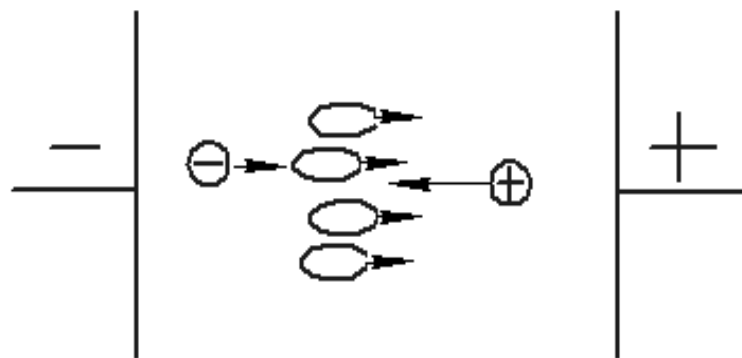
*Анод* – это электрод, на котором идет процесс окисления частиц.

## 4.2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ

*Абсолютная скорость движения иона ( $U$ )* – это скорость движения иона в единицах см/с при напряженности электрического поля 1 В/см, .

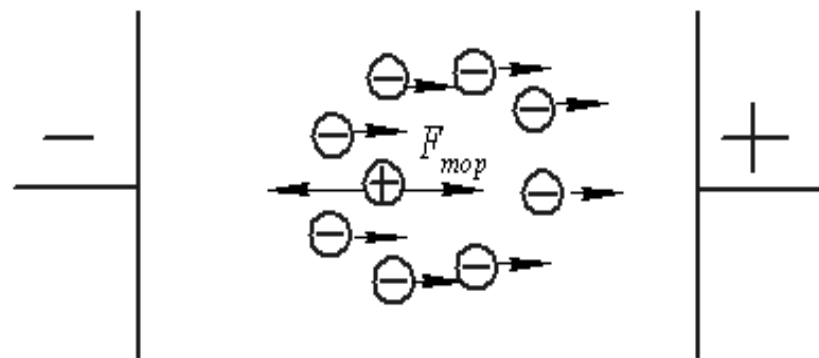
Причины низкой скорости движения ионов в растворе:

1) движение ионов в вязкой среде растворителя; 2) в растворе ион движется вместе со своей сольватной оболочкой; 3) электрофоретическое торможение; 4) релаксационное торможение.



*a*

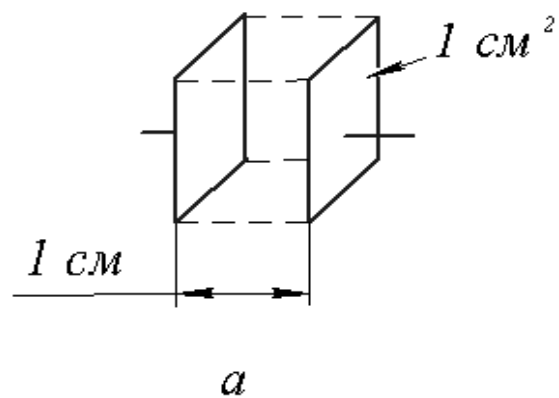
Электрофоретическое торможение.



