



А.Д. ЗИМОН

---

**Физическая**  
**ХИМИЯ**



## Анатолий Давыдович ЗИМОН

Профессор  
Московской Государственной  
технологической академии,  
доктор технических наук,  
заслуженный деятель науки России,  
академик Международной  
академии наук экологии  
и безопасности жизнедеятельности,  
ветеран Отечественной войны,  
полковник в отставке.  
Обосновал и создал направление  
в области адгезии,  
имеющее крупное научное  
и прикладное значение,  
получившее признание  
в нашей стране и за рубежом.  
Семь монографий автора,  
в том числе две в США,  
составили своеобразную  
энциклопедию адгезии.

В книге "Дезактивация" /1975 и 1994гг./, издана в Японии и Германии на основе собственных исследований, представлена теория и практика дезактивации и ее апробация в Чернобыле. Опубликовано пять научно-популярных книг, из них впервые физическая и коллоидная химия. За 1967-2000гг. опубликовано 25 книг /с учетом переиздания-33/ объемом в 451 печатный лист.



3-62

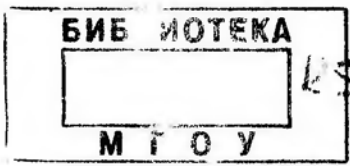
Министерство образования  
Российской Федерации

Московская государственная технологическая  
академия (МГТА)

А.Д.Зимон

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Рекомендовано Министерством образования Российской  
Федерации в качестве учебника для студентов технологических  
специальностей высших учебных заведений*



Москва  
«АГАР»  
2003

**Рецензенты:**

докт.техн.наук проф. *Г.А.Григорьев*;  
кафедра химии и биотехнологии лесного комплекса  
Московского государственного университета леса  
(зав.кафедрой чл.-корр.Инженерной академии проф. *А.Д.Неклюдов*)

**Зимон А.Д.**  
Физическая химия: Учебник для вузов. – М.: Агар 2003.  
– 320 с.:ил.

Изложены основополагающие представления и фундаментальные законы физической химии, знание которых необходимо для разработки и проведения технологических процессов. Рассмотрены основные разделы физической химии: химическая термодинамика, строение вещества, химия растворов, электрохимия, химическая кинетика и катализ.

Предназначен для студентов технологических вузов, готовящих специалистов для пищевой, легкой, текстильной, строительной, металлургической и других отраслей промышленности, а также медицинских, сельскохозяйственных и соответствующих факультетов педагогических институтов.

Рекомендуется для самостоятельного изучения курса при обучении без отрыва от производства.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие .....	7
Список обозначений основных величин .....	10

### РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

<b>ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ .....</b>	<b>11</b>
<i>Глава 1. Основные положения химической термодинамики .....</i>	<i>12</i>
1.1. Химическая термодинамика и ее особенности .....	12
1.2. Термодинамическая система и ее параметры .....	14
1.3. Термодинамические процессы .....	17
1.4. Равновесное состояние – нулевое начало термодинамики .....	19
1.5. Теплота, работа, функции состояния .....	22
<i>Глава 2. Первое начало термодинамики .....</i>	<i>26</i>
2.1. Формулировки, аналитическое выражение, следствия .....	27
2.2. Теплоемкость .....	30
<i>Глава 3. Термохимия, тепловые эффекты химических реакций .....</i>	<i>32</i>
3.1. Термохимические уравнения .....	33
3.2. Определение тепловых эффектов по теплоте образования .....	35
3.3. Определение тепловых эффектов по теплоте сгорания .....	41
3.4. Зависимость тепловых эффектов от температуры .....	44

### РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

<b>ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ХИМИЧЕСКОЕ И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ .....</b>	<b>47</b>
<i>Глава 4. Второе начало термодинамики .....</i>	<i>49</i>
4.1. Предпосылки и формулировки второго начала .....	49
4.2. Энтропия .....	51
<i>Глава 5. Процессы в неизолированных системах .....</i>	<i>59</i>
5.1. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца .....	59
5.2. Критерий равновесных и самопроизвольных процессов .....	61

5.3.	Характеристические функции и максимальная работа.....	64
5.4.	Зависимость характеристических функций от температуры.....	69
5.5.	Третье начало термодинамики.....	71

**Глава 6. Химическое равновесие.....** 74

6.1.	Химический потенциал – фактор интенсивности физико-химических процессов.....	74
6.2.	Константы равновесия.....	78
6.3.	Константы равновесия с учетом реальных условий. Фугитивность и активность.....	83
6.4.	Изотерма химической реакции.....	87
6.5.	Химическая переменная и химическое сродство.....	88
6.6.	Уравнение изобары и изохоры химических реакций.....	91
6.7.	Смещение равновесия – принцип Ле Шателье–Брауна.....	94

**Глава 7. Фазовое равновесие.....** 97

7.1.	Правило фаз Гиббса.....	97
7.2.	Тепловые эффекты фазовых переходов.....	102

**Глава 8. Основы неравновесной и статистической термодинамики.....** 106

8.1.	Неравновесная термодинамика как развитие классической равновесной.....	107
8.2.	Элементы статистической термодинамики. Сумма по состояниям.....	115

**РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ**

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА.....** 121

**Глава 9. Поляризация и межмолекулярные взаимодействия.....** 122

9.1.	Поляризация и неполярные молекулы.....	122
9.2.	Поляризация.....	125
9.3.	Рефракция.....	129
9.4.	Межмолекулярные взаимодействия (ван-дер-ваальсовы силы).....	134

**Глава 10. Молекулярные спектры.....** 137

10.1.	Характеристика молекулярных спектров.....	137
10.2.	Вращательные молекулярные спектры.....	143
10.3.	Колесательные и электронные спектры. Спектры комбинационного рассеяния.....	146

**РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ**

**РАСТВОРЫ.....** 151

**Глава 11. Коллективные (коллигативные) свойства растворов.....** 152

11.1.	Характеристика и свойства растворов.....	153
11.2.	Давление насыщенного пара над раствором.....	158
11.3.	Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов (эбуллиоскопия и криоскопия).....	161
11.4.	Осмоз и осмотическое давление.....	166
11.5.	Неидеальные растворы. Активность.....	169

**Глава 12. Разделение жидких растворов.....** 174

12.1.	Законы Гиббса–Коновалова.....	175
12.2.	Термодинамическое обоснование законов Гиббса–Коновалова.....	180
12.3.	Перегонка (дистилляция) и ректификация.....	182

**Глава 13. Некоторые особенности растворов.....** 187

13.1.	Твердые растворы.....	187
13.2.	Растворы с эвтектикой.....	190
13.3.	Растворы газов в жидкостях.....	195
13.4.	Трехкомпонентные системы. Экстракция.....	200

**РАЗДЕЛ ПЯТЫЙ**

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....** 205

**Глава 14. Растворы электролитов.....** 207

14.1.	Особенности водных растворов электролитов.....	207
14.2.	Электропроводность растворов электролитов.....	211
14.3.	Подвижность ионов и числа переноса.....	216
14.4.	Сильные и слабые электролиты.....	220
14.5.	Активность электролитов и ионная сила растворов.....	225

**Глава 15. Электродные процессы и электродвижущая сила.....** 227

15.1.	Механизм возникновения электрического потенциала.....	227
15.2.	Устройство и работа гальванического элемента.....	230
15.3.	Стандартные электродные потенциалы.....	237
15.4.	Электроды, электрохимические цепи и химические источники тока.....	240

**РАЗДЕЛ ШЕСТОЙ**

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.....** 245

**Глава 16. Формальная кинетика.....** 246

16.1.	Основные представления химической кинетики.....	247
16.2.	Скорость химических реакций.....	248
16.3.	Молекулярность и кинетические уравнения химических реакций.....	251
16.4.	Порядок химических реакций.....	254
16.5.	Кинетические уравнения реакций различного порядка.....	257
16.6.	Определение порядка реакции.....	260

**Глава 17. Механизм химических реакций.....** 263

17.1.	Элементарный акт химического взаимодействия и энергия активации.....	264
17.2.	Активированный комплекс и стерический фактор.....	270
17.3.	Реакция в растворах.....	274

**Глава 18. Сложные химические реакции.....** 275

18.1.	Обратимые, последовательные, параллельные и сопряженные реакции.....	275
-------	--	-----

18.2. Цепные реакции .....	280
18.3. Реакции с нетермической активацией реагирующих веществ.....	284
<b>Глава 19. Катализ</b> .....	290
19.1. Катализаторы и каталитические реакции.....	290
19.2. Механизм каталитических реакций.....	295
19.3. Скорость и причины каталитических реакций.....	298
19.4. Ферментативный катализ.....	302
Словарь-указатель основных терминов .....	307
Список рекомендуемой литературы.....	317

## ПРЕДИСЛОВИЕ

*“Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях...”*

*М.В. Ломоносов, 1752 г.*

Приведенной цитате нашего великого соотечественника М.В. Ломоносова, основоположника многих наук, в том числе и физической химии, два с половиной столетия, но ее содержание справедливо и сегодня и определяет предмет физической химии.

В настоящее время физическую химию трактуют как науку, объясняющую химические явления и устанавливающую их закономерности на основе общих принципов физики.

Физическая химия является базовой дисциплиной, усвоение которой в значительной степени определяет становление высококвалифицированного специалиста-технолога, в какой бы из отраслей промышленного производства ему ни пришлось работать. Она способствует формированию научного и инженерного мышления у студентов и готовит их к восприятию последующих дисциплин – коллоидной химии, биохимии, физико-химических методов анализа, процессов и аппаратов, специальных технологий.

Вследствие своей фундаментальности и широкого использования математического аппарата физическая химия порой воспринимается как абстрактная “сухая” наука, что не соответствует действительности. Для того чтобы исключить это ложное представление, автор стремился “разбавить” излагаемый материал живыми примерами и показать практическую значимость рассматриваемых вопросов.

Все же без математического аппарата при изложении фундаментальных представлений не обойтись. Более того, автор старался избежать излишних купюр и широко использовал петит, с тем чтобы не исключать промежуточные преобразования, которые часто вызывают затруднения у студентов, особенно при самостоятельном изучении. Основные формулы заключены в рамку.

Специалист-технолог любой из отраслей промышленности на практике обычно оценивает ход процесса по числовым значениям соответствующих параметров и показаниям приборов (давление, температура, объем и т.д.). Поэтому в тексте часто приводятся сведения, показывающие, как определить значения какого-либо параметра, дается представление о порядке измеряемых величин.

Особенностью учебника является доступное изложение материала с освещением современных представлений и достижений науки и большим числом примеров, иллюстрирующих применение теоретических положений на практике.

При изложении основных представлений и закономерностей автор придерживался определенных, которые даны в изданной Химической энциклопедии (см. Список рекомендуемой литературы).

Во 2-ом издании сохранена структура и основное содержание предыдущего издания. Учтены замечания читателей, устранены опечатки и исключены повторы, уточнены некоторые формулировки и формулы, исправлены рисунки.

В начале каждого раздела приведена преамбула - аннотация, которая определяет цель, последовательность и краткое содержание излагаемого в разделе материала. Изложение главы начинается с введения, предвещающего последующее содержание главы. Автор рекомендует после проработки материала раздела или главы вернуться к аннотации и введению, чтобы уяснить, насколько усвоено главное в изучаемом материале.

Значительная часть справочного и вспомогательного материала, выводы некоторых формул напечатаны более мелким шрифтом. Такой подход диктуется особенностью учебника, предназначенного для подготовки специалистов различного профиля. В зависимости от программы конкретной специальности студенту следует воспользоваться частью материала, набранного петитом, приводится решение 88 задач и приведены 33 примера, характеризующие особенности рассматриваемых процессов. Задачи и примеры, набранные петитом, позволяют уяснить особенности и результаты

физико-химических явлений и закономерностей.

В конце учебника приведен краткий словарь основных физико-химических определений, акцентирующий внимание на основополагающих терминах, которые требуется усвоить, и извлекающий от поиска их в обширном материале книги. Словарь одновременно служит и предметным указателем.

Таким образом, в одной книге наряду с фактическим материалом по курсу, элементами задачника и справочника реализован комплексный подход к изучению довольно сложной дисциплины, к которой относится физическая химия. По существу содержание учебника представлено в виде комплекта методической литературы по физической химии.

Автор умышленно не приводит сведений по истории развития физической химии, ибо давать их кратко почти наверняка значит представить эволюцию развития физико-химической мысли в искаженном виде. Полное же изложение истории привело бы к значительному увеличению объема учебника (кроме того, оно выходит за рамки существующих программ).

Насколько удалось автору доходчиво и объемно изложить материал, могут оценить специалисты и те студенты, которые будут изучать физическую химию по предлагаемому учебнику. Их замечания очень ценны и будут восприняты автором с признательностью.

*А.Д.Зимон*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ

### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН

<i>A</i> – энергия Гельмгольца*	<i>q</i> – теплота
<i>a</i> – активность	<i>R</i> – универсальная газовая постоянная; молярная рефракция; электрическое сопротивление
<i>C</i> – теплоемкость; число степеней свободы	<i>S</i> – энтропия
<i>c</i> – концентрация	<i>T</i> – температура, К
<i>E</i> – энергия; ЭДС; электродный потенциал; эбулиоскопическая постоянная	<i>t</i> – температура, °С; числа переноса
<i>e</i> – заряд электрона	<i>U</i> – внутренняя энергия
<i>F</i> – число Фарадея	<i>V</i> – объем
<i>f</i> – фугитивность (летучесть)	<i>v</i> – скорость
<i>G</i> – энергия Гиббса	<i>W</i> – работа*; термодинамическая вероятность
<i>H</i> – энтальпия	$\alpha$ – степень диссоциации; поляризуемость
<i>h</i> – постоянная Планка	$\gamma$ – коэффициент активности и фугитивности
<i>I</i> – ионная сила	$\epsilon$ – диэлектрическая проницаемость
<i>i</i> – изотонический коэффициент	$\eta$ – вязкость
<i>K</i> – константа равновесия; криоскопическая постоянная	$\kappa$ – удельная электропроводность
<i>k</i> – константа скорости; постоянная Больцмана	$\lambda$ – молярная электропроводность, подвижность ионов
<i>M</i> – молекулярная масса, химическое сродство	$\mu$ – химический потенциал, дипольный момент
<i>m</i> – масса одной молекулы; молярность	$\pi$ – осмотическое давление
<i>N</i> – молярная доля	$\xi$ – химическая переменная
<i>N<sub>A</sub></i> – число Авогадро	$\tau$ – время
<i>n</i> – число молей; порядок реакций	
<i>P</i> – сила	
<i>p</i> – давление	

Примечание: обозначения даны в соответствии с рекомендацией Международного союза теоретической и прикладной химии IUPAC (ИЮПАК);

\* – ранее энергия Гельмгольца обозначалась через *F*, а работа – через *A*.

Молекулы обладают определенным запасом энергии, которая может высвободиться в виде теплоты, механической и электрической работы, химической реакции и других форм. Наиболее распространенной формой передачи энергии является тепловая.

В производственной деятельности приходится часто сталкиваться с химическими и биохимическими процессами и различными превращениями, которые сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Определение энергетических затрат различных технологических процессов, связанных с проведением химических реакций, возможно с учетом тепловых эффектов, которые рассматривает термохимия. На основе общего закона сохранения энергии тепловые эффекты можно вычислить с учетом закономерностей, определяемых первым началом термодинамики. В этом разделе после рассмотрения основных положений химической термодинамики будет показано, каким путем можно рассчитывать тепловые эффекты химических превращений.

Содержание раздела позволяет:

рассмотреть возможности химической термодинамики и определить систему как основной объект термодинамики, а также параметры, процессы и работу, характерные для системы (рис. 1.1);

уяснить особенности равновесных и обратимых процессов (рис. 1.2 и 1.3), роль температуры в равновесии (нулевое начало термодинамики);

ознакомиться с определением функций состояния и их свойствами [формула (1.2), рис. 1.4]: внутренней энергией, энтальпией, а также связью между ними [формулы (1.3), (1.6) и (1.7)];

выразить на основе первого начала термодинамики [формулы (2.1)–(2.5)] тепловой эффект реакции через внутреннюю энергию и энтальпию [уравнения (2.6) и (2.8)], а также теплоемкость при постоянном давлении или объеме. [формулы (2.14) – (2.22)];

рассмотреть закон Гесса (рис. 3.1 и 3.2) и использовать вытекающие из него следствия для определения тепловых эффектов по теплоте образования или сгорания [формулы (3.5) и (3.8)];

привести тепловой эффект к стандартным условиям ( $p = 1,013 \cdot 10^5$  Па и  $T = 298,15$  К) и показать способы расчета теплового эффекта при любой температуре на основе закона Кирхгофа [формулы (3.15) и (3.21)].

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Предметом рассмотрения является не просто термодинамика, а *химическая термодинамика*, т. е. распространение законов и положений термодинамики на химические и физико-химические процессы.

Прежде всего необходимо обратить внимание на основные положения, лежащие в основе термодинамики.

### 1.1. Химическая термодинамика и ее особенности

Само название *термодинамика* указывает на происхождение этой науки, которая первоначально занималась изучением передачи теплоты. В дальнейшем помимо теплоты термодинамика стала рассматривать превращение различных форм энергии в разных процессах. Кроме того, термодинамика изучает и может предсказать условия равновесия, а также направление и предел самопроизвольно идущего процесса.

*Классическая (феноменологическая) термодинамика* исходит из ряда основных положений, подтвержденных опытом, и игнорирует молекулярное строение вещества. Подобный подход сложился исторически, когда на заре возникновения термодинамики в начале XIX века сведения о строении веществ были примитивными.

Классическая термодинамика оперирует усредненными характеристиками множества частиц как единого целого. На основании параметров, характеризующих исходное и конечное состояние системы, термодинамика количественно описывает происходящие в системе изменения, оперируя *равновесными* и обратимыми процессами. Абстрагирование от свойств отдельных частиц определяет уникальность термодинамического подхода. Границы классической термодинамики очерчены параметрами системы и теми равновесными процессами, которые происходят в системе.

Однако подавляющее большинство процессов не являются равновесными. По этой причине в настоящее время классическая термодинамика рассматривается как фундаментальная основа термодинамики неравновесных процессов, или *неравновесной термодинамики* (подробнее см. гл. 8).

Это, однако, не означает, что при помощи закономерностей классической термодинамики нельзя решать практические задачи. В дальнейшем будет показана практическая значимость

положений классической термодинамики. Тем не менее игнорирование свойств отдельных частиц ограничивает круг рассматриваемых с помощью термодинамики задач.

Таким образом, абстракция дает возможность рассматривать все процессы и явления с единых позиций и независимо от состава системы – в этом сильная сторона термодинамики, а игнорирование свойств частиц реальных систем – определенная слабость абстрактного подхода. Только сочетание абстрактного подхода с анализом конкретных свойств частиц, образующих реальные системы, дает полное представление о процессах и явлениях.

Термодинамика как наука базируется на фундаментальных законах природы – постулатах, устанавливаемых опытным путем и не противоречащих практике. Она не дает возможности в большинстве случаев получить абсолютные значения параметров, характеризующих термодинамические свойства систем, но позволяет путем использования соотношений между параметрами предсказать направление и возможность протекания процесса, а также характеризовать свойства системы.

Различают *общую, техническую и химическую термодинамику*. Общая термодинамика рассматривает фундаментальные основы науки и их приложение преимущественно к физическим явлениям. В *технической термодинамике* излагаются основные законы применительно к взаимному превращению теплоты и работы.

*Химическая термодинамика* позволяет применить законы и положения классической термодинамики к химическим и физико-химическим процессам. Химическая термодинамика дает возможность инженеру-технологу осмыслить и усвоить суть проходящих технологических процессов, а также решать задачи, связанные с производственной, проектной и научно-исследовательской деятельностью.

Химическая термодинамика позволяет:

рассчитать тепловой эффект процесса, на базе которого можно определить тепловой баланс технологического цикла, а затем и всего производства;

определить возможность, направление и полноту протекающих самопроизвольных процессов и условия равновесия;

рассмотреть оптимальные условия проведения процесса и его изменения в зависимости от внешних условий, главным образом от температуры и давления.

Практическая значимость химической термодинамики заключается в том, что на базе ее законов и положений находят числовые значения параметров, которые дают количественные представления о происходящих процессах. Одним из таких параметров является теплота, которая выделяется или поглощается в результате химического или физико-химического процесса.

Химическая термодинамика позволяет определить параметры, условия и особенности таких технологических процессов, как нагревание, испарение, охлаждение, сушка, перегонка и ректификация, конденсация, кристаллизация, выпаривание, экстракция и многих других, определяющих технологико-практически во всех отраслях промышленности.

Особое значение химическая термодинамика как базовая дисциплина имеет для коллоидной химии – науки о дисперсных системах и поверхностных явлениях: без знания положений и законов химической термодинамики нельзя рассматривать основы коллоидно-химических процессов.

Термодинамика абстрагируется от причин, вызывающих какой-либо процесс, и времени, в течение которого этот процесс будет происходить, но позволяет определить исходные и конечные параметры любого физико-химического процесса.

## 1.2. Термодинамическая система и ее параметры

Все процессы и явления в термодинамике рассматриваются применительно к *термодинамическим системам*. Существует несколько определений термодинамической системы. Заметим, что часто слово “термодинамическая” опускается и ограничиваются словом “система”, подразумевая, что речь идет о термодинамической системе. Остановимся на наиболее часто применяемом определении понятия “система”.

Итак, *система* – это совокупность тел, взаимодействующих между собой и обособленных от окружающей среды реальной или воображаемой оболочкой (границей).

Обратим внимание на особенности этого определения: речь идет о состояниях системы, включающей множество частиц; характер взаимодействия между ними игнорируется; наконец, система определяется относительно среды, ее окружающей.

Согласно определению, ограничения на выбранную совокупность тел отсутствуют. Если химическая реакция между водными растворами различных веществ проводится в колбе, то системой удобно считать содержимое колбы, а не саму колбу. Тогда колба, воздух и все окружающие колбу предметы будут относиться к окружающей среде. В то же время к системе можно отнести любой аппарат различных производств, помещения, содержимое холодильника, т. е. практически все, что нас окружает или определяет технологический цикл любого производства.

Различают *неизолированные* (открытые и закрытые) и *изолированные* системы, рис. 1.1. В *открытых системах* имеет место обмен с окружающей средой массой  $M$  и энергией  $E$ . В *закрытых системах* возможен обмен с окружающей средой лишь энергией. У *изолированных систем* исключен обмен с окружающей средой и массой, и энергией.

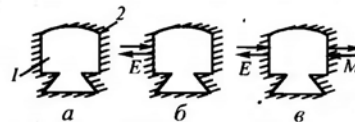


Рис. 1.1. Термодинамические системы: изолированная (а), закрытая (б) и открытая (в):

1 – система; 2 – окружающая среда

Большинство промышленных аппаратов являются открытыми системами. К ним относятся бункеры для сыпучих материалов, теплообменники, насосы, смесители, фильтры и многие другие. Аппаратов, которые можно отнести к закрытым системам, меньше. Это вакуум-аппараты и аппараты, работающие под давлением, у которых в процессе работы исключен обмен с окружающей средой массой, т. е. содержимым этих аппаратов. К числу закрытых систем относится консервная банка, содержимое которой за счет передачи теплоты – одного из видов энергии – может изменять свою температуру в зависимости от температуры окружающей среды.

Изолированные системы практически отсутствуют. К ним условно можно отнести холодильники и термос. Условность заключается в том, что со временем температура содержимого термоса изменяется, то же происходит в случае выключенного холодильника – изменение его температуры свидетельствует об обмене теплотой с окружающей средой. Кабина космического корабля и помещения подводной лодки могут служить примерами изолированных систем.

Несмотря на то что изолированные системы практически отсутствуют, есть теоретическая целесообразность и даже необходимость их рассмотрения. Процессы в изолированных системах можно представить как идеальные, чтобы затем сравнить их с реальными. В дальнейшем (см. гл. 5) мы сможем убедиться в плодотворности подобного подхода.

Системы могут быть *гомогенными* и *гетерогенными*. Гомогенные системы состоят из одной фазы, в отличие от гетерогенных, в состав которых входят по крайней мере две фазы и имеется поверхность раздела между фазами. Фаза – часть системы, однородная по физическому состоянию и химическому составу. Фазу можно рассматривать как совокупность частей системы, тождественных по химическому составу и термодинамическому состоянию и находящихся в термодинамическом равновесии. Фаза может состоять из одного, а чаще из нескольких компонентов (если фаза, например, раствор). *Компонент* – это химически индивидуальное вещество, которое может быть выделено из системы и существовать самостоятельно.

Содержимое стакана кофе, составляющее гомогенную систему, составляет одну фазу и состоит из нескольких компонентов – это прежде всего вода, кофе, растворенное в воде, и сахар. Если в стакане окажутся зерна кофе, то система станет гетерогенной.

Сырье для производства продуктов питания представляет собой сложную многокомпонентную гетерогенную систему. Фрукты и овощи содержат сухие вещества, большая часть их (до 90%) относится к углеводам (крахмал, сахароза,



фруктоза и глюкоза). Семена и плоды масличных культур содержат 25–50% жира и 20–40% различных белков. Зерно пшеницы состоит из семенных оболочек, эндосперма, щитка, зародыша и других однородных частей. Продукты питания в большинстве своем – гетерогенные системы: например, хлеб состоит из корки и мякши, внутри которого имеются газовые (воздушные) включения.

Термодинамика рассматривает макросостояние системы, которое задается определенными *термодинамическими параметрами*. Различают экстенсивные и интенсивные параметры. *Экстенсивные параметры* зависят от общего количества вещества в системе. К ним относятся объем  $V$ , масса  $M$ , число молей  $n$  компонентов системы и др. *Интенсивные параметры* не зависят от количества вещества в системе; к ним относятся температура  $T$ , давление  $p$ , мольная доля  $i$ -го компонента системы и др. Значения интенсивных параметров определяют в каждой точке системы: они могут быть одинаковыми во всей системе или изменяться от точки к точке в пределах одной системы.

Термодинамические параметры связаны между собой определенными соотношениями. По этой причине для характеристики состояния системы не обязательно фиксировать все параметры, а достаточно ограничиться некоторыми из них. Параметры, которые выбираются в качестве независимых переменных и которые определяют состояние системы, называют *параметрами состояния системы*.

Обычно параметрами состояния считают те из них, которые поддаются непосредственному измерению, – например, температура  $T$ , давление  $p$ , объем  $V$ , концентрация  $c$  и некоторые другие.

Подчеркнем, что термодинамические параметры (здесь, как и в других случаях, слово «термодинамические» часто опускается) определяют лишь существующее состояние системы, но не отражают предшествующее.

Термодинамическая система может находиться в *термодинамическом равновесии*, когда состояние системы не изменяется во времени и не сопровождается переносом через систему вещества или энергии.

Окружающая среда, как и система, тоже обладает определенными свойствами и характеризуется параметрами. Эти параметры по отношению к системе будут *внешними*. Из внешних параметров чаще других фиксируются давление и температура. *Давление* определяется работой, которую совершает система или которая совершается над самой системой в газообразном состоянии. *Температура* – физическая величина, характеризующая состояние термодинамического равновесия макроскопической системы. Она одинакова во всех частях изолированной системы, находящейся в равновесии. Температура обус-

ловливает возможность обмена теплотой между системой и средой.

Параметры, характеризующие состояние системы и среды, можно подразделить на механические – это давление, объем, плотность, деформация, сжимаемость и др., тепловые – температура, теплоемкость и др., электрические – заряд, напряженность электрического поля и др., химические – концентрация.

### 1.3. Термодинамические процессы

Любое изменение одного или нескольких параметров системы называют *термодинамическим процессом*. Химическая реакция также является термодинамическим процессом, который заключается в химическом превращении веществ.

В результате различных термодинамических процессов термодинамическое равновесие системы может быть нарушено. Процессы, при осуществлении которых остается неизменным один из следующих параметров, называются соответственно *изотермическими* ( $T = \text{const}$ ), *изобарными* ( $p = \text{const}$ ) и *изохорными* ( $V = \text{const}$ ).

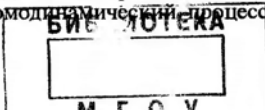
В промышленных условиях чаще встречаются изобарные процессы. Изобарные условия, характеризующиеся постоянным атмосферным давлением, наблюдаются в бункерах, отстойниках, сепараторах, фильтрах и многих других аппаратах. Кроме того, могут происходить процессы при постоянном давлении, отличном от атмосферного. В условиях пониженного по сравнению с атмосферным давления работают вакуум-аппараты; есть аппараты, работающие при избыточном давлении. Изохорные условия характерны для таких процессов, как перемешивание, отстаивание и некоторых других.

Процесс, происходящий при постоянной температуре, является *изотермическим*. Если при этом сохраняется постоянным давление или объем, то процесс будет соответственно изобарно-изотермическим или изохорно-изотермическим.

Различают равновесные и неравновесные, обратимые и необратимые процессы.

*Равновесный процесс* имеет место в системах, находящихся в термодинамическом равновесии и испытывающих со стороны внешней среды бесконечно малые воздействия. В результате этих воздействий система проходит ряд последовательных равновесных состояний; при этом совершается максимально возможная работа. В противном случае процесс будет *неравновесным*.

Система, в которой протекает равновесный процесс, может вернуться в исходное состояние, причем в обратном процессе она проходит те же равновесные состояния, что и в прямом. Такой термодинамический процесс считают *обратимым*, в ре-



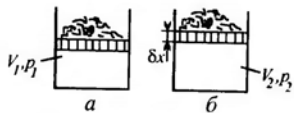
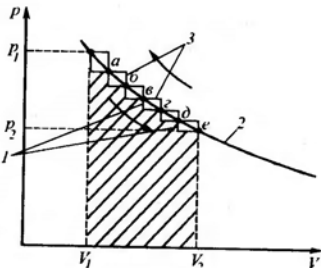


Рис. 1.2. Изменение давления и объема газа в термоизолированном цилиндре

Рис. 1.3. Схема, поясняющая процесс изотермического расширения газа: неравновесные прямой (1) и обратный (3) процессы и равновесный (2)



зультате чего система возвращается в исходное положение. В тех случаях, когда система не может вернуться в начальное состояние, процесс будет *необратимым*.

Итак, *равновесный процесс обязательно будет обратимым, в противоположность неравновесному, который является необратимым*.

Поясним особенности равновесных и обратимых процессов. Воспользуемся рис. 1.2. Если газ поместить в термоизолированный цилиндр (а), внутри которого без трения перемещается поршень, то работа затрачивается исключительно на перемещение поршня. При освобождении поршня от части груза (б) и скачкообразное увеличение объема до тех пор, пока система не придет в равновесие, что определяется положением точки а на кривой 2 рис. 1.3, которая соответствует равновесному состоянию. При очередном сбросе груза с поршня процесс повторится.

В результате получается ломаная линия 1, которая характеризует процесс расширения газа, т. е. имеет место прямой неравновесный процесс, обозначенный на рис. 1.3 обратной вниз стрелкой. Точки а, б, в, г, д, е, общие для кривой 2 и ломаной линии 1, характеризуют состояние равновесия. Если сбрасывать с поршня по одной песчинке, то увеличится частота и снизится размер ступенек ломаной линии 1, а сама линия на бесконечно малую величину приблизится к кривой 2, описывающей равновесный процесс.

Процесс, представленный ломаной линией 1, является *неравновесным*, а равновесный процесс отражается кривой 2. Работа неравновесного процесса  $W_{нп}$  равна площади под ломаной линией 1 (на рис. 1.3 она заштрихована), а равновесная работа  $W_{рп}$  численно равна площади под кривой 2. Работа равновесного процесса превышает работу, затрачиваемую на неравновесный процесс, т. е.

$$W_{рп} > W_{нп}$$

Разность между ними, т. е.  $\Delta W = W_{рп} - W_{нп}$  показывает, насколько работа равновесного процесса отличается от работы неравновесного. Согласно рис. 1.2, эта разность зависит от массы песка, удаляемого с поршня. Если это песчинка, то  $\Delta W \rightarrow 0$ .

При загрузении поршня песком, когда система из положения, представленного на рис. 1.2, б, вернется в исходное состояние – положение 1.2, а, осуществится *изотермический обратимый процесс* – на рис. 1.3 он изображен ломаной линией 3, а стрелка, показывающая направление процесса, обращена вверх.

Работа, совершаемая при сжатии ( $W_{сж}$ ), больше, чем в равновесном процессе, и тем более превышает работу неравновесного процесса расширения:

$$W_{сж} > W_{рп} > W_{нп}$$

Разность между неравновесным и равновесным процессами равна:  $\Delta W_{сж} = W_{сж} - W_{рп}$ , в пределе  $W_{сж} \rightarrow W_{рп}$  разность  $\Delta W_{сж} \rightarrow 0$ . *Равновесный и обратимый* по отношению к процессу расширения процесс сжатия определяется кривой 2. Площадь под этой кривой, характеризующая работу прямого и обратного процессов, одна и та же.

Еще раз подчеркнем, что *равновесная термодинамика (равновесных процессов) рассматривает лишь равновесные и обратимые процессы* (или обратимо проведенные процессы через равновесное состояние). Все реальные процессы не являются равновесными и обратимыми. Невольно возникает вопрос: зачем рассматривать равновесные процессы? Во-первых, равновесная термодинамика как идеал является теоретической базой для перехода к *неравновесной термодинамике*, т. е. термодинамике неравновесных процессов, что будет показано далее (см. разд. 8.1); во-вторых, иного пути нет, так как расчетные соотношения, которые следуют из законов равновесной термодинамики, справедливы лишь для равновесных и обратимых процессов; в-третьих, сведения, полученные для равновесных обратимых процессов, путем использования дополнительных коэффициентов распространяются на реальные процессы.

Исходной в термодинамике является модель идеального газа – системы материальных точек, упруго взаимодействующих друг с другом только в момент соударения. На практике равновесных процессов в изолированных идеальных системах не существует, но введение корреляций, которые учитывают отклонения от идеальных систем, позволило воспроизводить соотношения, характерные для реальных систем. Иными словами, закономерности идеальных систем при помощи соответствующих поправок применяются для расчета термодинамических параметров реальных систем.

Основными агрегатными состояниями, в которых находятся используемые в различных отраслях промышленности вещества, являются твердое и жидкое, реже газовое. По этой причине в дальнейшем будет акцентировано внимание на особенностях процессов в твердых и жидких средах.

#### 1.4. Равновесное состояние – нулевое начало термодинамики

Термодинамика основана на ограниченном числе утверждений – постулатов, которые выстраданы практикой и не противоречат ей. Эти утверждения носят название *начал, или законов термодинамики*. Известно четыре начала: нулевое, первое, второе и третье.

Остановимся на нулевом начале термодинамики, которое определяет условие равновесного состояния системы (часто нулевое начало термодинамики не фиксируется, а лишь рассматриваются условия положения системы в равновесном состоянии). Оно, как и другие начала, основано на постулатах, которые не опровергаются практикой. Приведем некоторые из них: при неизменных внешних условиях система в равновесном состоянии не изменяется во времени; если система находится в состоянии равновесия, то в равновесии находятся и все части этой системы.