*б*

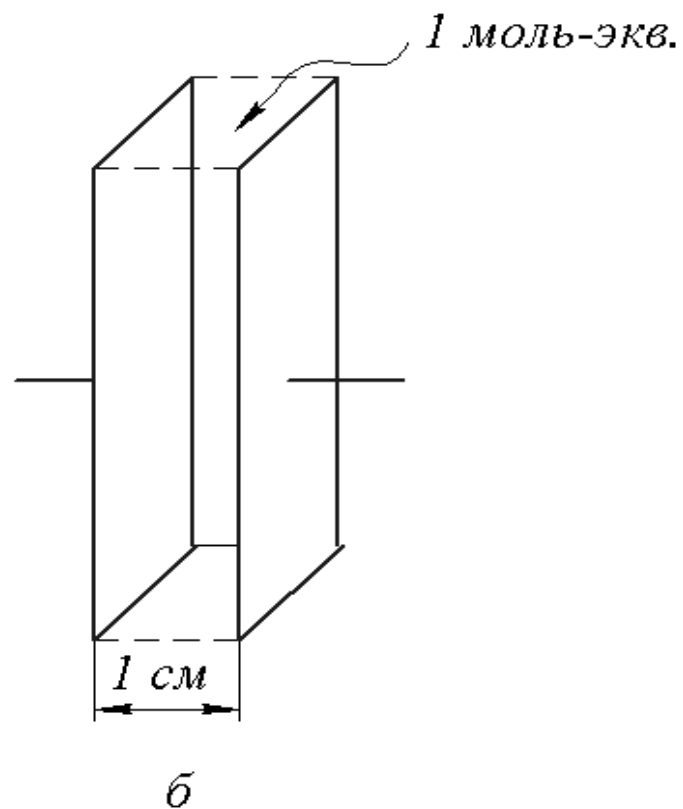
Релаксационное торможение

## Удельная электропроводность



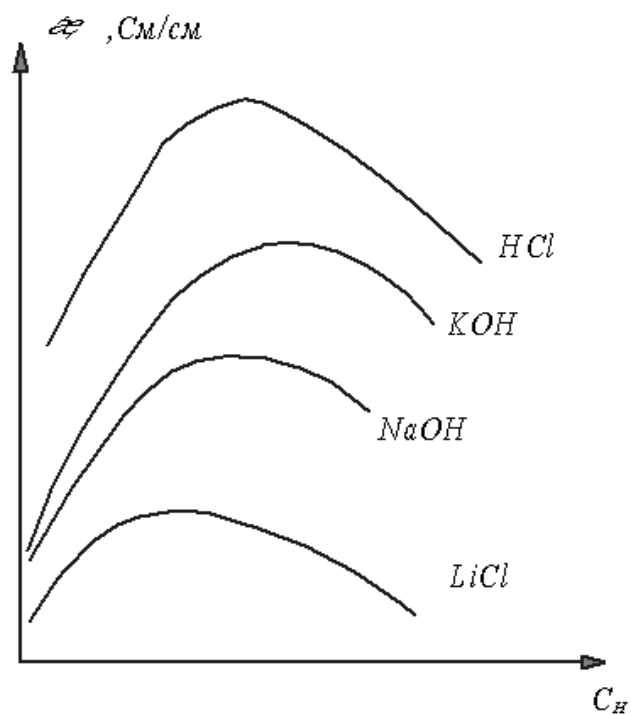
$$\varpi = [\text{См}/\text{см}]$$

## Эквивалентная электропроводность

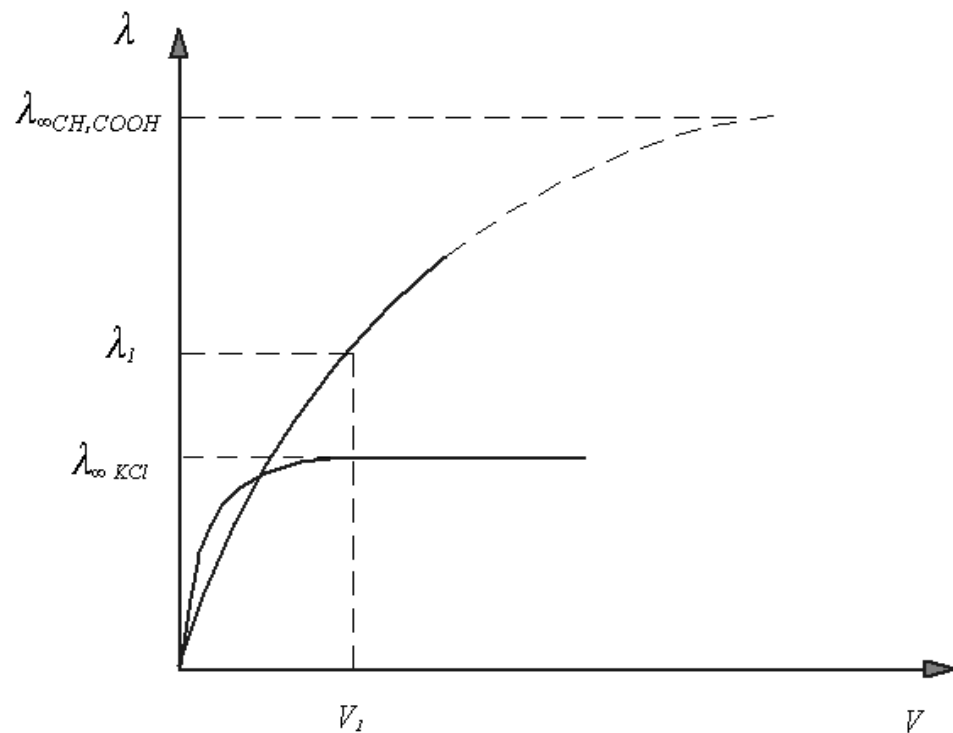


$$\lambda = [\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-экв}]$$

# Влияние концентрации различных электролитов на параметры электропроводности



a



b

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$



**Закон Кольрауша** (Ф.Кольрауш):

эквивалентная электропроводность электролита при бесконечном разбавлении равна сумме эквивалентных электропроводностей (подвижностей) его катионов и анионов:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-}$$

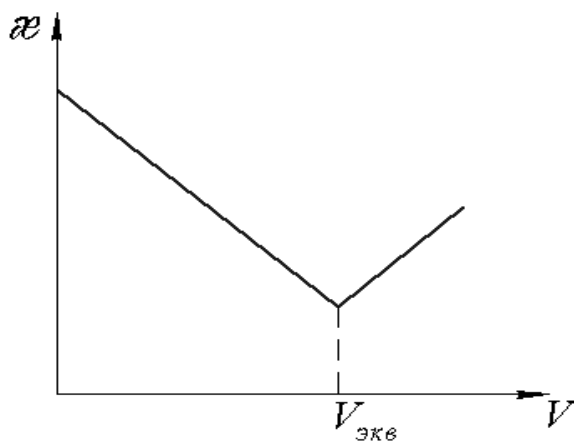
$$\lambda_{+} = F \cdot U_{+} \quad \text{и} \quad \lambda_{-} = F \cdot U_{-}$$

$$t_{+} = \frac{U_{+}}{U_{+} + U_{-}} \quad \text{и} \quad t_{-} = \frac{U_{-}}{U_{+} + U_{-}} \quad t_{+} + t_{-} = 1$$

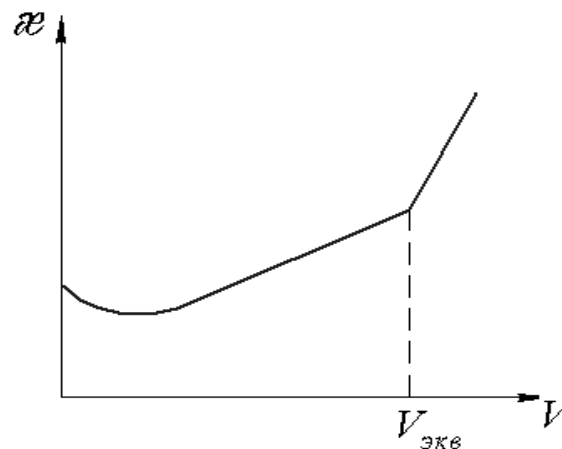
$$t_{+} = \frac{\lambda_{+}}{\lambda_{\infty}} \quad \text{и} \quad t_{-} = \frac{\lambda_{-}}{\lambda_{\infty}} \quad \lambda = \alpha F (U_{+} + U_{-})$$