Равновесное состояние полностью характеризуется небольшим числом параметров. Прежде всего это температура, равенство которой для всех частей системы является необходимым условием термодинамического равновесия.

*Равенство температуры во всех частях системы, находящейся в равновесии, называют нулевым началом термодинамики.*

От этой формулировки нулевого начала термодинамики легко перейти и к другим – при соприкосновении двух конденсированных тел теплота самопроизвольно переходит от более нагретого к менее нагретому телу до тех пор, пока они не придут в термодинамическое равновесие и будут иметь одинаковую температуру (см. разд. 4.1).

Термодинамическое равновесие наступает не только в случае соприкосновения двух тел, но и при соприкосновении нескольких тел. В этих условиях нулевой закон термодинамики можно сформулировать следующим образом: *если каждая из двух систем находится в тепловом равновесии с другой или другими системами, то эти две (и более) системы также находятся в тепловом равновесии.*

Из нулевого начала термодинамики следует, что определенная фиксированная температура системы возможна лишь для состояния равновесия. Можно утверждать и обратное: если температура во всех частях системы одна и та же, то система находится в равновесном состоянии.

Температура – это не то же, что теплота. Теплота представляет собой одну из форм энергии, а температура – условная мера теплового состояния.

В общем случае температура является производной от энергии тела. Определяемая таким образом температура всегда положительна, поскольку положительна кинетическая энергия – ее называют *абсолютной температурой*, или температурой по термодинамической температурной шкале, и обозначают  $T$ . За единицу абсолютной температуры в Международной системе единиц (СИ) принят кельвин (К).

Часто температуру измеряют по шкале Цельсия ( $t$ , °C), которая с температурой в кельвинах связана следующим равенством:

$$t = T - 273,15 \text{ K}^*,$$

причем  $1 \text{ }^\circ\text{C} = 1 \text{ K}$ .

Существует несколько температурных шкал, различающихся в зависимости от исходных точек.

Для шкалы Цельсия – это точки замерзания ( $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и кипения ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) воды в атмосферных условиях. В некоторых странах, например в США, пользуются шкалой Фаренгейта  $^\circ\text{F}$ ,  $^\circ\text{F} = 0,556 \text{ K}$ ,  $t_F = 1,8t_C + 32$ ; по шкале Фаренгейта вода замерзает при  $32 \text{ }^\circ\text{F}$ , а температура  $+50 \text{ }^\circ\text{F}$  отнюдь не тропическая жара, а всего лишь  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ . Абсолютная шкала температур основана на нескольких воспроизводимых точках, одна из которых – тройная точка воды – на  $273,15$  градуса выше абсолютного нуля.

Из нулевого начала термодинамики следует еще один очень важный вывод об *аддитивности* (возможности суммирования) *термодинамических свойств*.

Аддитивность означает, что какая-либо величина, характеризующая свойство системы в целом, равна сумме этих величин отдельных частей системы, независимо от того, каким образом система разбивается на части.

Подчеркнем, что в данном случае речь идет об аддитивности энергии для равновесного состояния системы.

Установление или нарушение теплового контакта между различными частями системы с одинаковой температурой не изменяет их состояния. Действительно, если сосуд с водой, имеющей одинаковую температуру, разделить на некоторое число обособленных ячеек, нарушив тем самым контакт между различными частями воды, то температура воды в этих ячейках будет такой же, как и в сосуде без перегородок. Учитывая однозначное соответствие энергии и температуры, можно сделать вывод и об аддитивности энергии в условиях равновесия.

Энергия всей системы, находящейся в равновесии, равна сумме энергий ее составных частей. Аддитивность энергии служит исходной предпосылкой для последующих выводов об аддитивности термодинамических функций состояния в условиях равновесия.

Помимо температуры состояние системы определяют давление  $p$  и объем  $V$ , а связь между этими параметрами называют *уравнением состояния*, которое для одного моля газа имеет следующий вид:

$$pV = RT, \quad (1.1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8,314 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ .

\* Часто, особенно в инженерных расчетах, сотыми долями температуры пренебрегают и считают  $t = T - 273 \text{ K}$ .

В более сложных случаях для полноты характеристики равновесного состояния необходимы другие параметры (например, концентрация компонентов, напряженность электрического поля, магнитная индукция и др.).

### 1.5. Теплота, работа, функции состояния

Оба термина – теплота (но не тепло!) и работа – характеризуют определенные способы передачи энергии. Теплота переходит от одного тела к другому при наличии разности температур между ними. *Теплота* – это молекулярно-микроскопический способ передачи энергии.

*Работа*, в отличие от теплоты, характеризует способ передачи энергии, обусловленный действиями над макроскопическими телами. Она совершается, например, в результате подъема груза, движения поршня в цилиндре и т. д.

Итак, теплота и работа – два способа передачи энергии, но с различными формами перехода. Переход (точнее, передача) теплоты происходит в результате хаотического движения молекул, а при совершении работы энергия передается путем упорядоченного движения молекул под действием определенной силы. Согласно рис. 1.2, работа измеряется массой песка при движении поршня. При переходе работы в теплоту упорядоченное движение молекул становится хаотическим.

Согласно международной системе СИ, единицей измерения количества теплоты является джоуль (Дж), а ранее использовавшаяся единица измерения калория (кал) стала внесистемной;  $1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}$  ( $\text{Дж} = \text{Н}\cdot\text{м}$ ).

Количество теплоты обозначают через  $q$ ; теплоту, которую принимает система, считают положительной, т. е.  $\delta q > 0$ . Процесс получения системой теплоты называют *эндотермическим*. Если  $\delta q < 0$ , т. е. имеет отрицательный знак, то теплота выделяется системой, и процесс становится *экзотермическим*.

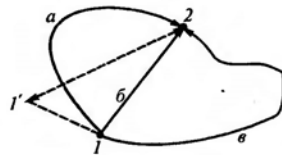
К экзотермическим относится реакция  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 - 393,3 \text{ кДж/моль}$ . Примером эндотермической реакции будет  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO} + 178,4 \text{ кДж/моль}$ . Эти значения теплоты приведены для изобарно-изотермических условий протекания реакции.

Положительной ( $\delta W > 0$ ) считается работа, принимаемая системой, отрицательной – совершаемая системой над средой, окружающей систему.

В термодинамике широко используют *функции состояния*, значения которых зависят только от состояния системы.

Для иллюстрации особенностей функций состояния обратимся к рис. 1.4. Если в общем виде обозначить функцию со-

Рис. 1.4. Пути перехода из состояния 1 в состояние 2



стояния через  $\Phi C$ , то ее изменение характеризуется величиной  $\Delta\Phi C$ , причем  $\Delta\Phi C$  определяется конечным и начальным состояниями системы, т. е.

$$\Delta\Phi C = \Phi C_2 - \Phi C_1. \quad (1.2)$$

Переход из состояния 1 в состояние 2 может быть осуществлен различными путями (на рис. 1.4 пути перехода обозначены через  $a$ ,  $b$ ,  $e$ ). Причем величина  $\Delta\Phi C$  не зависит от пути перехода даже в том случае, когда в процессе перехода из одного состояния в другое промежуточные значения функции состояния могут превышать ее конечное значение (например, кривая  $e$  на рис. 1.4).

Воспользуемся некоторой аналогией. Представим, что положение Москвы определяет начальное состояние системы 1, а Санкт-Петербурга – ее конечное состояние 2. Переход от начального в конечное состояние может осуществляться по прямой, соответствующей Октябрьской железной дороге ( $b$ , рис. 1.4), через Псков ( $a$ ) и даже через Северный полюс ( $e$ ).

Такой термодинамической функцией является *внутренняя энергия*, которая обозначается через  $\Delta U$ . Внутренняя энергия определяет общий запас энергии всех частиц системы, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, межмолекулярное притяжение и отталкивание, внутримолекулярную, электронного возбуждения, внутриядерную, лучистую. Не следует отождествлять внутреннюю энергию с потенциальной (например, нахождение тела на определенной высоте в гравитационном поле Земли) и кинетической энергией (например, энергией движущегося тела).

Величина внутренней энергии зависит от природы, массы вещества и параметров системы ( $p$ ,  $V$ ,  $T$ ). Нулевое значение внутренней энергии невозможно, так как для этого необходимо систему перевести в состояние, лишенное внутренней энергии, что абсурдно. По этой причине всегда рассматривают изменение внутренней энергии  $\Delta U$ , т. е. разность внутренней энергии между ее конечным  $U_2$  и начальным  $U_1$  состояниями:

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Абсолютное значение внутренней энергии (так же как и энthalпии, см. далее) не известно ни для одного вещества. Но в химической термодинамике этого и не требуется. Здесь достаточно знать изменение внутренней энергии, которое определяется конечным и начальным состояниями системы.

Через  $dU$  обозначается бесконечно малое изменение внутренней энергии. Величина  $dU$  является полным дифференциалом, поскольку изменения внутренней энергии, являющейся функцией состояния, не зависят от пути перехода и определяется лишь начальным и конечным состояниями системы. Тогда согласно (1.2) можно записать

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 \quad (1.3)$$

Обратимся еще раз к рис. 1.4. Допустим, что внутренняя энергия не является функцией состояния и, следовательно, зависит от пути перехода. Тогда после перехода из начального (1) в конечное (2) состояние система вернется не в первоначальное состояние 1, а в состояние 1' (переход показан пунктирной стрелкой), и состояние системы будет характеризоваться внутренней энергией  $U_1'$ .

Полученная разность  $U_1 - U_1'$  показывает, что при изменении состояния системы из  $p_1, V_1$  (см. рис. 1.2, а) в  $p_2, V_2$  (см. рис. 1.2, б) и обратно можно получить дополнительную энергию, обратив ее в полезную работу. Возникает возможность получить вечный двигатель; как будет показано далее (см. разд. 2.1), это невозможно, поскольку противоречит первому началу термодинамики.

Величины  $\Delta U$  и  $dU$  принято считать положительными, когда  $U_2 > U_1$ , т. е. при росте внутренней энергии, и отрицательными – при ее убывании.

Внутренняя энергия выражается через *параметры состояния* системы, к которым относятся температура и объем, т. е.

$$U = U(V, T). \quad (1.3a)$$

Отнюдь не все термодинамические величины являются функциями состояния, например работа и теплота. Они представляют собой разные формы передачи энергии, т. е. относятся к процессу, а не к состоянию. Действительно, вернемся к рис. 1.2. Работа, полученная в результате перемещения поршня на величину  $\delta x$  при расширении газа, равна

$$\delta W = -p \delta V,$$

где  $p$  – внешнее давление на поршень;  $V$  – площадь поршня.

Произведение  $p \delta x = \delta V$ , отсюда

$$\delta W = -p \delta V, \quad W = -p \Delta V. \quad (1.4)$$

Из (1.4) следует, что работа связана с процессом изменения объема, а не с состоянием системы, и ее нельзя отнести к функции состояния системы.

Общий поток теплоты может быть получен суммированием бесконечно малых потоков теплоты  $q_i$ , т. е.

$$q = \sum_{i=1}^{i=k} q_i. \quad (1.5)$$

В отличие от (1.3), когда пределы интегрирования определяются начальным и конечным состояниями системы, в соответствии с формулой (1.5) происходит суммирование; поэтому количества теплоты, полученные разными путями, будут отличаться друг от друга. Знак  $\delta$  в отличие от знака дифференциала  $d$  формулы (1.3) характеризует бесконечно малые изменения.

Работа и теплота не являются функциями состояния, а характеризуют различные формы передачи энергии.

Следует обратить внимание на символы  $\Delta, \delta, d$ . Конечное изменение (приращение) какого-либо параметра обозначается через  $\Delta x$ ; бесконечно малое его изменение – через  $\delta x$ . Символ  $dx$  используют для обозначения частных производных. Символом  $d$  обозначают дифференциал функции, а через  $dx/dy$  – ее производную.

Напомним, что дифференциалом функции называется главная линейная часть приращения функции. Для непрерывной функции  $y = f(x)$ , определенной в некоторой окрестности точки  $x$ , существует такое число  $A$ , что приращение  $\Delta y = f(x + \Delta x) - f(x)$  может быть представлено в виде  $\Delta y = A \Delta x + \alpha$ , где  $\alpha/\Delta x \rightarrow 0$  при  $\Delta x \rightarrow 0$ ; при этом  $A \Delta x$  обозначают через  $dy$  и называют дифференциалом функции  $f(x)$  в точке  $x$ . Дифференциал нескольких переменных называют *полным*.

Полный дифференциал внутренней энергии как функции состояния в соответствии с формулой (1.3a) выглядит следующим образом:

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

где  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$  – частные производные при постоянных  $V$  и  $T$  соответственно.

Внутренняя энергия  $U$  является функцией состояния системы и выражается посредством параметров состояния, к которым относятся  $V$  и  $T$ .

Заметим, что в принципе можно выбрать в качестве параметров состояния внутреннюю энергию и температуру и выразить объем системы через  $V$  и  $T$ . Тогда и объем будет считаться функцией состояния. Однако подобный прием практически не используется, так как удобнее применять объем в виде термодинамического параметра. Следует отметить, что в качестве функции состояния не используют те величины, которые легко измерить с помощью доступных и апробированных приборов, например манометров, термометров и других. Их значения характеризуют лишь параметры состояния системы.

Для химических и физико-химических процессов передача теплоты часто происходит при постоянном давлении. Значительная часть промышленных аппаратов представляет собой открытые системы, работающие при атмосферном давлении. По этой причине большее практическое значение по сравнению с внутренней энергией приобретает *энтальпия*, тоже являющаяся функцией состояния.

Понятие об энтальпии можно ввести на основе следующих соображений. Если система окружена упругой средой (газом, жидкостью), дополнительно к внутренней энергии она обладает еще и определенным запасом потенциальной энергии, которая равна произведению давления в системе на ее объем  $pV$ . Давление в системе противодействует окружающей среде – ее стремлению сжать систему. Полную энергию подобной системы называют *энтальпией* и обозначают через  $\Delta H$ . Из ска-

занного следует

$$\text{или} \quad \Delta H = \Delta U + p\Delta V, \quad (1.6)$$

$$dH = dU + pdV. \quad (1.7)$$

Формулы (1.6) и (1.7) справедливы при постоянном давлении.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, – функция состояния, а  $dH$  – полный дифференциал. Величины  $p$  и  $V$  в правой части этих уравнений являются *параметрами системы*.

К соотношениям (1.6) и (1.7) мы еще вернемся после рассмотрения первого начала термодинамики.

По аналогии с внутренней энергией полный дифференциал энтальпии как функции состояния, зависящей от давления и температуры, т. е.  $H = f(p, T)$ , можно выразить следующим образом:

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

Для закрытых систем любое бесконечно малое изменение  $H$ , т. е. полный дифференциал  $dH$ , пропорционально бесконечно малым изменениям давления  $dp$  и температуры  $dT$ , а коэффициентами пропорциональности являются частные производные  $(\partial H/\partial p)_T$  и  $(\partial H/\partial T)_p$  при неизменных параметрах  $T$  и  $p$  системы.

Следует подчеркнуть, что внутренняя энергия и энтальпия обладают свойствами аддитивности: значения  $\Delta U$  и  $\Delta H$  для всей равновесной системы определяются суммой этих параметров отдельных частей системы, а единицей их измерений, отнесенной к молю вещества, является Дж/моль.

Различие между энтальпией и внутренней энергией существенно для газов, а для жидкости и особенно для твердых тел, объем которых незначительно изменяется при нагревании и охлаждении, это различие несущественно. Так, для веществ в кристаллическом состоянии это различие не превышает 5%.

Несмотря на то что абсолютные значения внутренней энергии и энтальпии найти нельзя, изменение этих величин легко определить в процессе передачи теплоты. Последующее изложение первого начала термодинамики покажет, каким путем удастся этого достигнуть.

## Глава 2

### ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

На основе первого начала термодинамики возникает возможность определения тепловых эффектов химических и физико-химических процессов. Энергетику технологических циклов многих производственных процессов можно представить как совокупность выделяемой и поглощаемой теплоты, что

позволяет рассчитать энергетический баланс этих процессов. Теоретические основы подобных расчетов определяются первым началом термодинамики.

#### 2.1. Формулировки, аналитическое выражение, следствия

*Первое начало (закон) термодинамики*, как и остальные начала, является постулатом: оно не может быть доказано логическим путем, а вытекает из суммы человеческого опыта. Первое начало термодинамики по существу есть выражение закона сохранения энергии и устанавливает связь между количеством теплоты, полученной или отданной в процессе, работой и изменением внутренней энергии системы.

Существует несколько формулировок первого начала:

*разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных соотношениях;*  
*в любой изолированной системе запас внутренней энергии остается постоянным;*

*невозможно получить работу без затраты энергии.*

Первое начало термодинамики можно представить в виде следующего математического выражения:

$$q = \Delta U + W \quad (2.1)$$

или

$$\delta q = dU + \delta W. \quad (2.2)$$

Согласно (2.1) и (2.2) формулировка первого начала будет следующей: *теплота, сообщаемая системе, идет на приращение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой.*

Уравнение (2.2) можно представить в виде

$$dU = \delta q - \delta W. \quad (2.2a)$$

На основе уравнения (2.2a) формулировка первого начала термодинамики выглядит следующим образом: *изменение внутренней энергии системы является следствием передачи теплоты и совершения работы.*

Равенства (2.2) и (2.2a) устанавливают связь между термодинамикой и термодинамикой: они фиксируют идентичность термодинамических изменений величины  $\delta q$  с изменением термодинамической функции состояния  $dU$ .

Поясним математическое выражение первого начала при помощи рис. 2.1. В сосуд 1 помещен газ 2. Если сообщаемая системе теплота, равную  $\delta q$ , то эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы  $dU$  и совершение работы  $\delta W$ .