# Практическое применение электропроводности

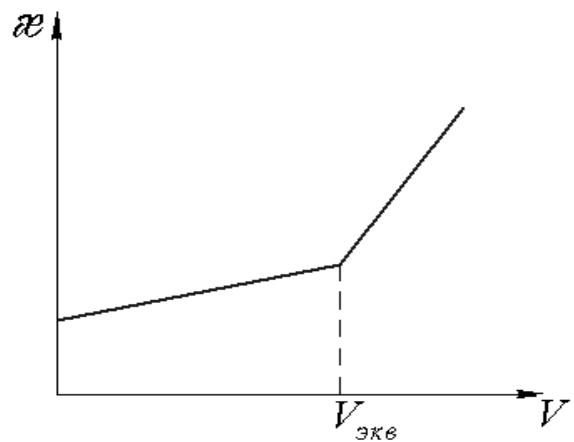
## 1. Кондуктометрическое титрование



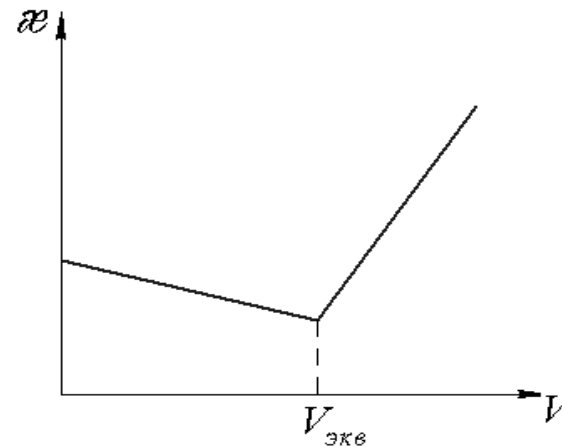
а



б



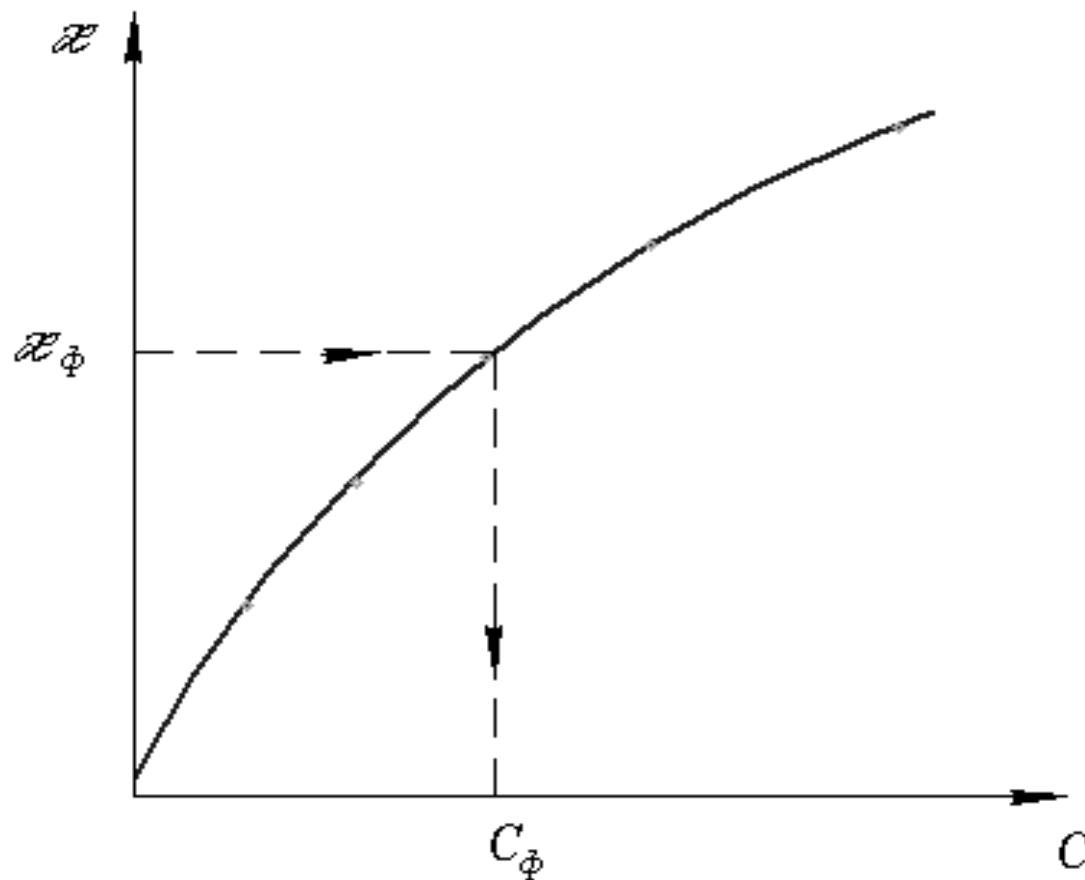
в



г

## 2. Определение солесодержания в продуктах

### Калибровочный график



$$\omega = \frac{C_\phi \cdot V}{10 \cdot m}$$

### 3. Определение параметров диссоциации слабых электролитов

$$\lambda_V = \frac{1000}{C_n} \cdot \kappa \qquad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \qquad K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_m$$

### 4. Определение растворимости труднорастворимых солей

$$\lambda = \lambda_\infty \qquad C_n = \frac{\kappa \cdot 1000}{\lambda_\infty}$$