В свою очередь работа может быть затрачена на расширение газа (она равна  $p\delta V$ ) и на все другие виды работы, не связанные с изменением объема системы. Это так называемая *полезная работа*  $\delta W'$ . Тогда первое начало термодинамики



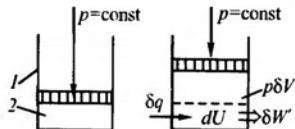


Рис. 2.1. Схема, поясняющая математическое выражение первого начала термодинамики

вместо (2.2) можно представить в виде

$$\delta q = dU + p\delta V + \delta W'. \quad (2.3)$$

Именно полезная работа, которую можно получить в результате химических превращений, важна для практики. Примером полезной работы, которая идет на расширение объема системы, является работа, получаемая с помощью гальванического элемента (см. гл. 15). В нем химическая энергия преобразуется в электрическую, которую можно использовать для различных практических целей (работа приемников и других телерадиоаппаратов, перемещение жидкости, работа электродвигателей, получение чистого металла и многих других).

В случае идеальных газов полезная работа отсутствует, т. е.  $\delta W' = 0$ , и уравнение (2.3) упрощается:

$$\delta q = dU + p\delta V. \quad (2.4)$$

Для изолированных систем, когда  $\delta q = 0$  и  $\delta V = 0$ , в соответствии с этим уравнением

$$dU = 0, \quad U = \text{const}, \quad (2.4a)$$

т. е. внутренняя энергия изолированной системы есть величина постоянная.

Для открытых систем, способных обмениваться с окружающей средой и энергией, и массой (см. рис. 1.1), внутренняя энергия становится экстенсивной величиной, зависящей от массы системы. Поэтому для открытых систем математическое выражение первого начала выпадит следующим образом:

$$dU = \delta q - \delta W + dE_M, \quad (2.5)$$

где  $E_M$  — энергия, связанная с изменением массы системы.

В формуле (2.2) только выражение для внутренней энергии является полным дифференциалом, а следовательно, и функцией состояния, а сообщенная системе теплота  $\delta q$  и совершаемая ею работа  $\delta W$  не являются функциями состояния.

По этой причине нельзя прямо распространить закономерности первого начала на определения тепловых эффектов. Однако возникает возможность представить тепловые эффекты как функции состояния, выразив их через внутреннюю энергию и энтальпию.

Рассмотрим это более подробно. Для изохорных процессов, когда  $\delta V = 0$  и  $V = \text{const}$ , по формуле (2.4) получаем

$$\delta q = dU. \quad (2.6)$$

Равенство (2.6) означает, что в изохорно-изотермических процессах теплота процесса равна изменению внутренней энергии, являющейся

функцией состояния. Прирост внутренней энергии равен количеству перешедшей теплоты, а все формы работы, отличающиеся от работы расширения и определяемые величиной  $pV$ , запрещены.

Используя равенство (1.7), можно выразить теплоту через энтальпию; для этого продифференцируем это равенство и получим

$$dH = dU + p\delta V + Vdp. \quad (2.7)$$

Для изобарных условий ( $dp = 0$ ) на основе первого начала термодинамики, когда согласно (2.4)  $dU = \delta q - p\delta V$ , вместо (2.7) можно написать

$$\delta q = dH. \quad (2.8)$$

В соответствии с равенством (2.8) в изобарно-изотермических процессах теплота процесса равна изменению энтальпии, т. е. прирост энтальпии, равен количеству теплоты, перешедшей к системе при постоянном давлении.

В формулах (2.2), (2.3) и (2.6)  $\delta q$  характеризует конечное изменение теплоты, получаемой или отдаваемой системой, а в формуле (2.8)  $dH$  есть полный дифференциал.

Итак, для изохорно-изотермического процесса тепловые эффекты можно выразить через изменение внутренней энергии [равенство (2.6)], а для изобарно-изотермического — через изменение энтальпии [равенство (2.8)], т. е. через изменение термодинамических функций состояния.

Подобный подход открывает большие возможности для практических расчетов тепловых эффектов различных процессов.

Между внутренней энергией и энтальпией существует связь. Найдем количественное выражение этой связи.

В результате химической реакции в газовой среде может измениться число молей на величину  $\Delta n = n_k - n_n$ , где  $n_k$ ,  $n_n$  — число молей продуктов реакции (конечных) и исходных (начальных) веществ соответственно. При постоянной температуре для идеального газа произведение  $pV$  есть величина постоянная, и для  $n$  молей ее можно выразить через уравнение состояния (1.1), которое принимает следующий вид:  $pV = nRT$ . Для химических реакций на основании уравнения состояния можно написать

$$\Delta(pV) = (n_k - n_n)RT = \Delta nRT. \quad (2.9)$$

С учетом формул (1.6) и (2.9) можно записать

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT \quad (2.10)$$

или

$$dU = dH - \Delta nRT. \quad (2.11)$$

Из сопоставления формулы (2.11) с математическим выражением первого начала [уравнением (2.2)] и с учетом равенства (2.8) получаем

$$\delta W = \Delta nRT, \quad (2.12)$$

т. е. работу изобарно-изотермического процесса можно определить из уравнения состояния.

Таким образом, при помощи формул (2.10) и (2.11) можно связать внутреннюю энергию и энтальпию и выразить тепловые эффекты процесса через  $\Delta U$ , если известна  $\Delta H$ , и наоборот.

Представим равенство (2.11) в другом виде:

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT. \quad (2.13)$$

В соответствии с уравнением (2.13) соотношение между внутренней энергией и энтальпией зависит от изменения числа молей в процессе реакции:

при  $\Delta n > 1$   $\Delta H > \Delta U$ , изменение энтальпии больше изменения внутренней энергии, поскольку  $\Delta H$  учитывает работу, противодействующую окружающей среде;

при  $\Delta n < 1$   $\Delta H < \Delta U$ , возникает ситуация, обратная предыдущей;

при  $\Delta n = 0$   $\Delta H = \Delta U$ , т. е. тепловой эффект процесса, выраженный через энтальпию и внутреннюю энергию, в изобарных и изохорных условиях один и тот же.

**Пример.** Насколько энтальпия отличается от внутренней энергии в реакции гидрирования этилена  $C_2H_4(г.) + H_2(г.) = C_2H_6(г.)$  при 25 °С?

Находим

$$\Delta n = n_{C_2H_6} - (n_{C_2H_4} + n_{H_2}) = 1 - (1 + 1) = -1.$$

Тогда по (2.13)

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT = -1 \cdot 8,314 \cdot 298 \approx -2478 \text{ Дж/моль.}$$

Еще раз подчеркнем, что изменение числа молей  $\Delta n$  существенно для химических реакций в газовой среде, и уравнения (2.10) – (2.13) справедливы, когда хотя бы одно из исходных веществ или продуктов реакции представляет собой газ.

Для химических реакций в конденсированных средах (жидкость, твердое тело) различие между  $\Delta H$  и  $\Delta U$  несущественно – им обычно пренебрегают.

## 2.2. Теплоемкость

При поступлении теплоты температура системы повышается. В случае бесконечно малого изменения температуры справедлива пропорциональность

$$dT \sim \delta q, \text{ или } dT = \text{const } \delta q. \quad (2.14)$$

Соотношение (2.14) удобнее написать в следующем виде:

$$\delta q = CdT, \text{ или } \boxed{C = \delta q/dT}. \quad (2.15)$$

Величина  $C$  называется *истинной теплоемкостью системы*. Теплоемкость измеряется отношением сообщенной системе теплоты к вызванному этим изменению температуры. Кроме истинной, различают еще и среднюю теплоемкость  $\bar{C} = \Delta q/\Delta T$ .

Если теплоемкость, как и концентрацию (см. разд. 11.1), отнести к единице массы (молу) вещества, то она становится независимой от массы всей системы и приобретает свойства интенсивного параметра. Если теплоемкость относится к единице массы вещества, она называется *удельной*, а к 1 моль – *мольной теплоемкостью* с размерностью Дж/(моль · К).

Теплоемкость зависит от условий, в которых осуществляется переход теплоты к системе. Если система заключена в постоянный объем, то повышение температуры на  $dT$  произойдет под действием теплоты, равной  $C_V dT$ , где  $C_V$  – теплоемкость при постоянном объеме. В случае постоянства давления (см. рис. 2.1) при расширении системы для повышения температуры на  $dT$  потребуется теплоты  $C_p dT$ , где  $C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении.

С учетом условий перехода теплоты, когда одна или несколько переменных поддерживаются постоянными, а другие изменяются, теплоемкость вместо (2.15) можно выразить при помощи частных производных:

$$C_V = (\partial q/\partial T)_V, \quad (2.16) \quad C_p = (\partial q/\partial T)_p. \quad (2.17)$$

Согласно равенствам (2.6) и (2.8), вместо (2.16) и (2.17) можно записать

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V, \quad (2.18) \quad C_p = (\partial H/\partial T)_p. \quad (2.19)$$

Отметим, что уравнения (2.16) – (2.19) характеризуют изохорную ( $C_V$ ) и изобарную ( $C_p$ ) теплоемкость идеальных газов.

Согласно формулам (2.18) и (2.19), различия между  $C_V$  и  $C_p$  обусловлены различием внутренней энергии и энтальпии. Изменения энтальпии и внутренней энергии в соответствии с (2.12) и (2.13) отличаются на величину работы, совершаемой системой. Поэтому теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$  и постоянном давлении  $C_p$  также отличаются на величину работы, т. е.  $C_p - C_V = \delta W$ .

На основании соотношений (2.18) и (2.19) можно написать

$$dU = C_V dT, \quad (2.20)$$

$$dH = C_p dT. \quad (2.21)$$

Подставив равенства (2.20) и (2.21) в уравнение (2.13) и учитывая, что  $\Delta n = 1$ , найдем связь мольных теплоемкостей газов:

$$C_p - C_V = R, \text{ или } C_p = C_V + R. \quad (2.22)$$

Как видно, они различаются на величину газовой постоянной.

Из условия (2.22) следует, что  $C_p > C_V$ , т. е. в изобарном процессе, когда  $p = \text{const}$ , для повышения температуры системы требуется большее количество теплоты, чем в изохорном процессе.

Мольная теплоемкость газов имеет значения порядка  $R$ , поэтому различие между  $C_p$  и  $C_V$  весьма существенно. Так, для диоксида углерода  $CO_2$  при 25 °С  $C_p$  равна 37,14, а  $C_V$  – 28,83 Дж/(моль · К).

Разность  $C_p - C_V$  представляет собой работу изобарного расширения одного моля идеального газа при повышении температуры на один градус. Жидкости и твердые тела характеризуются незначительным увеличением объема при нагревании. Поэтому для конденсированных тел можно считать, что

$$C_p \approx C_V. \quad (2.23)$$



В качестве примера приведем значения теплоемкости при 298 К для этилового спирта  $C_p = 73,6$  и для глицерина  $C_p = 233,0$  кДж/(моль · К).

В этих примерах и соотношениях (2.17) – (2.22) речь шла о мольной теплоемкости, т. е. теплоемкости одного моля чистого вещества. Как же определить теплоемкость, например, пищевых масс, представляющих собой гетерогенную многокомпонентную систему? В инженерной практике используют понятие об удельной теплоемкости в расчете на один килограмм массы вещества, т. е. в единицах измерения кДж/(кг · К).

Удельная теплоемкость некоторых пищевых масс в сухом (обезвоженном) состоянии при 20 °С имеет следующие ориентировочные значения (кДж/кг · К): соль поваренная – 0,84; сахар-песок – 1,04–1,17; картофельный крахмал – 1,08–1,21; морковь – 1,30; томаты – 1,36; картофель – 1,42; свекла – 1,46; зерно пшеницы – 1,42–1,55; хлеб, мука – 1,55–1,67; макаронное тесто – 1,66; сухое молоко – 2,09. Минимальная удельная теплоемкость наблюдается для поваренной соли и сахара-песка, а максимальная – для сухого молока. Как видно, значения удельной теплоемкости для перечисленных пищевых масс расходятся не столь значительно – от 0,84 до 2,09 кДж/(кг · К), т. е. в 2,5 раза.

Удельная теплоемкость жидкости обычно превышает удельную теплоемкость газов и остается примерно постоянной в интервале температур, определяющих существование жидкой фазы, т. е. от температуры плавления до температуры кипения. Значения удельной теплоемкости жидкости колеблются в пределах 1,7 – 2,1 кДж/(кг · К). Исключения составляют вода и аммиак, для которых удельная теплоемкость в жидком состоянии равна соответственно 4,2 и 7 кДж/(кг · К).

В дальнейшем будут рассмотрены некоторые особенности термодинамических свойств теплоемкости.

Так, для расчета тепловых эффектов необходимо знать изменение теплоемкости в результате химического процесса, а также зависимость теплоемкости от температуры. Этому вопросу посвящен разд. 3.4. Теплоемкость можно выразить в виде вторых производных от характеристических функций – энергии Гиббса и энергии Гельмгольца, см. разд. 5.2, формулы (5.21) и (5.22).

## Глава 3

### ТЕРМОХИМИЯ.

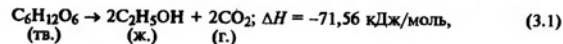
#### ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

После ознакомления с первым началом термодинамики появилась возможность определить тепловые эффекты процессов. Теплоту, выделяемую или поглощаемую в результате химической реакции, можно определить расчетным путем, не прибегая к эксперименту. Для этой цели необходимо рассмотреть закон Гесса и следствия из этого закона, а затем познакомиться с методом расчета тепловых эффектов по теплоте образования или сгорания сложных веществ в стандартных условиях (давление  $1,013 \cdot 10^5$  Па, температура 25 °С, или 298,15 К).

### 3.1. Термохимические уравнения

Любая химическая реакция сопровождается поглощением или выделением теплоты – тепловым эффектом. *Термохимические* называют такие уравнения химической реакции, в которых наряду с формулами веществ, участвующих в реакции, указывается тепловой эффект реакции.

В качестве примера приведем реакцию спиртового брожения глюкозы – одну из основных в винодельческой технологии; эту реакцию можно представить следующим образом:



где  $\Delta H$  – тепловой эффект реакции в изобарно-изотермических условиях; тв., ж., г. – соответственно твердое, жидкое и газообразное агрегатные состояния.

Под термином “тепловой эффект реакции” подразумевают теплоту, которая выделяется или поглощается в результате химической реакции при соблюдении следующих условий: отсутствие полезной работы, неизменность давления или объема системы, постоянство температуры до и после реакции, иными словами, реакция должна протекать в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях.

Определить тепловой эффект реакции можно по закону Гесса, который формулируется следующим образом:

*при постоянном давлении или объеме тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути перехода.*

В общем виде закон Гесса можно представить при помощи схемы, изображенной на рис. 3.1. Через 1 и 2 обозначим соответственно исходное (до химической реакции) и конечное (после реакции) состояния системы, тепловой эффект этой реакции будет  $\Delta H$ . Однако кроме кратчайшего пути реакции из состояния 1 в состояние 2 можно прийти через ряд промежуточных стадий. Тогда

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n. \quad (3.2)$$

Если реакция происходит при постоянном давлении, то наблюдаемое изменение теплоты выражают через изменение энтальпии. Для реакций, протекающих при постоянном объеме, тепловой эффект отождествляют с изменением внутренней энергии:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \dots + \Delta U_n. \quad (3.3)$$

На рис. 3.1 в качестве примера приведены тепловые эффекты шести стадий процесса. Возможны сочетания различного числа стадий, соответствующих конкретной химической реакции, что и отражено в равенствах (3.2) и (3.3).

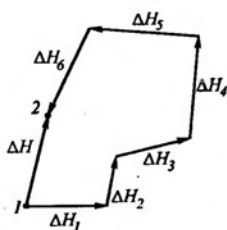


Рис. 3.1. Изменение теплового эффекта процесса в соответствии с законом Гесса

Рис. 3.1 напоминает рис. 1.4, а равенства (3.2) и (3.3) являются математическим выражением процесса, изображенного на рис. 1.4. В этом нет ничего удивительного – еще раз подтверждается, что внутренняя энергия и энтальпия представляют собой функции состояния, в данном случае

как величины, характеризующие тепловые эффекты процесса.

Закон Гесса используют для различных термохимических расчетов. Он позволяет вычислить тепловые эффекты процессов в отсутствие экспериментальных данных и в тех случаях, когда нельзя получить их в нужных условиях (при изменении температуры и давления, например).

При этом необходимо выполнение ряда обязательных условий, а именно: исходные вещества и конечные продукты должны быть одинаковыми по химическому составу, агрегатному состоянию и аллотропным модификациям.

Закон Гесса применяют для вычисления тепловых эффектов изобарно-изотермических процессов, тогда справедливо равенство (2.8), или изохорно-изотермических процессов с соблюдением равенства (2.6) – в этих условиях тепловой эффект реакции выражается соответственно через  $\Delta H$  или  $\Delta U$ .

Следует обратить внимание на особенности изобарно-изотермических и изохорно-изотермических процессов как осуществляющихся при одной и той же температуре. В случае неизотермических процессов теплота, выделяющаяся в ходе процесса, шла бы на изменение температуры исходных веществ и продуктов реакции и не могла бы быть использована вне системы.

В качестве примера рассмотрим на рис.3.2 получение водного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  из  $\text{NH}_3(\text{г})$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ : итог суммарной реакции показан двойной стрелкой. Процесс может пройти двумя путями: первый представлен в верхней части рис. 3.2, в нем промежуточным продуктом является  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{г})$ , а тепловые эффекты двух стадий равны соответственно  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$ . Второй путь трехстадийный, в первых двух стадиях образуются водные растворы  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ , взаимодействие между которыми приводит к получению продукта реакции. Тепловые эффекты этих трех стадий равны соответственно  $\Delta H_3$ ,  $\Delta H_4$ ,  $\Delta H_5$ .