### 5. Определение влажности пористых материалов

## 4.3 ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

Возникновение электродных потенциалов

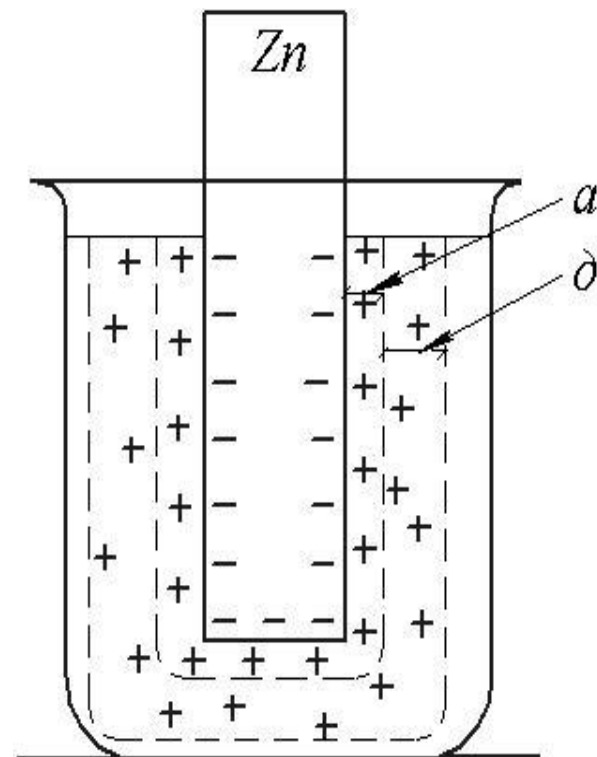
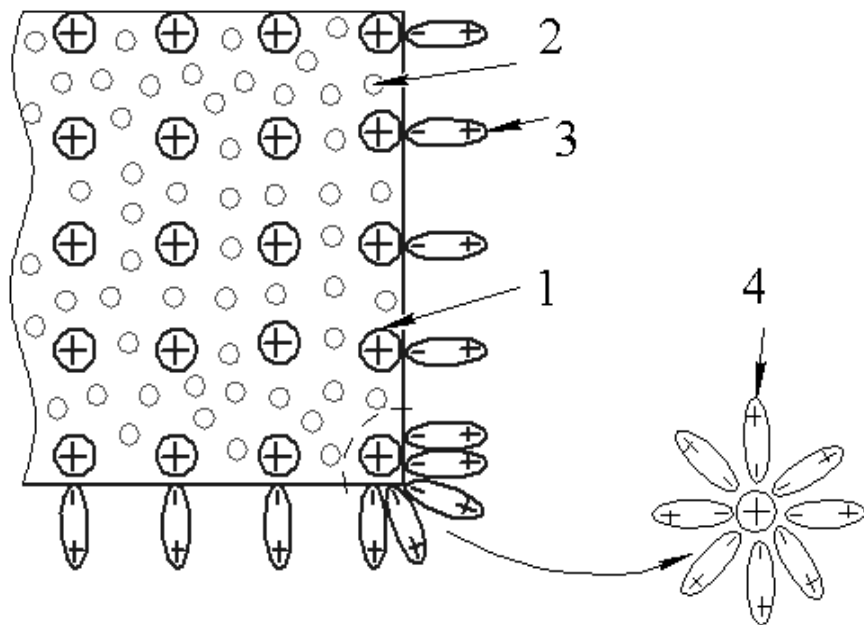
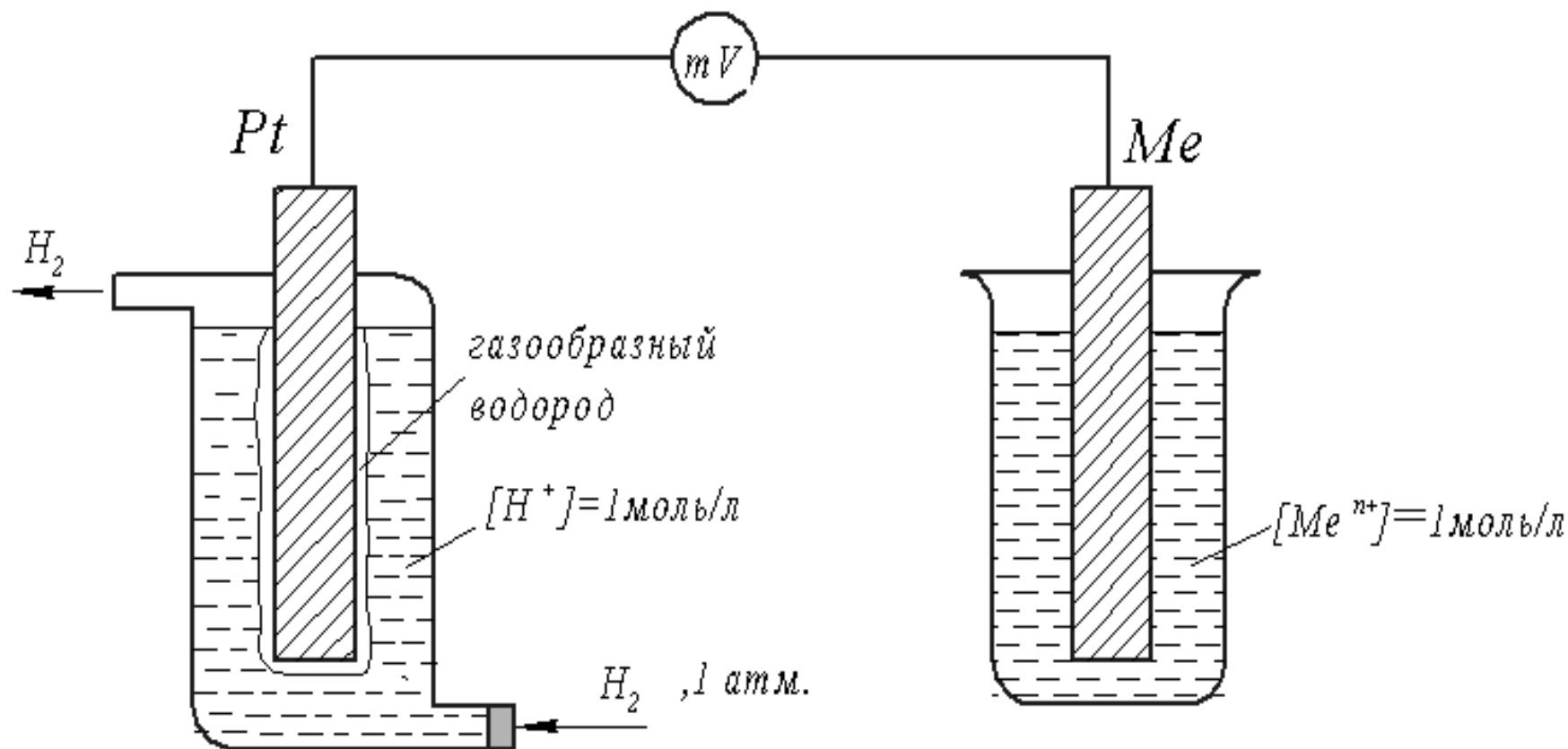