На основании закона Гесса тепловой эффект этой реакции равен:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -175,3 + 16,3 = -159 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = -35,1 - 72,5 - 51,4 = -159 \text{ кДж/моль.}$$

Приведенный пример подтверждает, что независимо от пути реакции (в нашем примере этих путей два) тепловой эффект реакции остается постоянным.

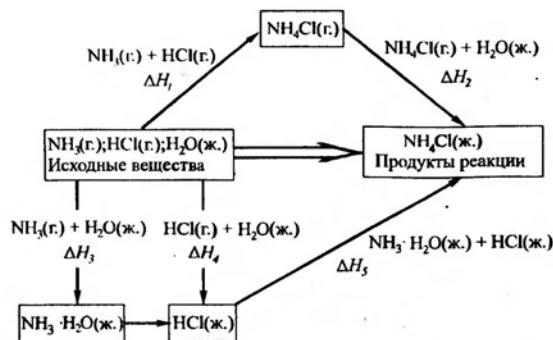
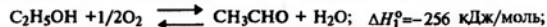


Рис. 3.2. Схема термохимического расчета по закону Гесса

В данном примере тепловые эффекты приведены для стандартного состояния. Представление о стандартном состоянии введено для удобства сопоставления термодинамических параметров, в том числе и тепловых эффектов. За *стандартное состояние* принимают стабильное состояние веществ при давлении 1 атм ( $1,013 \cdot 10^5$  Па) и температуре 25 °С (298,15 К). Символы термодинамических функций в стандартном состоянии обозначают с верхним индексом "градус", например  $\Delta U^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ .

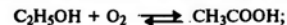
Реакция окисления этилового спирта (этаноло) в организме протекает в две стадии; первая – окисление спирта до уксусного альдегида:



вторая – окисление уксусного альдегида до уксусной кислоты:



Суммарная реакция окисления этанола выглядит следующим образом:



$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = -256 + (-237) = -493 \text{ кДж/моль.}$$

### 3.2. Определение тепловых эффектов по теплоте образования

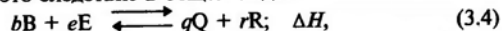
Для определения теплового эффекта в термохимических уравнениях пользуются следствиями из закона Гесса. Таких следствий два. Остановимся на первом из них, а второе подробно рассмотрим в разд. 3.3.

Первое следствие из закона Гесса формулируется следующим образом:

*тепловой эффект химической реакции равен разности теплоты*

образования\* продуктов реакции и теплоты образования исходных веществ, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов.

Представим это следствие в общем виде:



где B, E, Q, R – соответственно исходные вещества и продукты реакции; b, e, q, r – стехиометрические коэффициенты.

Тепловой эффект реакции (3.4) для стандартных условий будет иметь вид

$$\Delta H^{\circ} = \sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{\text{обр}}^{\circ})_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{\text{обр}}^{\circ})_{\text{исх}} =$$

$$= (q\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} Q + r\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} R) - (b\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} B + e\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} E), \quad (3.5)$$

где  $\sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{\text{обр}}^{\circ})_{\text{прод}}$  и  $\sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{\text{обр}}^{\circ})_{\text{исх}}$  – сумма теплот образования продуктов реакции и исходных веществ;  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  – теплоты образования индивидуальных веществ с соответствующими коэффициентами.

Из равенств (3.4) и (3.5) следует, что тепловой эффект обратной реакции равен тепловому эффекту прямой реакции, взятой с противоположным знаком (в случае обратной реакции ее продукты становятся исходными веществами, а исходные вещества – продуктами реакции).

Абсолютные значения энтальпии веществ неизвестны, но для термодинамики это неважно, так как тепловой эффект процесса в соответствии с условием (3.5) определяется лишь разностью между энтальпией продуктов и исходных веществ реакции.

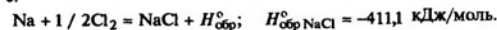
Таким образом, необходимо знать не абсолютные энтальпии веществ, а то, насколько они отличаются от энтальпии других веществ. Кроме того, при осуществлении термодинамических расчетов следует относить тепловые эффекты к одинаковым условиям. В противном случае их значения будут несопоставимы, что исключает алгебраическое суммирование, на основе которого в соответствии с уравнением (3.5) определяется тепловой эффект.

По этой причине значения теплоты образования, как и других термодинамических параметров, приводят к стандартным условиям. *Стандартная теплота образования* (или энтальпия образования) в расчете на один моль вещества обозначается через

\* *Теплотой образования* называют тепловой эффект реакции образования данного соединения равный сумме теплоты образования этого соединения из простых веществ.

$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  или  $\Delta H_f^{\circ}$  (индекс “f” – от английского *formation* – образование).

Например, теплота образования NaCl в стандартных условиях равна тепловому эффекту реакции образования его из металлического натрия и газообразного хлора, т. е.



Стандартные энтальпии образования относятся к одному молью вещества, поэтому в соответствии с уравнением реакции вполне оправданно написание дробных коэффициентов.

В большинстве случаев теплоту образования определяют в изобарных условиях, тогда вместо понятия “теплота образования” используют термин *энтальпия образования*. Для значительной части химических веществ реакция их образования из простых веществ не может быть осуществлена. Поэтому теплоту образования соединений из простых веществ находят расчетным путем.

Теплота образования соединений из простых веществ не является характеристикой устойчивости данного соединения и возможности его разложения на простые вещества, так как процесс разложения зависит не только от теплового эффекта реакции, но и от изменения энтропии (см. разд. 5.2), а также от скорости распада соединения на простые вещества (см. гл. 16 и 17).

В табл. 3.1 и 3.2 приведены значения стандартной теплоты образования (энтальпии образования) некоторых неорганических и органических веществ.

Теплота образования простых веществ, таких как  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , принята равной нулю.

Таблица 3.1. Стандартные молярные энтальпии образования некоторых неорганических веществ

Элемент (агрегатное и аллотропное состояние)	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ , кДж/моль	Вещество, агрегатное состояние	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ , кДж/моль
$\text{H}_2$ (г.)	0,00	$\text{H}_2\text{O}$ (г.)	-241,82
H (г.)	217,77	$\text{H}_2\text{O}$ (ж.)	-285,83
$\text{O}_2$ (г.)	0,00	$\text{H}_2\text{O}_2$ (ж.)	-187,80
$\text{O}_3$ (г.)	142,30	CO (г.)	-110,52
$\text{I}_2$ (тв.)	0,00	$\text{CO}_2$ (г.)	-393,51
$\text{I}_2$ (г.)	62,40	HCl (г.)	-92,31
I (г.)	106,66	HI (г.)	26,5
C (графит)	0,00	$\text{NH}_3$ (г.)	-46,11
C (алмаз)	1,828	NO (г.)	90,25
S (тв., ромб.)	0,00	$\text{NO}_2$ (г.)	33,2
S (тв., монокл.)	0,38	$\text{SO}_2$ (г.)	-296,8
S (г.)	272,63	$\text{SO}_3$ (ж.)	-439,0
$\text{P}_4$ (белый)	0,00	$\text{H}_2\text{S}$ (г.)	-20,6
$\text{P}_4$ (красный)	-17,4	$\text{H}_2\text{S}$ (ж.)	-39,3
$\text{P}_4$ (черный)	-38,9	$\text{SiO}_2$ (тв.)	-859,4

Таблица 3.2. Стандартные энтальпии образования и сгорания некоторых органических веществ

Формула (агрегатное состояние)	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta H_{\text{сг}}^{\circ}$ , кДж/моль
CH <sub>4</sub> (г.)	-74,81	890,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г.)	-84,64	1560
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г.)	226,8	1300
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г.)	52,30	1411
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г.)	-103,85	2218
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> пропилен (г.)	20,41	2058
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г.)	-126,11	2877
C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> (г.)	-146,4	3536
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (ж.)	-156,2	3920
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (ж.)	-198,7	4163
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж.)	48,99	3268
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> (ж.)	-208,3	5512
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (тв.)	78,53	5157
CH <sub>3</sub> OH (ж.)	-239,0	726
CH <sub>3</sub> CHO (г.)	-166,4	1193
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж.)	-277,6	1368
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ж.)	-486,6	2231
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH (тв.)	-165,0	3054
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (ж.)	-31,1	3393
Мочевина (тв.)	-333,0	632
Глицерин (тв.)	-537	964
$\alpha$ -D-глюкоза (тв.)	-1274	2802
$\beta$ -D-глюкоза (тв.)	-1268	2808
Сахароза (тв.)	-2222	5645

Стандартная теплота образования зависит от агрегатного состояния и аллотропной модификации веществ. В соответствии с данными табл. 3.1 различаются энтальпии образования иода в различных агрегатных состояниях, а также аллотропных модификаций С, S и Р.

Следует обратить внимание на порядок теплот образования, который исчисляется десятками, сотнями и даже тысячами кДж/моль, т. е. весьма значителен. Напомним, что теплота испарения воды составляет 44,01 кДж/моль. Для значительной части неорганических и органических соединений стандартная теплота образования отрицательна, что соответствует экзотермическому процессу образования, сопровождающемуся выделением теплоты.

Используя табличные сведения о стандартных теплотах образования, можно рассчитать тепловой эффект реакции. Покажем подобный расчет на примере реакции гидрирования пропена, термохимическое уравнение которой выглядит следующим образом:

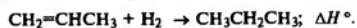


Рис. 3.3. Схема калориметра

Согласно условию (3.5),

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} &= \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 - \\ &= -(\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} \text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} \text{H}_2) = \\ &= -103,85 - (20,5 + 0) = \\ &= -124,35 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Итак, для расчетов тепловых эффектов реакции необходимо знать теплоты образования исходных веществ и продуктов реакции. Каким же образом получают данные о теплотах образования? Таких путей два – экспериментальный и расчетный.

Экспериментально значения теплоты образования определяют в калориметре (рис. 3.3). Калориметр представляет собой емкость, в которую помещают реагирующие простые вещества 1. Реакцию инициируют различными способами, в частности с помощью дуговой искры 2. Калориметр устроен таким образом, чтобы теплота реакции шла лишь на повышение температуры внутри калориметра и не переходила к окружающей среде. Для этой цели используют различные устройства – например, сосуд Дьюара 3 с посеребренными изнутри двойными стенками, из пространства между которыми выкачан воздух. Подобная изоляция способствует исключению теплообмена с окружающей средой. Кроме того, калориметр погружен в термостат 4, в котором поддерживают постоянную температуру, соответствующую температуре внутри калориметра (до реакции). Все это создает близкие к адиабатическим условия протекания реакции, т. е. в отсутствие теплопередачи. При помощи термометра 5 измеряют температуру в термостате.

При расчете мольной теплоты образования соединения исходят из того, что количество выделяющейся при калориметрических измерениях теплоты  $q$  равно теплоте образования  $\Delta H_{\text{обр}}$  взятой навески соединения с обратным знаком, т. е.

$$q = -\Delta H_{\text{обр}}; q = k\Delta T; q = -\Delta H_{\text{обр}}(m/M); k\Delta T = -\Delta H_{\text{обр}}(m/M), \quad (3.6)$$

или

$$\Delta H_{\text{обр}} = -k\Delta T/m, \quad (3.7)$$

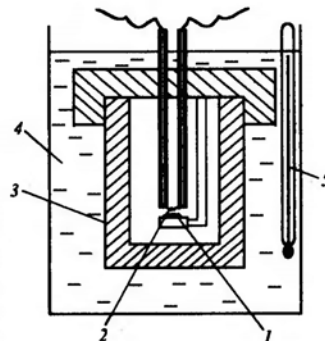
где  $k$  – постоянная калориметра, определяемая по известной теплоте образования какого-либо вещества, кДж/К;  $\Delta T$  – изменение температуры в результате реакции;  $m$  – масса продукта реакции, кг;  $M$  – молекулярная масса продукта реакции, кг/моль.

По формуле (3.7) проведем расчет теплоты образования (энтальпии образования) сульфида железа (II) на основе следующих данных:

$$m_{\text{FeS}} = 0,007 \text{ кг}; M = 88 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}; k = 4,01 \text{ кДж/К}; \Delta T = 2\text{К.}$$

$$\Delta H_{\text{обр}} = -\frac{4,01 \cdot 2 \cdot 88 \cdot 10^{-3}}{7 \cdot 10^{-3}} = -100,8 \text{ кДж/моль.}$$

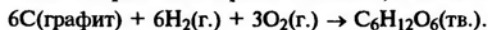
Калориметрический метод определения тепловых эффектов не лишен недостатков. Ошибки и погрешности измерений обусловлены невозможностью абсолютно исключить теплообмен с окружающей средой. Более точные результаты получают в калориметрах сложных конструкций, что, естественно, удорожает проводимые измерения.



В настоящее время известны теплота образования более четырех тысяч различных веществ. Это дает возможность чисто расчетным путем, не прибегая к дорогостоящим и не всегда доступным непосредственным измерениям, определить тепловые эффекты десятков тысяч реакций между веществами, чьи теплоты образования известны.

Для определения тепловых эффектов в более сложных случаях и при отсутствии табличных данных вводят поправки, приняв за основу теплоту образования аналогов. Есть поправки, связанные с замещением атомов Н на группу  $\text{CH}_3$  или на другие функциональные группы, одинарных связей – на кратные и др.

Остановимся более подробно на расчетном способе определения теплоты образования и теплового эффекта химической реакции. Суть расчетного способа можно понять на примере глюкозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), теплоту образования которой  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$  можно определить из теплоты образования простых веществ, а именно



Реакция между простыми веществами, формирующими глюкозу, неосуществима. Согласно правилу аддитивности, теплота образования глюкозы (правая часть уравнения) равна сумме теплоты образования простых веществ (левая часть уравнения). Расчет теплового эффекта этой реакции проведем на основе сведений по теплоте образования исходных веществ и получаемых продуктов следующих реакций:

1.  $6\text{C}(\text{графит}) + 6\text{O}_2(\text{г.}) = 6\text{CO}_2(\text{г.}); \Delta H_{\text{обр},1}^\circ = 6(-392,9) = -2357,5,$
2.  $6\text{H}_2(\text{г.}) + 3\text{O}_2(\text{г.}) = 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}); \Delta H_{\text{обр},2}^\circ = 6(-285,3) = -1713,9;$
3.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{тв.}) + 6\text{O}_2(\text{г.}) = 6\text{CO}_2(\text{г.}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}); \Delta H_{\text{обр},3}^\circ = -2800,6 \text{ кДж/моль.}$

Теплота образования глюкозы составит

$$\Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \Delta H_{\text{обр},1}^\circ + \Delta H_{\text{обр},2}^\circ - \Delta H_{\text{обр},3}^\circ = -2357,5 - 1713,9 + 2800,6 = -1270,8 \text{ кДж/моль.}$$

После расчета теплоты образования глюкозы появилась возможность определить тепловой эффект реакции брожения (3.1), который равен

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{CO}_2 - \Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2(-277,67) + 2(-393,51) - 1270,8 = -71,56 \text{ кДж/моль.}$$

При подобных расчетах необходимо правильно записать возможные стадии реакции и соблюдать знак при  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$  в отношении промежуточных и конечных преобразований.

При определении теплоты образования и для правильного использования табличных данных необходимо учитывать агрегатное состояние реагирующих веществ. Так, теплота образо-

вания одного моля воды в парообразном состоянии в стандартных условиях составляет  $-241,82 \text{ кДж/моль}$ , а теплота образования воды в жидком состоянии равна  $-285,83 \text{ кДж/моль}$ . Разность  $-285,83 - (-241,82) = -44,01 \text{ кДж/моль}$  равна теплоте конденсации моля воды (знак минус показывает, что идет выделение теплоты, процесс экзотермический). Для этилового спирта эта разность составляет  $-277,6 - (-235,3) = -42,3 \text{ кДж/моль}$ .

В дальнейшем (см. разд. 5.4) мы познакомимся с еще одним способом расчета тепловых эффектов химических реакций – с использованием уравнения изобары или изохоры химических реакций.

### 3.3. Определение тепловых эффектов по теплоте сгорания

Тепловой эффект реакции можно определить по теплоте сгорания веществ, участвующих в реакции. Для этой цели можно воспользоваться вторым следствием из закона Гесса, которое формулируется следующим образом:

*тепловой эффект химической реакции равен разности теплоты сгорания исходных веществ и теплоты сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.*

Аналогично (3.5) можно получить в обобщенном виде выражение для определения теплового эффекта реакции через теплоту сгорания:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{\text{сг}})_{\text{исх}} - \sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{\text{сг}})_{\text{прод}} = (b\Delta H_{\text{сг}} \text{В} + e\Delta H_{\text{сг}} \text{Е}) - (q\Delta H_{\text{сг}} \text{Q} + r\Delta H_{\text{сг}} \text{R}), \quad (3.8)$$

где  $\sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{\text{сг}})_{\text{исх}}$  и  $\sum_{i=1}^{i=k} (\Delta H_{\text{сг}})_{\text{прод}}$  – сумма теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакции соответственно;  $\Delta H_{\text{сг}}$  – теплота сгорания веществ, участвующих в реакции с соответствующим коэффициентом;  $b, e, q, r$  – стехиометрические коэффициенты.

Теплота сгорания в стандартных условиях в расчете на один моль, или *стандартные молярные теплоты сгорания*, обозначают через  $\Delta H_{\text{сг}}$  или  $\Delta H_c^\circ$  – от английского *combustion* – сгорание.

Под *теплотой сгорания подразумевают тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом до образования высших оксидов элементов или соединений этих элементов.*

Значения теплоты сгорания используют для определения тепловых эффектов реакций главным образом органических соединений (см. табл. 3.2).