Схема определения относительного электродного потенциала электрода с помощью стандартного водородного электрода



Уравнение Нернста:  $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}}$   $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Me^{n+}}$

Классификация электродов:

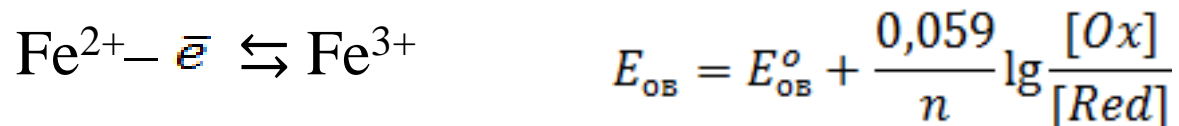
А. По механизму электродной реакции:

1. Электроды 1-го рода  $Me^0 - n \rightleftharpoons Me^{n+}$

2. Электроды 2-го рода  $AgCl + \rightleftharpoons Ag^0 + Cl^-$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg C_{OH^-}$$

3. Окислительно-восстановительные электроды

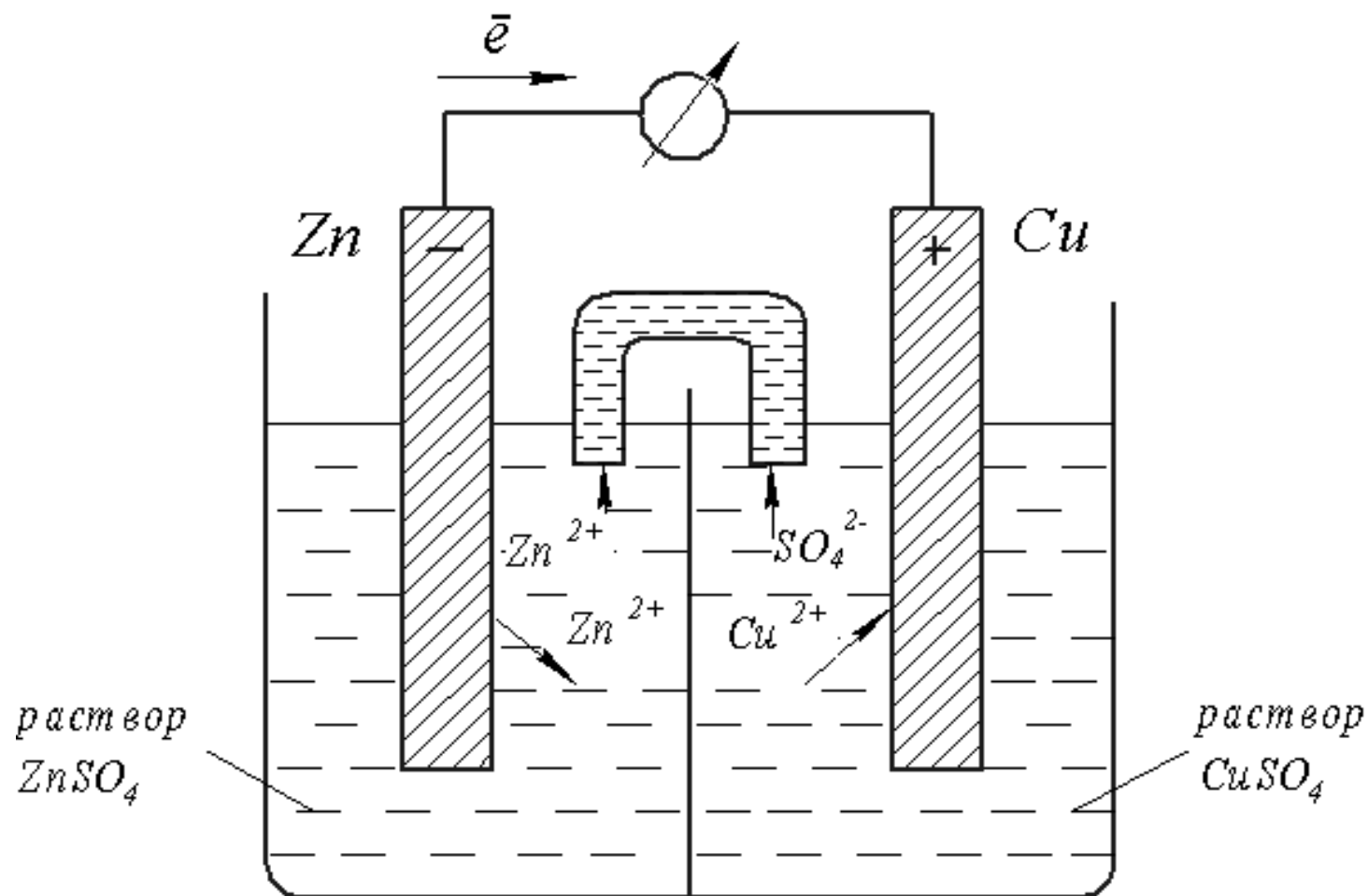


Б. По назначению:

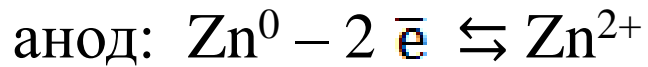
1. Электроды сравнения

2. Индикаторные электроды

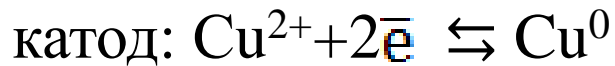
# Гальванический элемент Якоби-Даниеля





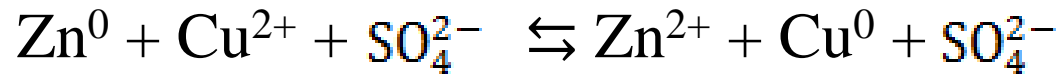
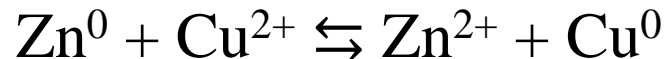


*анодный процесс*



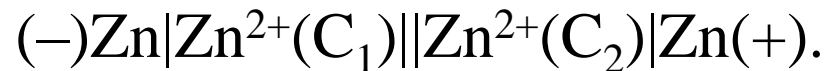
*катодный процесс*

Токообразующая реакция:



$$\varepsilon = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}}$$

Концентрационный элемент:



$$\varepsilon = \frac{0,059}{n} \log \frac{C_2}{C_1}$$

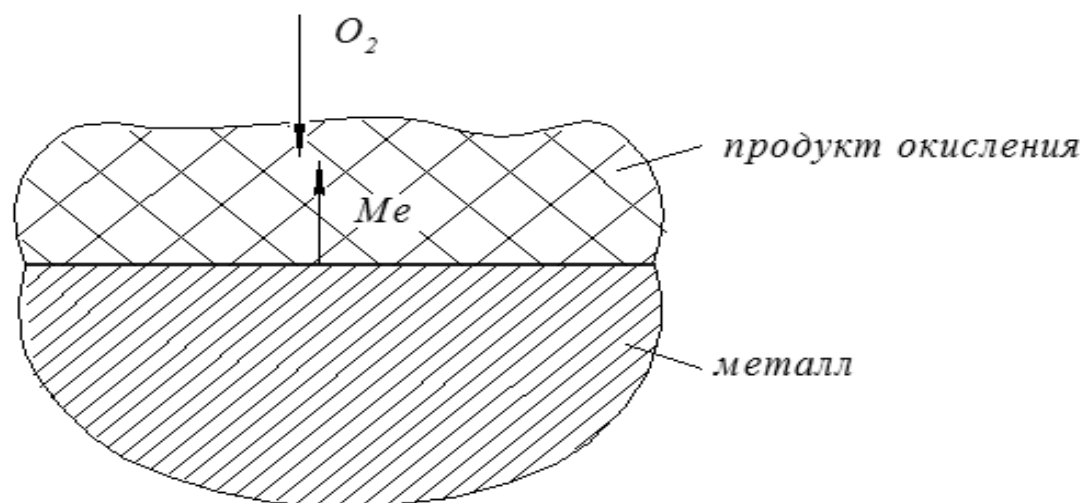
# КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

*Коррозия* представляет собой разрушение металлов вследствие физико-химического воздействия внешней среды.

Химическая коррозия (газовая коррозия) – это взаимодействие поверхности металла с окружающей средой, не сопровождающееся возникновением электрохимических процессов на границе фаз

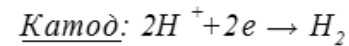
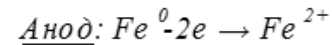
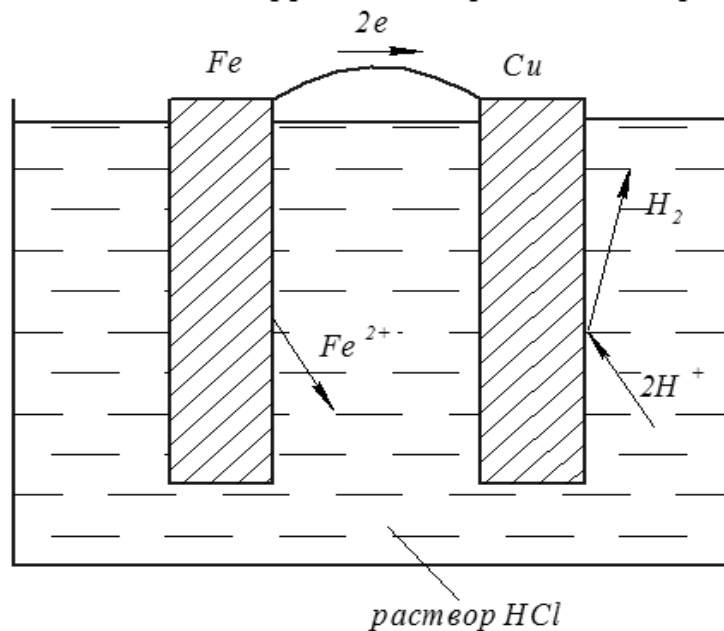
Электрохимическая коррозия – это взаимодействие металлов с электролитами в виде водных растворов с образованием гальванической пары.