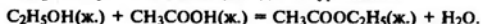
Дополним сведения, приведенные в табл. 3.2, данными о стандартной теплоте сгорания углерода и водорода,  $\Delta H_{\text{сг}}^\circ$  которых равна: С (графит)  $-393,51$ ; С (алмаз)  $-396,34$ ;  $\text{H}_2(\text{г.})$  до  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$   $-285,83$ ;  $\text{H}_2(\text{г.})$  до  $\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$   $-241,82 \text{ кДж/моль}$  (во всех случаях теплота сгорания, выраженная через молярную стандартную теплоту сгорания, является отрицательной величиной).

При полном сгорании углерод превращается в диоксид углерода  $\text{CO}_2$ , водо-

род – в воду, а сера – в триоксид серы  $\text{SO}_3$ . Оксиды  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_3$  являются продуктами сгорания и их теплота сгорания равна нулю.

Термин “теплота сгорания” применительно к топливу характеризует количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании топлива в кислороде. Ее также называют *теплотворной способностью топлива, или калорийностью*.

В качестве примера рассчитаем тепловой эффект реакции этерификации – взаимодействия этилового спирта с уксусной кислотой – по мольной теплоте сгорания в стандартных условиях. Реакция идет по уравнению



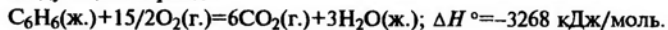
Согласно (3.8) тепловой эффект этой реакции можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{CH}_3\text{COOH} - \Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 = \\ &= -1366,7 - 871,5 - (-2254,2) = 16 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Реакция этерификации в данном случае при стандартных условиях – эндотермическая (сведения по теплоте сгорания веществ, участвующих в этой реакции, взяты из таблицы).

По известной теплоте сгорания можно определить теплоту образования. Покажем эту возможность на примере бензола, стандартная теплота сгорания  $\Delta H_{\text{сг}}^\circ$  которого составляет  $-3268 \text{ кДж/моль}$ .

Термохимическое уравнение сгорания бензола выглядит следующим образом:

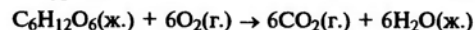


Воспользуемся сведениями, приведенными в табл. 3.1 и 3.2, и определим тепловой эффект этой реакции через теплоту образования:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 6\Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{CO}_2(\text{ж.}) + 3\Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) - \Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{C}_6\text{H}_6(\text{ж.}) - 15/2\Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{O}_2(\text{г.}) = \\ &= 6(-393,51) + 3(-285,83) - 48,99 - 0 = 3267,54 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Как следует из приведенных данных, тепловой эффект, вычисленный по теплоте образования исходных и конечных продуктов приведенной выше реакции, практически совпадает с тепловым эффектом, полученным по теплоте сгорания.

По теплоте сгорания можно определить тепловой эффект биохимических процессов, протекающих в живом организме. Используя соотношение (3.8) и табличные сведения о теплоте сгорания, рассчитаем тепловой эффект окисления  $\alpha$ -D-глюкозы в организме человека при стандартных условиях. Реакция идет по уравнению



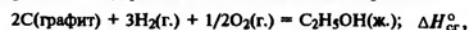
Поскольку теплота сгорания  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  равны нулю, то тепловой эффект  $\Delta H^\circ$  рассчитывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{O}_2 - (6\Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{CO}_2 + 6\Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{H}_2\text{O}) = \\ &= -2802 + 0 - (0 + 0) = -2802 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

В живых организмах протекают биохимические процессы. Их осуществление обычно требует затраты энергии. К подобным процессам относится мышечная деятельность, поддержание постоянной температуры тела, транспорт различных веществ внутри организма, передача нервных импульсов и др. В состоянии покоя человек массой 80 кг ежедневно отдает окружающей среде около 5000 кДж. Восполняет эту энергетическую затрату питание – жиры, белки и углеводы. При полном окислении до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  одного грамма жиров выделяется 38,9 кДж, 1 г углеводов – 17,5 кДж, а окисление 1 г белков до карбамида (мочевины) дает также 17,5 кДж. Проведенные исследования установили, что энергетические затраты организма покрываются за счет продуктов питания. Наличие энергетического баланса в организме дает основание утверждать следующее: живой организм не является источником возникновения энергии, а его энергетика подчиняется первому началу термодинамики – универсальному закону неживой и живой природы.

Теплоту сгорания, так же как и теплоту образования, измеряют при помощи калориметра (см. рис. 3.3). Определить экспериментально энтальпию сгорания проще, чем теплоту образования. Любой углеводород, спирт, эфир можно сжечь до образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Получить же то или иное соединение из простых веществ сравнительно трудно. Отсюда и трудности в определении энтальпии образования. Поэтому для вычисления стандартной энтальпии образования используют экспериментально определенные значения энтальпии сгорания органических соединений и тепловой эффект реакции.

В качестве примера определим стандартную энтальпию образования этилового спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  по стандартной мольной энтальпии сгорания:

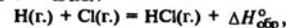


$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{сг}}^\circ &= (2\Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{C} + 3\Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{H}_2 + 1/2\Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{O}_2) - \Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \\ &= [2(-393,51) + 3(-285,83) + 0] - (-1368) = -276,5 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Из табл. 3.2  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = -277 \text{ кДж/моль}$ , т. е. получено хорошее совпадение.

По энтальпии образования можно определить энергию химической связи  $E_{\text{св}}$ , т. е. энергию, необходимую для диссоциации молекул исходя из условия  $E_{\text{св}} = -\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ .

Пример. По известной энергии связи атомов в молекулах  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$   $E_{\text{св}} \text{H}_2 = 431,9 \text{ кДж/моль}$ ,  $E_{\text{св}} \text{Cl}_2 = 238,9 \text{ кДж/моль}$  рассчитаем энергию связи в молекуле хлороводорода  $E_{\text{св}} \text{HCl}$ :



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр}}^\circ &= \Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{HCl} - (\Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{H} + \Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{Cl}) = \Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{HCl} - 1/2(E_{\text{св}} \text{H}_2 + E_{\text{св}} \text{Cl}_2) = \\ &= -92 - 1/2(431,9 + 238,9) = -427,5 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Значения  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{HCl}$  взяты из табл. 3.1. Энергия связи  $\text{HCl}$  равна  $-\Delta H_{\text{обр}}^\circ = E_{\text{св}} = 427,5 \text{ кДж/моль}$ .



### 3.4. Зависимость тепловых эффектов от температуры (закон Кирхгофа)

Рассмотренные ранее расчеты тепловых эффектов на основе закона Гесса по теплоте образования и сгорания ограничены стандартными условиями. Для практических целей необходимо рассчитать тепловые эффекты для конкретных условий, отличных от стандартных.

Перейти от известных тепловых эффектов при стандартных условиях, т. е. при температуре 25 °С (298,15 К) и давлении 1 атм (1,013 · 10<sup>5</sup> Па), к расчету тепловых эффектов при любой интересующей нас температуре можно, используя закон Кирхгофа. Процессы в промышленных условиях характеризуются значительным варьированием температуры, диапазон которой определяется не только условиями технологии, но и сезоном. Этот диапазон может достигать сотни градусов – естественно, что тепловые эффекты будут существенно различными и зависеть от температуры.

Рассмотрим закон Кирхгофа в дифференциальной форме. Для этого запишем изменения энтальпии в изобарном и внутренней энергии в изохорном процессах:

$$\Delta H = H_2 - H_1, \quad (3.9) \quad \Delta U = U_2 - U_1. \quad (3.10)$$

Продифференцируем уравнения (3.9) и (3.10) по температуре, тогда с учетом равенств (2.18) и (2.19) получим

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p = C_{p,2} - C_{p,1} = \Delta C_p, \quad (3.11)$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V = C_{V,2} - C_{V,1} = \Delta C_V. \quad (3.12)$$

Уравнения (3.11) и (3.12) можно представить в несколько измененном виде:

$$[\partial(\Delta H)/\partial T]_p = \Delta C_p, \quad (3.13) \quad [\partial(\Delta U)/\partial T]_V = \Delta C_V, \quad (3.14)$$

где  $[\partial(\Delta H)/\partial T]_p$  и  $[\partial(\Delta U)/\partial T]_V$  – температурные коэффициенты теплового эффекта изобарного и изохорного процессов соответственно;  $\Delta C_p$  и  $\Delta C_V$  – изменение теплоемкости системы в результате изобарного и изохорного процессов соответственно.

На основании равенств (3.13) и (3.14) формулируется закон Кирхгофа в дифференциальной форме: *температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате этого процесса.*

Таким образом, закон Кирхгофа в дифференциальной форме позволяет определить лишь изменение теплового эффекта с изменением температуры, а не величину самого теплового эффекта.

Чтобы найти значения теплового эффекта в зависимости от температуры, необходимо проинтегрировать уравнения (3.13) и

(3.14) от  $T$  до  $T^\circ$  (где  $T$  и  $T^\circ$  – соответственно требуемая и стандартная температура), от  $\Delta H$  до  $\Delta H^\circ$  и от  $\Delta U$  до  $\Delta U^\circ$  (где  $\Delta H$ ,  $\Delta U$  – соответственно энтальпия и внутренняя энергия в условиях, отличающихся от стандартных). Интегрирование проводится для двух случаев: первого, когда  $\Delta C_p = \text{const}$  и  $\Delta C_V = \text{const}$ , и второго, когда  $\Delta C_p \neq \text{const}$  и  $\Delta C_V \neq \text{const}$ .

После разделения переменных результаты интегрирования уравнений (3.13) и (3.14) в первом случае следующие:

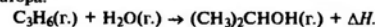
$$\int_{\Delta H^\circ}^{\Delta H} d(\Delta H) = \int_{T^\circ}^T \Delta C_p dT, \quad (3.15)$$

$$\boxed{\Delta H = \Delta H^\circ + \Delta C_p(T - T^\circ)},$$

$$\int_{\Delta U^\circ}^{\Delta U} d(\Delta U) = \int_{T^\circ}^T \Delta C_V dT, \quad \Delta U = \Delta U^\circ + \Delta C_V(T - T^\circ). \quad (3.16)$$

Таким образом, для определения теплового эффекта  $\Delta H$  или внутренней энергии  $\Delta U$  при любой температуре  $T$ , помимо теплоты процесса в стандартных условиях  $\Delta H^\circ$  (или  $\Delta U^\circ$ ), необходимо знать еще и изменение теплоемкости  $\Delta C_p$  и  $\Delta C_V$ .

Сначала в качестве примера рассмотрим случай, когда из справочных таблиц известна  $\Delta C_p$  и требуется определить тепловой эффект при 240 °С процесса получения изопропилового спирта путем прямой гидратации пропилена в присутствии катализатора:



Из таблиц находим стандартную теплоту образования  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ C_3H_6 = 20,41$ ;  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ H_2O = -241,82$ ;  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ (CH_3)_2CHOH = -272,59$  кДж/моль.

По (3.5) тепловой эффект реакции в стандартных условиях равен

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{обр}}^\circ (CH_3)_2CHOH - (\Delta H_{\text{обр}}^\circ C_3H_6 + \Delta H_{\text{обр}}^\circ H_2O) = -272,59 - [20,41 + (-241,82)] = -51,18 \text{ кДж/моль.}$$

По таблицам находим средние изобарные молярные теплоемкости реагирующих веществ в интервале температур от стандартной (25 °С) до 240 °С: пропилен  $\bar{C}_{p,1} = 79,86$ ; воды  $\bar{C}_{p,2} = 34,49$ , изопропилового спирта  $\bar{C}_{p,3} = 110,78$  Дж/(моль · К).

Изменение теплоемкости системы в результате реакции в этом интервале температур равно  $\Delta \bar{C}_p = \bar{C}_{p,3} - (\bar{C}_{p,1} + \bar{C}_{p,2}) = 110,78 - (79,86 + 34,49) = -3,57$  Дж/(моль · К).

Вспользуемся формулой (3.15) и окончательно получим  $\Delta H = \Delta H^\circ + \Delta \bar{C}_p(T - T^\circ) = -51,18 \cdot 10^3 + (-3,57)(513 - 298) = -51,95$  кДж/моль.

Рассмотрим второй, более сложный случай, когда изменение теплоемкости зависит от температуры, т. е.  $C_p = f(T)$ ,  $C_V = f(T)$ .

Обратимся к уравнению реакции в общем виде [см. уравнение (3.4)] и представим теплоемкости реагирующих веществ в зависимости от температуры в следующем виде (для простоты и в связи с идентичностью подхода рассмотрим теплоемкость в общем виде, не разграничивая ее на  $C_p$  и  $C_V$ ):

$$C_B = a_{0,B} + a_{1,B}T + a_{2,B}T^2, \quad C_Q = a_{0,Q} + a_{1,Q}T + a_{2,Q}T^2, \quad (3.17)$$

$$C_E = a_{0,E} + a_{1,E}T + a_{2,E}T^2, \quad C_R = a_{0,R} + a_{1,R}T + a_{2,R}T^2,$$

где  $a$  – числовые коэффициенты.

Тогда

$$\Delta C = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2, \quad (3.18)$$

где

$$\Delta a_0 = (qa_{0,Q} + ra_{0,R}) - (ba_{0,B} + ea_{0,E}), \quad \Delta a_1 = (qa_{1,Q} + ra_{1,R}) - (ba_{1,B} + ea_{1,E}), \\ \Delta a_2 = (qa_{2,Q} + ra_{2,R}) - (ba_{2,B} + ea_{2,E}). \quad (3.19)$$

После разделения переменных проведем интегрирование уравнения (3.13) с учетом соотношений (3.18) и (3.19) и получим

$$\int \frac{\Delta H}{\Delta H^0} d(\Delta H) = \int (\Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2) dT. \quad (3.20)$$

В результате интегрирования уравнения (3.20) имеем

$$\Delta H = \Delta H^0 + \Delta a_0(T - T^0) + \frac{1}{2} \Delta a_1 [T^2 - (T^0)^2] + \frac{1}{3} \Delta a_2 [T^3 - (T^0)^3]. \quad (3.21)$$

Те же операции проведем с уравнением (3.14):

$$\Delta U = \Delta U^0 + \Delta a_0(T - T^0) + \frac{1}{2} \Delta a_1 [T^2 - (T^0)^2] + \frac{1}{3} \Delta a_2 [T^3 - (T^0)^3]. \quad (3.22)$$

При помощи уравнений (3.15), (3.16) и (3.21), (3.22) можно рассчитать тепловой эффект реакции при любой температуре, зная тепловой эффект реакции в стандартных условиях, который определяют по теплотам образования или сгорания [см. формулы (3.5) и (3.8)].

Вспользуемся формулой (2.10), которая позволяет по известному значению  $\Delta H$  определить тепловой эффект изохорного процесса, т. е. величину  $\Delta U$ , в том случае, когда хотя бы один компонент находится в газообразном состоянии. Для конденсированных тел можно считать, что  $\Delta H \approx \Delta U$ .

Для расчета тепловых эффектов по уравнениям (3.15) и (3.16) следует по таблицам найти средние значения теплоемкостей ( $\bar{C}_p$  и  $\bar{C}_v$ ) и рассчитать  $\Delta C_p$  или  $\Delta C_v$ . Если значения  $C_p$  и  $C_v$  не являются постоянными, а зависят от температуры, их можно рассчитать по формулам (3.17) и (3.18), предварительно используя табличные значения коэффициентов  $a_0, a_1, a_2$ . Так, для этилового спирта  $a_0 = 19,07$ ;  $a_1 = 21,2 \cdot 10^{-3}$ ;  $a_2 = -108,6 \cdot 10^{-6}$ .

Итак, закон Кирхгофа в интегральной форме дает возможность, не прибегая к эксперименту, рассчитывать тепловые эффекты при любой температуре по известному тепловому эффекту в стандартных условиях.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ХИМИЧЕСКОЕ И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Первое начало термодинамики постулирует сохранение энергии при любых превращениях и позволяет определять тепловые эффекты процессов, однако по нему нельзя судить о возможности самого процесса. Многие процессы протекают *самопроизвольно*: камни скатываются с гор, реки текут вниз по течению, металлический натрий бурно реагирует с водой, железо в естественном состоянии ржавеет. Процессы идут до тех пор, пока не достигнется *равновесие*. Камни можно поднять на гору, а реки заставить течь вспять, но для этого необходимо приложить энергию и осуществить *несамопроизвольный* процесс.

Итак, многочисленные физико-химические процессы могут быть самопроизвольными, равновесными и несамопроизвольными. В отношении многих процессов совершенно не очевидно, в каком направлении пойдет процесс и пойдет ли вообще.

В этом разделе будет показано, как определить направление и условия равновесия любого физико-химического процесса.

Самопроизвольных процессов бесчисленное множество. Для оценки возможности протекания этих процессов в изолированных системах введен обобщенный критерий, называемый энтропией. При переходе от процессов в изолированных системах к процессам в реальных системах используют термодинамические функции состояния — энергию Гиббса и энергию Гельмгольца, а фактором интенсивности любого физико-химического процесса (подобно температуре при передаче теплоты от более нагретого к холодному телу) является химический потенциал, при помощи которого можно определить константы равновесия, численно характеризующие равновесные процессы.