## Химическая коррозия

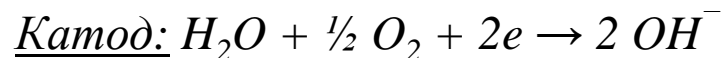
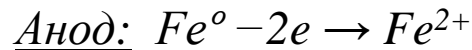


## Электрохимическая коррозия металла

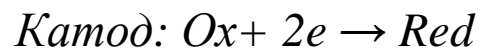
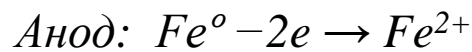
1) с водородной деполяризацией катода в кислой среде



2) с кислородной деполяризацией катода в нейтральной среде



3) с окислительной деполяризацией катода



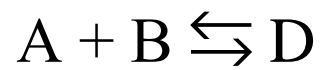
## Методы защиты от коррозии

1. Конструкционные методы.
2. Покрытие поверхности металла изолирующим слоем (*оксидирование, фосфатирование, гальваностегия, покрытие краской или смазкой, полимерные покрытия и другие*)
3. Применение ингибиторов коррозии.
4. Удаление агрессивных веществ из среды, контактирующей с металлом.
5. Электрохимическая защита:
  - протекторная защита;
  - катодная защита.

## 5 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### Характерные признаки химического равновесия:

- равенство скоростей прямой и обратной реакций;
- постоянство концентраций компонентов во времени при постоянстве давления и температуры;
- подвижность, то есть способность самопроизвольно восстанавливаться при небольших смещениях — система переходит из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние;
- в состоянии равновесия величина  $G$  достигает своего минимального значения ( $dG = 0$  или  $\Delta G = 0$ );
- равновесие может достигаться как прямым, так и обратным течением реакции.

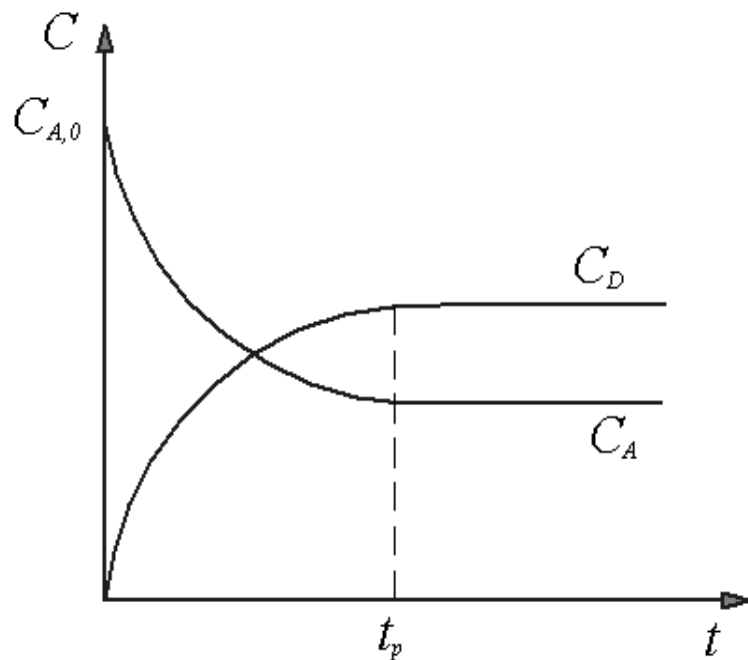


$$v_{np} = k_{np} C_A C_B$$

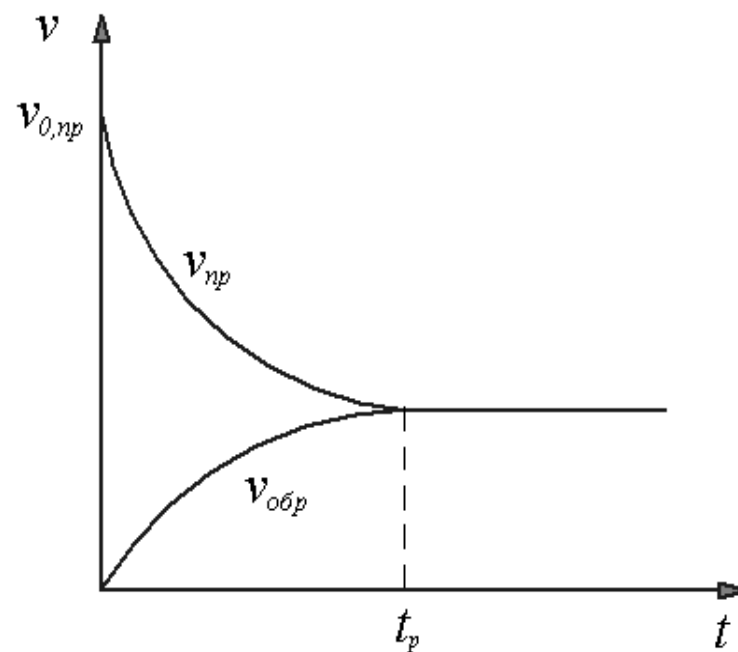
$$v_{o\delta p} = k_{o\delta p} C_D$$

$$v_{np} = v_{o\delta p} \quad k_{np} C_A C_B = k_{o\delta p} C_D$$

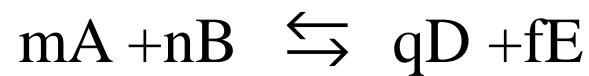
$$K = \frac{k_{np}}{k_{o\delta p}} = \frac{C_D}{C_A \cdot C_B}$$



$a$



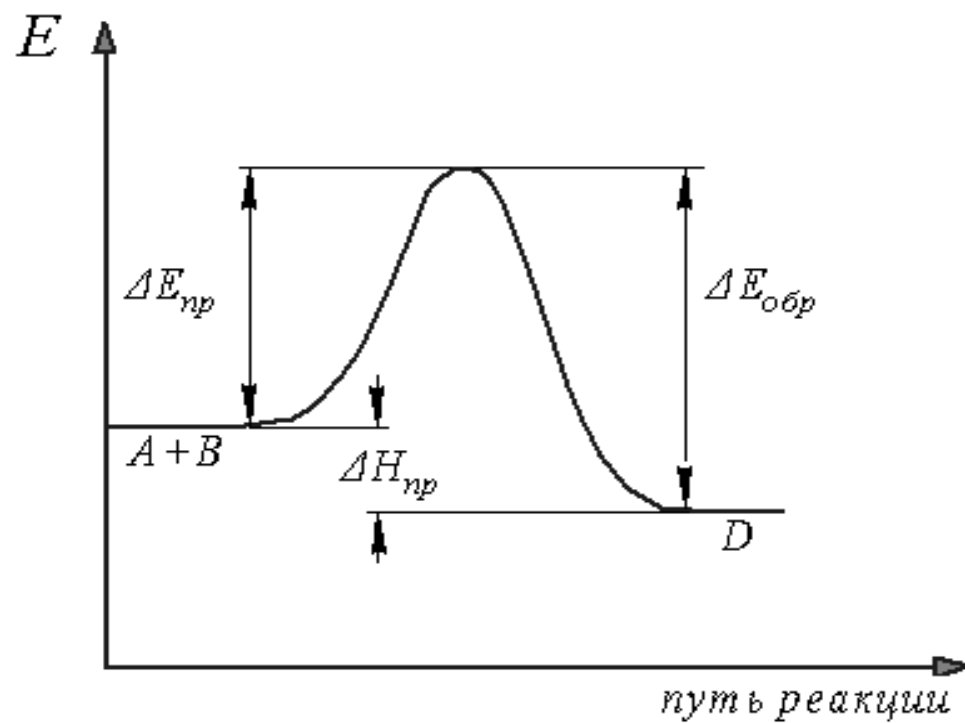
$b$



$$K_c = \frac{C_D^q \cdot C_E^f}{C_A^m \cdot C_B^n}$$

$$K_p = \frac{p_D^q \cdot p_E^f}{p_A^m \cdot p_B^n}$$

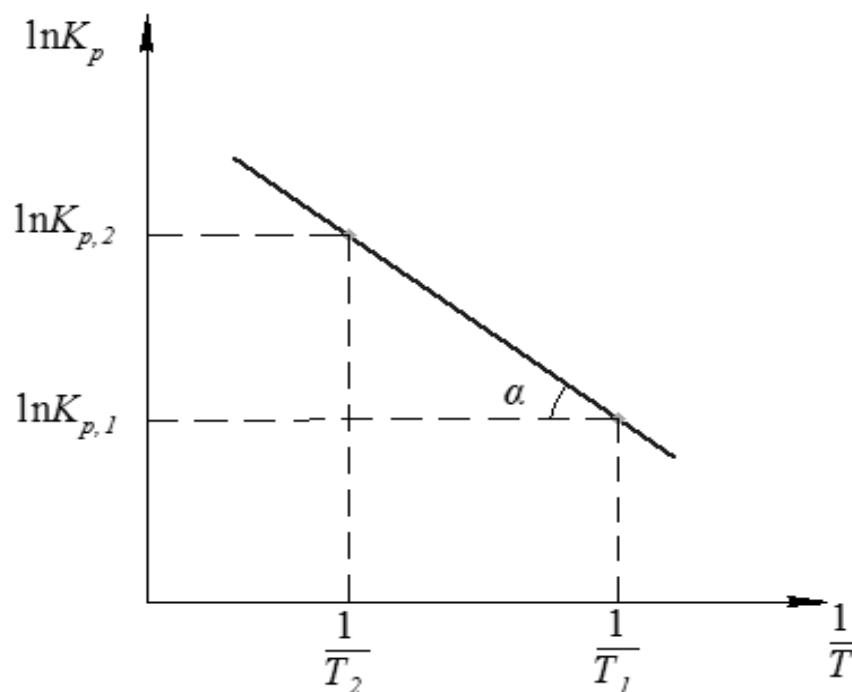
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \text{ где } \Delta n = (q + f) - (m + n)$$



## *Уравнения изобары и изохоры химической реакции*

$$\Delta H_{\text{np}} = \frac{R \ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$\Delta U_{\text{np}} = \frac{R \ln \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$





## *Уравнение изотермы химической реакции*

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{\chi_D^q \cdot \chi_E^f}{\chi_A^m \cdot \chi_B^n} - \ln K_c \right) \qquad \Delta G^0 = -RT \ln K_c$$

$$K_c = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

*Смещение равновесия* – переход системы из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние при изменении условий

*Ввод катализатора в равновесную систему не приводит к смещению равновесия.*

### 1. Влияние температуры:

*Повышение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермической реакции, а понижение температуры – в сторону экзотермической реакции.*

## 2. Влияние концентрации (парциального давления) компонентов:

- -увеличение концентрации (парциального давления) **исходных реагентов** смещает равновесие в сторону образования продуктов, а уменьшение их концентрации (парциального давления) – в сторону обратного превращения продуктов в исходные реагенты;
- -увеличение концентрации(парциального давления) **продуктов** смещает равновесие в сторону обратной реакции, а уменьшение их концентрации (парциального давления) – в сторону прямой реакции.

## 3. Влияние общего давления:

- - повышение общего давления системы смещает равновесие в сторону той реакции, которая идет с уменьшением числа молекул;
- - понижение общего давления системы приводит к смещению равновесия в сторону той реакции, которая протекает с увеличением числа молекул.

## **Принцип Ле-Шателье:**

*Если на равновесную систему оказать внешнее воздействие (изменить температуру, концентрацию или парциальные давления компонентов, общее давление), то она отреагирует таким образом, чтобы эффект этого воздействия был ослаблен*