Содержание раздела позволяет:

уяснить сущность второго начала термодинамики, статистическую [формулы (4.1) и (4.2)] и термодинамическую [формулы (4.4) и (4.5)] природу энтропии и получить фундаментальное уравнение термодинамики [формулы (4.13) – (4.15)];

рассмотреть способы описания процессов в неизолированных системах путем введения понятий об энергии Гиббса и энергии Гельмгольца, определяющих ту часть энергии, которая передается среде [формулы (5.1) – (5.4)] и позволяющих выразить критерий самопроизвольных и равновесных процессов [рис. 5.2, формулы (5.5) и (5.6), табл. 5.1];



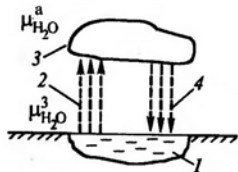
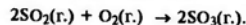
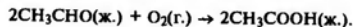


Рис. 4.1. Круговорот воды в природе

Самопроизвольно идут и химические реакции. Например, при 500–525 °С происходит окисление диоксида серы:

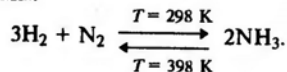


Производство уксусной кислоты основано на реакции



При 70 °С и давлении 0,5 МПа эта реакция протекает только в одном направлении.

Не всегда, однако, ясно, в каком направлении самопроизвольно пойдет та или иная реакция. В зависимости от внешних условий возможен самопроизвольный ход прямой и обратной реакции. Типичным примером является реакция получения и разложения аммиака:



Если повысить температуру на 100 градусов (до 398 К), то самопроизвольно вместо прямой будет осуществляться обратная реакция.

Самопроизвольных процессов многие тысячи. В дальнейшем мы сумеем познакомиться с некоторыми из них.

Существует некий критерий, который определяет возможность, направление и предел самопроизвольных процессов. Этим критерием для изолированных систем является энтропия  $S$  – одна из основных термодинамических функций состояния.

Теперь сформулируем второе начало термодинамики, которое, как и первое, является постулатом. Приведем некоторые наиболее часто встречающиеся формулировки:

*теплота не может переходить сама собой от более холодного к более нагретому телу;*

*невозможно построить такую машину (вечный двигатель II рода), все действия которой сводились бы к производству работы и соответствующему охлаждению теплового источника;*

*в изолированных системах самопроизвольно идут процессы только с возрастанием энтропии и до такого состояния, при котором энтропия максимальна для данных условий.*

Последнюю формулировку второго начала термодинамики проиллюстрируем при помощи рис. 4.2. Участок I, где  $dS > 0$  ( $\Delta S > 0$ ), характеризует самопроизвольный процесс, на участке II энтропия имеет максимум, и ее изменение равно нулю (рав-

Рис. 4.2. Изменения энтропии в различных процессах



новесный процесс); на участке III (несамопроизвольный процесс) энтропия снижается,  $dS < 0$  ( $\Delta S < 0$ ).

Что же определяет самопроизвольное течение процесса? Согласно первому началу термодинамики, внутренняя энергия изолированной системы остается постоянной [см. формулу (2.4а)], т. е. не может служить причиной самопроизвольного протекания процессов. Однако может происходить перераспределение внутренней энергии за счет ее рассеяния. Степень рассеяния при переходе системы из одного состояния в другое, когда существующий порядок в системе нарушается и последняя переходит от порядка к беспорядку или от относительно меньшего беспорядка к большему беспорядку, и определяет энтропия.

#### 4.2. Энтропия и термодинамическая вероятность

*Энтропия* – аддитивная термодинамическая функция состояния; она имеет ту же размерность, что и теплоемкость: Дж/(моль · К), – но их общность только этим и ограничивается.

При переходе системы из одного состояния в другое энтропию можно вычислить на основании *статистических законов*. Второе начало термодинамики носит статистический характер, т. е. неприменимо для систем из малого числа частиц (молекул, атомов, ионов и др.), исчисляемых единицами, десятками и сотнями. Нельзя, например, говорить об энтропии одной молекулы. В этом случае исчезают различия между порядком и беспорядком (а понятие о самопроизвольном и равновесном процессах теряет смысл).

Все величины статистического характера, которые определяются множеством частиц, такие как температура, концентрация, плотность, давление, флуктуируют вокруг некоторых средних значений. Не является исключением и энтропия.

Остановимся более подробно на связи энтропии с состоянием системы. В рамках статистического подхода состояние системы определяется не самими значениями физических величин, а вероятностным законом их распределения. В связи с этим необходимо рассмотреть *термодинамическую вероятность*  $W$ , которая равна числу микросостояний, при помощи которых реализуется данное макросостояние.

Определим понятия макро- и микросостояния системы. **Макросостояние** характеризуется фиксированными термодинамическими параметрами (температурой, давлением, удельным объемом и др.) и существует при различном положении частиц в системе и разной энергии каждой из множества частиц, т. е. оно реализуется различными микросостояниями. Когда говорят о макросостоянии системы, то игнорируют расположение и энергию конкретных частиц, и наоборот, понятие **микросостояние** предполагает знание энергии и положения каждой частицы.

Таким образом, одно и то же макросостояние системы может существовать при различном расположении и разной энергии отдельных частиц, определяющих микросостояние системы.

В статистической термодинамике исходят из того, что система переходит из одного макросостояния в другое только тогда, когда второе макросостояние реализуется большим числом микросостояний по сравнению с исходным.

Существует множество систем, характеризующихся определенным способом распределения частиц в фиксированном объеме какого-либо газа при заданной температуре и давлении. Однако нет необходимости учитывать индивидуальное положение частиц и энергию каждой частицы. Для соответствия макросостояний газовых систем газы должны иметь одинаковое число частиц каждого вида и определенную энергию частиц, т. е. одно и то же микросостояние. Если эти условия соблюдены, то газы будут одинаковыми с позиций термодинамической вероятности.

Следует отличать термодинамическую вероятность от математической. **Математическая вероятность** является числовой характеристикой степени реализации какого-либо события, носящего случайный характер.

В простейшем случае математическая вероятность равна отношению числа случаев, благоприятствующих данному событию, к общему числу равновероятных. Например, из 100 действующих на предприятии аппаратов 95 в течение года работали безотказно. Вероятность безотказной работы аппаратов равна  $95/100 = 0,95$  (или 95%). В соответствии с определением, математическая вероятность изменяется от нуля до единицы.

Между термодинамической вероятностью системы  $W$  и энтропией  $S$  как термодинамической функцией состояния существует соотношение, именуемое **формулой Больцмана** и лежащее в основе статистической термодинамики:

$$S = k \ln W, \quad (4.1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана, равная точно  $1,38066 \cdot 10^{-23}$  Дж/К, или приблизительно  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

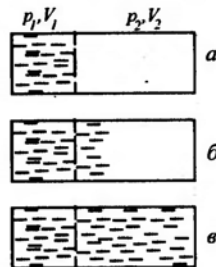
Уравнение Больцмана можно представить и в другом виде:

$$S = \frac{2,3R}{N_A} \lg W, \quad (4.1a)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $8,31441$  Дж/(моль · К);  $N_A$  — число Авогадро,  $6,02204 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

Рис. 4.3. Термодинамическая вероятность распределения газа:

$a$  — низкая (минимальная);  $b$  — средняя;  $в$  — максимальная



Следует обратить внимание на весьма малое ( $10^{-23}$ , т. е. 23 нуля перед значащей цифрой) значение константы Больцмана в уравнении (4.1), а энтропия исчисляется десятками Дж/(моль · К), поэтому термодинамическая вероятность существенно превышает единицу и может достигать огромных значений.

Формула (4.1) связывает видимые изменения системы, определяемые энтропией, т. е. левой части уравнения с теми причинами, которые вызывают эти изменения, т. е. правой части уравнения. Причем видимые изменения системы не зависят от способа рассеяния энергии: путем перехода от одного объекта к другому, посредством распространения или перемешивания носителей энергии, вследствие утраты упорядоченности движения внутри объекта. При этом рассеяние всегда соответствует увеличению энтропии.

Таким образом, формулы (4.1) и (4.1a) являются математической интерпретацией статистической природы энтропии, а следовательно, и второго начала термодинамики.

Теперь рассмотрим, каким путем можно количественно выразить термодинамическую вероятность  $W$ .

Для уяснения смысла термодинамической вероятности и энтропии проведем некоторую аналогию. Представим, что положение бильярдных шаров отражает энергетическое состояние молекул системы. В начале игры, когда все шары собраны в пирамиду, их состояние фиксировано. Термодинамическая вероятность этого состояния минимальна и равна единице. Согласно формуле Больцмана (4.1) энтропия такой системы также минимальна. После первого удара и в ходе партии шары могут занимать на бильярдном поле большее число различных положений, т. е. термодинамическая вероятность резко возрастает, что соответствует росту беспорядка в системе и росту энтропии.

Обратимся к рис. 4.3, на котором показаны два соединенных между собой объема газа ( $V_1$  и  $V_2$ ) под различным давлением ( $p_1 > p_2$ ). Сплошной перегородки между ними нет. Первоначально ( $a$ ) существует определенное распределение молекул по энергиям и исключено их перемещение из одного объема в другой. Термодинамическая вероятность и энтропия системы будут минимальными. Вследствие разности давлений вероятность распространения газа под давлением  $p_1$  в какую-то часть объема  $V_2$  ( $b$ ), а тем более по всему объему будет выше вероятности нахождения его в исходном объеме  $V_1$ . В положении  $в$  достигается равновесное состояние, которое из всех вариантов рис. 4.3 наиболее вероятно; при этом вероятность  $W$  и энтропия  $S$  достигают своих максимальных значений.

Для нахождения термодинамической вероятности состояния системы необходимо подсчитать число комбинаций, с по-

мощью которых может быть осуществлено данное пространственное распределение частиц системы. Термодинамическая вероятность определяется числом перестановок из имеющегося в системе числа частиц. Если рассматриваемая система состоит из  $N$  частиц, то общее число перестановок из этих частиц равно  $N!$  (где  $!$  – знак факториала). Из общего числа перестановок следует исключить перестановки, не дающие новых макросостояний, т. е. сводящиеся к перемещению частиц внутри каждой ячейки с фиксированным микросостоянием. Подобных перестановок будет  $N_i!$ , где  $N_i$  – число частиц в  $i$ -й ячейке.

На основании изложенного термодинамическую вероятность можно представить следующим образом:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_k!}, \quad (4.2)$$

где  $N$  – общее число частиц в системе;  $N_1, N_2$  и  $N_k$  – число частиц, отвечающих 1, 2 и ...  $k$ -му макросостоянию системы;  $N = N_1 + N_2 + \dots + N_k$ . Факториал означает, что  $N! = N(N-1) \dots 2 \cdot 1$ .

Покажем возможность расчета термодинамической вероятности по формуле (4.2) в упрощенном варианте.

Допустим, что система состоит из 10 молекул, которые можно расположить в четырех различных ячейках, характер распределения молекул внутри которой не создает нового микросостояния. Если  $N_1 = 4, N_2 = 3, N_3 = 2$  и  $N_4 = 1$ , то термодинамическая вероятность такой системы

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! N_4!} = \frac{10!}{4! 3! 2! 1!} = 12600.$$

Данному макросостоянию системы из 10 молекул отвечает 12600 различных микросостояний, т. е. система может быть реализована 12600 способами. Как уже отмечалось, статистический характер термодинамики исключает возможность рассматривать системы из 10 частиц (молекул). Подобный подход, который иллюстрирован примером из десяти частиц, должен быть распространен на системы, состоящие из  $10^{10}, 10^{20}, 10^{30}$  и большего числа частиц. Ясно, насколько значительным будет число микросостояний в таких системах и соответственно огромна термодинамическая вероятность ( $12600 \cdot 10^{10}, 12600 \cdot 10^{20}, 12600 \cdot 10^{30}$ ). На помощь приходит логарифмы, их свойства позволяют превращать большие цифры в малые. Так, натуральный логарифм числа Авогадро равен 54,7, хотя само число превышает  $10^{23}$ .

Отметим, что чем больше термодинамическая вероятность, тем больше неупорядоченность системы и тем больше энтропия, а значит, тем ближе система к равновесному состоянию и тем более устойчива.

Проведем расчет энтропии одного моля воды в жидком состоянии в стандартных условиях, если термодинамическая вероятность равна  $e^{5,078 \cdot 10^{24}}$

$$S = k \ln W = 1,38 \cdot 10^{-23} \ln e^{5,078 \cdot 10^{24}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 5,078 \cdot 10^{24} = 70,08 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

Энтропия – понятие вероятностное, поэтому и второе начало термодинамики имеет вероятностный смысл. Все процессы, которые не запрещены законом сохранения энергии, т. е. первым началом термодинамики, происходят с некоторой термодинамической вероятностью. Благодаря чрезвычайно большому числу частиц вероятностные законы имеют высокую степень точности.

Рассмотрим более подробно связь термодинамической вероятности (и соответственно энтропии) с объемом системы. Вероятность  $W_1$  нахождения одной частицы в объеме  $V_1$   $W_1 = aV_1$  (где  $a$  – постоянная величина).

Когда в том же объеме находится  $N$  частиц, то вероятность нахождения каждой частицы в объеме  $V_1$  равна произведению независимых индивидуальных вероятностей, т. е.

$$W_1 = W_1^N = (aV_1)^N. \quad (4.3)$$

С учетом уравнений (4.1) и (4.3) изменение энтропии при изотермическом расширении идеального газа от  $V_1$  до  $V_2$  равно

$$\Delta S = S(V_2) - S(V_1) = k \ln(aV_2)^N - k \ln(aV_1)^N = Nk(\ln aV_2 - \ln aV_1) = Nk \ln(V_2/V_1), \quad (4.4)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $N = nN_A$  ( $n$  – число молей).

Первый множитель в уравнении (4.4) можно представить в виде  $Nk = nN_A k = nR$  ( $R$  – универсальная газовая постоянная), тогда изменение энтропии будет характеризоваться следующим уравнением:

$$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1). \quad (4.5)$$

Энтропия идеального газа большего объема превышает его энтропию, когда он занимает меньший объем. Это согласуется с ранее рассмотренным процессом расширения газа (см. рис. 4.3).

Уравнение (4.5) получено исходя из статистической природы энтропии.

Энтропию как термодинамическую функцию состояния можно связать с теплотой обратимого процесса. Если бесконечно малое количество энергии  $\delta q$  передается системе обратимым способом в виде теплоты при температуре  $T$ , энтропия изменяется следующим образом:

$$dS = \delta q_{\text{обр}}/T, \quad \Delta S = q_{\text{обр}}/T. \quad (4.6)$$

В связи с тем что подводимая к системе теплота  $\delta q_{\text{обр}}/T$  является полным дифференциалом, а интеграл от  $dS$ , взятый по замкнутому контуру, равен нулю [см. уравнения (4.9) и (4.10)], энтропия будет функцией состояния.

Энтропия относится к экстенсивным параметрам – она зависит от количества вещества в системе. Представим уравнение (4.6) в виде  $\delta q_{\text{обр}} = SdT$ . Увеличение массы вещества в  $n$  раз (при постоянной температуре) во столько же раз увеличивает энтропию.

Согласно уравнению (4.6), количество теплоты, которое поступает в систему в результате обратимого процесса, может

быть отдано системой при проведении процесса в противоположном направлении.

Если, например, при таянии одного килограмма льда при 0 °С и 1 атм (~0,1 МПа) получено 334,4 кДж теплоты, то точно такое же количество должно поступить для превращения воды в лед.

Обоснование уравнения (4.6) можно дать формально-математическим способом: при интегрировании математического выражения первого начала термодинамики, определяемого уравнением (2.2), и с учетом уравнений (1.4), (2.12) и (2.18) получим

$$\delta q = dU + \delta W,$$

$$\int_1^2 \delta q = \int_1^2 dU + \int_1^2 \delta W = \int_1^2 (C_V dT + RT d \ln V),$$

$$\delta W = p dV = RT \frac{dV}{V} = RT d \ln V.$$

Произведение двух переменных  $T$  и  $\ln V$  не является полным дифференциалом, и необходимо найти интегрирующий множитель, которым является  $1/T$ . Тогда имеем

$$\int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \int_1^2 (C_V d \ln T + dR \ln V).$$

Подынтегральная функция в правой части этого уравнения является полным дифференциалом, а следовательно, и левая часть является полным дифференциалом, который обозначают через  $dS$ .

В соответствии с формулами (4.5) и (4.6) количество теплоты, поглощенное идеальным газом при его изотермическом расширении от  $V_1$  до  $V_2$  при температуре  $T$ , равно

$$q_{\text{обп}} = nRT \ln(V_2/V_1). \quad (4.7)$$

С учетом равенства (4.7) проведем интегрирование уравнения (4.6) и получим

$$\Delta S = \int_1^2 \delta q_{\text{обп}}/T = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta q = \frac{q}{T} = nR \ln(V_2/V_1). \quad (4.8)$$

Это уравнение идентично уравнению (4.5), выведенному на основе статистического толкования энтропии.

Подчеркнем еще раз, что уравнение (4.6) справедливо для равновесного процесса. В то же время помимо равновесного процесса, когда  $\Delta S = 0$ , изменение энтропии  $\Delta S > 0$  (см. рис. 4.2) указывает на возможность самопроизвольного процесса.

Рассмотрим изменение энтропии в самопроизвольном процессе. Если система самопроизвольно переходит из 1-го во 2-е состояние, то каждая точка этого пути определяется величиной  $\delta q/T$ . Также каждая точка обратного процесса из 2-го в 1-е состояние определяется  $\delta q/T$ . Интеграл  $\delta q/T$  для прямого и обратного процессов будет иметь вид

$$\int_1^2 \frac{\delta q_{\text{обп}}}{T} = \int_1^2 \delta q/T + \int_2^1 \delta q_{\text{обп}}/T = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} - \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{обп}}}{T} = 0. \quad (4.9)$$

Второй интеграл в правой части уравнения (4.9) есть разность энтропий конечного и начального состояния для обратимого и равновесного процесса:

$$\int_1^2 \frac{\delta q_{\text{обп}}}{T} = \Delta S = S_2 - S_1 = 0. \quad (4.10)$$

Если  $\Delta S > 0$ , то самопроизвольный процесс возможен. С учетом замены второго интеграла в формуле (4.9) на (4.10) имеем

$$\int_1^2 \frac{\delta q}{T} - \Delta S = 0, \quad \Delta S \geq \int_1^2 \delta q/T. \quad (4.11)$$

Окончательно изменение энтропии можно представить следующим образом:

$$dS \geq \delta q/T \quad (4.12)$$

В условии (4.12) знак «больше» означает самопроизвольный процесс, знак «равенство» – равновесное состояние системы.

Уравнения (4.12) и (4.1) как бы дополняют друг друга. При помощи уравнения (4.12) можно определить числовые значения энтропии для любых систем по известному тепловому эффекту процесса. Числовые расчеты с помощью уравнения (4.1) возможны для простых систем, если предварительно по формуле (4.2) определить термодинамическую вероятность. Величина энтропии зависит от природы [чем сложнее молекула, тем выше ее энтропия, например,  $S_{\text{CO}_2}^\circ = 197$  Дж/(моль · К), а  $S_{\text{CO}_2}^\circ = 214$  Дж/(моль · К)] и агрегатного состояния вещества [наибольшее значение в газообразном состоянии, затем в жидком и твердом, например,  $S_{\text{H}_2\text{O}(г.)}^\circ = 190$  Дж/(моль · К),  $S_{\text{H}_2\text{O}(ж.)}^\circ = 70$  Дж/(моль · К)].

Изменение энтропии в химической реакции равно разности между энтропией продуктов реакции и энтропией исходных веществ.

Рассмотрим расчет энтропии на примере следующей реакции:



Для определения энтропии воспользуемся табличными данными:

$$\begin{aligned} \Delta S &= (2\Delta S_{\text{HCl}(ж.)}^\circ + 1/2\Delta S_{\text{O}_2(г.)}^\circ) - (\Delta S_{\text{H}_2\text{O}(ж.)}^\circ + \Delta S_{\text{Cl}_2(г.)}^\circ) = \\ &= (2 \cdot 186 + 1/2 \cdot 205) - (188 + 226) = 60 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Уравнение (2.3), отражающее первое начало термодинамики с учетом полезной работы  $\delta W$ , и условие (4.12) позволяют выразить обобщенно первое и второе начала термодинамики, а именно

$$dU \leq T dS - p dV - \delta W. \quad (4.13)$$

Уравнение (4.13) названо Гиббсом фундаментальным уравнением термодинамики для закрытых систем, которые способны совершать полезную работу.

## ПРОЦЕССЫ В НЕИЗОЛИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Это же уравнение для закрытых систем, не способных совершать полезную работу ( $\delta W = 0$ ), будет выглядеть следующим образом:

$$dU \leq TdS - pdV. \quad (4.14)$$

В уравнениях (4.14) и (4.15) знак «меньше» - для самопроизвольных, а знак равенства - для равновесных процессов.

Если воспользоваться математическим выражением первого начала термодинамики и считать, что вся сообщаемая системе энергия идет на приращение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой, то фундаментальное уравнение для равновесных процессов примет вид

$$dU = TdS - \delta W, \quad TdS = dU + \delta W. \quad (4.15)$$

Уравнения (4.13) – (4.15) представляют собой различные варианты фундаментального уравнения термодинамики и позволяют связать изменение внутренней энергии системы с возможностью протекания равновесного и самопроизвольного процесса.

Итак, введение энтропии как функции состояния расширило границы термодинамики и дало возможность определять направление самопроизвольных процессов и условия их равновесия.

В заключение рассмотрим изменение энтропии в различных процессах, которые протекают в равновесных и обратимых условиях и определяются формулой (4.6).

При нагревании и повышении температуры на величину  $dT$  воспользуемся формулой (2.15) и, считая теплоемкость величиной постоянной, получим

$$dS = \int_{T_1}^{T_2} \delta q/T = \int_{T_1}^{T_2} C dT/T = C \int_{T_1}^{T_2} d \ln T, \quad (4.16)$$

где  $C$  - теплоемкость.

Для адиабатического процесса, когда  $\delta q = 0$ , изменение энтропии также равно нулю ( $dS = 0$ ), т. е. процесс осуществляется при постоянной энтропии.

В случае изотермического процесса, когда температура постоянна, из уравнения (4.16) получим

$$dS = \frac{1}{T} \delta q = q/T. \quad (4.17)$$

Изменение энтропии при изотермическом расширении газа определяется формулой (4.8), а при фазовых переходах будет подробно рассмотрено в разд. 7.2.

Все реальные системы неизолированные; подавляющее большинство из них, в том числе аппараты различных отраслей промышленности, являются открытыми. Для подобных систем только с помощью энтропии нельзя охарактеризовать направление процесса. В связи с этим вводятся еще две термодинамические функции состояния - энергия Гиббса и энергия Гельмгольца, с их помощью появляется возможность определить условия самопроизвольных и равновесных процессов в неизолированных системах.

## 5.1. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца

Для определения направления процесса в неизолированных системах необходимо рассматривать не только систему, но и среду, окружающую эту систему. Вернемся к соотношению (4.12). Рассмотрим случай, когда система отдает теплоту окружающей среде (система в этом случае закрытая) при постоянном объеме. Тогда на основании равенства (2.6)  $\delta q$  можно отождествлять с  $dU$ . Замена  $\delta q$  на  $dU$  в уравнении (4.12) приводит к следующим результатам:

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0, \quad TdS \geq dU. \quad (5.1)$$

В случае потери теплоты при постоянном давлении с учетом равенства (2.8) из уравнения (4.12) получим

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0, \quad TdS \geq dH. \quad (5.2)$$

Условия (5.1) и (5.2) позволяют ввести две новые термодинамические функции состояния - *энергию Гельмгольца*  $A^*$  и *энергию Гиббса*  $G$ , которые определяются следующим образом:

$$dA = dU - TdS \quad \text{или} \quad \Delta A = \Delta U - T\Delta S, \quad (5.3)$$

$$dG = dH - TdS \quad \text{или} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (5.4)$$

Уравнения (5.3) и (5.4) связывают между собой пять характеристических функций состояния и дают возможность рассматривать особенности равновесных (если  $dA = 0$  или  $dG = 0$ ) и самопроизвольных (когда  $dA < 0$  или  $dG < 0$ ) процессов.

Поясним смысл уравнений (5.3) и (5.4) и правых частей этих уравнений при помощи рис. 5.1. Неизолированная система, обладающая свойствами идеального газа, имеет начальную

\* Ранее энергия Гельмгольца обозначалась  $F$ .

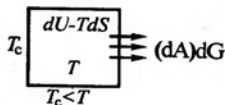


Рис. 5.1. Схема, поясняющая уравнение (5.3)

температуру  $T$ , а температура окружающей среды  $T_c$  ниже начальной температуры системы, т. е.  $T_c < T$ . Система остывает и отдает окружающей среде часть своей внутренней энергии (энтальпии) в виде  $dA$  или  $dG$  в системе остается запас энергии, соответствующий правой части уравнений /5.3/ или /5.4/. Напомним, что теплота есть форма передачи энергии. Если бы температура среды была равна абсолютному нулю и оставалась таковой в течение всего процесса передачи теплоты, то система тоже должна была бы остыть до температуры среды, т. е. до абсолютного нуля. При этом система всю свою внутреннюю энергию сообщила бы среде. Однако температура окружающей среды  $T_c > 0$  (принцип недостижения абсолютно нуля – см. разд. 5.3).

В соответствии с одной из формулировок второго начала термодинамики (невозможен самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему) система может остыть лишь до некоторой конечной температуры  $T_k$ . В этих условиях система отдает среде только часть своей внутренней энергии, которую называют *свободной энергией*. В изобарно-изотермическом процессе она выступает в форме энергии Гиббса  $dG$ , а в изохорно-изотермическом – энергии Гельмгольца  $dA$ .

Энергия Гиббса (энергия Гельмгольца) – это часть внутренней энергии, которую система может отдать окружающей среде. Именно поэтому ее называют “свободной”. Остальная часть внутренней энергии системы, равная теплоте ее нагрева от абсолютного нуля до  $T_k$ , остается в системе и не может быть использована вне системы, в данном случае для передачи теплоты из системы в окружающую среду. Оставшаяся часть энергии как бы “заперта” в системе, поэтому ее называют *связанной энергией*. Связанная энергия контролируется энтропией системы и равна произведению абсолютной температуры на изменение энтропии от абсолютного нуля до абсолютной температуры системы, т. е.  $TdS$  или  $T\Delta S$ , что соответствует вычитаемому правой части уравнений (5.3) и (5.4).

Итак, энергия Гиббса и энергия Гельмгольца определяют ту часть теплоты (энергии), которую система может отдать; эта часть равна суммарному запасу энергии системы за вычетом той энергии, которая остается в системе.

В соответствии с уравнениями (5.3) и (5.4) энергия Гиббса и энергия Гельмгольца определяются значениями энтальпии и внутренней энергией ( $\Delta H$  и  $\Delta U$ ), с одной стороны, и энтропии  $\Delta S$  – с другой, т. е. *энтальпийным и энтропийным факторами*. Величина  $\Delta H(\Delta U)$  как *энтальпийный фактор* возрастает по мере

агрегации частиц, т. е. отражает стремление частиц объединяться. К процессам, увеличивающим  $\Delta H$ , относятся сжатие газа, конденсация пара, затвердевание жидкости, десублимация – переход газа в твердое состояние, ассоциация молекул, синтез молекул из атомов и т. д. Величина  $\Delta S$  как *энтропийный фактор* характеризует противоположную тенденцию – стремление частиц к дезинтеграции, переход от порядка к беспорядку, от меньшего беспорядка к большему. К числу процессов, увеличивающих энтропию, можно отнести расширение газа, испарение жидкости, сублимацию – переход твердого тела в газообразное состояние, плавление, диссоциацию молекул и др., а также смешение газов, растворение, диффузию и т. д.

Для качественного сравнения этих противодействующих факторов (энтальпийного и энтропийного) необходимо выразить характеризующие их величины в одинаковых единицах – Дж/моль. Это достигается умножением  $\Delta S$  на  $T$ . Величина  $T\Delta S$  отражает стремление системы к беспорядку при повышении температуры.

Случай, когда энтальпийный  $\Delta H$  и энтропийный  $T\Delta S$  факторы уравниваются друг друга, а именно

$$\Delta H = T\Delta S, \quad (5.4a)$$

выражает состояние равновесия химических и физико-химических процессов.

## 5.2. Критерии равновесных и самопроизвольных процессов

В соответствии со вторым началом термодинамики критерием самопроизвольного процесса является рост энтропии. Если энтропийный фактор, определяющий возможность самопроизвольных процессов, соотносится с энтальпийным следующим образом:  $TdS \geq dU$  (а для изобарного процесса  $TdS \geq dH$ ), – то из уравнений (5.3) и (5.4) следует

$$dA \leq 0, \text{ или } \Delta A \leq 0, \quad (5.5)$$

$$dG \leq 0, \text{ или } \Delta G \leq 0. \quad (5.6)$$

Равенство означает равновесный процесс, знак “меньше” характеризует самопроизвольный процесс. Соотношения (5.5) и (5.6) являются основополагающими для расчетов и определения условий равновесных и самопроизвольных процессов для неизолированных систем. В практических расчетах значения энергии Гиббса принимают чаще, чем энергии Гельмгольца. Мы уже отмечали, что в промышленности химические и физико-химические процессы чаще проводят при постоянном давлении, нежели при постоянном объеме, т. е. в изобарных условиях, которые характеризуются энергией Гиббса.

Проведем анализ протекания самопроизвольных процессов и условий равновесия с помощью рис. 5.2. Как и в случае из-





Рис. 5.2 Изменение энергии Гиббса (энергии Гельмгольца) в различных процессах

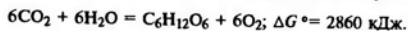
менения энтропии (см. рис. 4.2), рассмотрим самопроизвольный I, равновесный II и несамопроизвольный III процессы. Сопоставим рис. 5.2 и рис. 4.2. Изменение энергии Гиббса (энергии Гельмгольца)

является в принципе зеркальным отображением изменения энтропии. Энергия Гиббса (Гельмгольца соответственно) уменьшается в самопроизвольном процессе, в отличие от энтропии, которая увеличивается.

В условиях равновесия энергия Гиббса и энергия Гельмгольца достигают минимума, в то время как энтропия – максимуму. Еще раз подчеркнем, что энтропия является критерием направленности процесса в изолированных системах, а энергия Гиббса и энергия Гельмгольца – в неизолированных системах.

Для осуществления несамопроизвольных процессов, когда  $\Delta G > 0$  или  $\Delta A > 0$ , необходимо затратить энергию, находящуюся вне системы в окружающей ее среде.

Типичным примером несамопроизвольного процесса является фотосинтез, протекающий в растениях под действием солнечной энергии. Важнейшей реакцией фотосинтеза является поглощение растениями диоксида углерода (углекислого газа) и выделение кислорода. Реакция идет следующим образом:



Подробнее о фотохимических реакциях см. разд. 18.3.

В обобщенном виде изменения энтропии, энергии Гиббса и Гельмгольца в различных процессах для изолированных и неизолированных систем приведены в табл. 5.1.

Вернемся к рис. 4.2 и 5.2. Условия равновесного процесса можно выразить в виде дифференциала второго порядка. Причем для энтропии  $d^2S < 0$  (переход дифференциала первого порядка от большего значения к меньшему), а для энергии Гиббса и энергии Гельмгольца и  $d^2G > 0$  (переход дифференциала первого порядка от меньшего к большему). Изменения дифференциалов второго порядка в равновесном процессе отражены в табл. 5.1.

Итак, для определения направления процесса, а также для определения возможности самопроизвольного процесса необходимо знать изменение энергии Гиббса (энергии Гельмгольца), т. е. выполнение условий (5.5) и (5.6).

Таблица 5.1. Изменения энтропии, энергий Гиббса и Гельмгольца в различных процессах

Система	Термодинамическая функция состояния	Изменения термодинамических функций в процессах		
		самопроизвольном	равновесном	несамопроизвольном
Изолированная	Энтропия $S$	$dS > 0$ ( $\Delta S > 0$ )	$dS = 0$ ( $\Delta S = 0$ ) $d^2S < 0$	$dS < 0$ ( $\Delta S < 0$ )
Неизолированная:	Энергия Гиббса $G$	$dG < 0$ ( $\Delta G < 0$ )	$dG = 0$ ( $\Delta G = 0$ ) $d^2G > 0$	$dG > 0$ ( $\Delta G > 0$ )
		Энергия Гельмгольца $A$	$dA < 0$ ( $\Delta A < 0$ )	$dA = 0$ ( $\Delta A = 0$ ) $d^2A > 0$

Определить изменения энергии Гиббса можно двумя способами. Первый из них основан на использовании уравнения (5.4), а второй – на рассмотрении энергии Гиббса как функции состояния. Рассмотрим два этих способа на примерах.

Обратимся сначала к расчету энергии Гиббса и энергии Гельмгольца с помощью уравнений (5.3) и (5.4).

Рассчитаем  $\Delta G$  и  $\Delta A$  для реакции  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж.}) + \text{H}_2(\text{г.})$ , если известно, что тепловой эффект этой реакции равен  $\Delta H^\circ = +142,191 \text{ кДж/моль}$ , а изменение энтропии  $\Delta S^\circ = -50,023 \text{ Дж/(К·моль)}$ .

В соответствии с формулой (5.4) для условия равновесия можно записать  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 142,191 - 298,15(-50,023 \cdot 10^{-3}) = -127,369 \text{ кДж/моль}$ .

В связи с тем что изменение числа молей компонентов, находящихся в газовой фазе, равно нулю:  $\Delta n = n_{\text{H}_2} - n_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0$ , – в соответствии с формулой (2.10)  $\Delta H^\circ = \Delta U^\circ$ , а с учетом формул (5.3) и (5.4)  $\Delta A^\circ = \Delta G^\circ = -127,369 \text{ кДж/моль}$ .

Отрицательные значения изменений энергий Гиббса и Гельмгольца означают, что реакция идет самопроизвольно слева направо как в изотермических, так и в изобарных условиях.

Отметим, что уравнения (5.3) и (5.4) справедливы для любых физико-химических процессов.

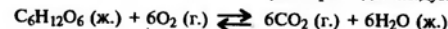
Например, при растворении в воде хлорида аммония тепловой эффект при  $25^\circ\text{C}$   $\Delta H = +34,7 \text{ кДж/моль}$ , а изменение энтропии равно  $\Delta S^\circ = +167,1 \text{ Дж/(К·моль)}$ , т. е. довольно значительное. В соответствии с (5.4) изменение энергии Гиббса  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 34,7 - 298 \cdot 167,1 \cdot 10^{-3} = -15,1 \text{ кДж/моль}$ . Изменение энергии Гиббса – величина отрицательная, а следовательно, растворение хлорида аммония должно происходить самопроизвольно.

Рассмотрим второй способ расчета изменений энергии Гиббса как функции состояния системы, для которой выполняется условие (1.2). По аналогии с определением энтальпии реакции, см. формулу (3.5), изменение энергии Гиббса в ре-

зультате химической реакции равно разности энергий Гиббса продуктов реакции и исходных веществ, участвующих в этой реакции, т.е.

$$\Delta G = \sum_{i=1}^{i=k} (\Delta G)_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^{i=k} (\Delta G)_{\text{исх}} \quad (5.7)$$

Вспользуемся уравнением (5.7) для определения изменений энергии Гиббса реакции биохимического окисления глюкозы, которая идет следующим образом:



Энергия Гиббса, как и теплота образования простых веществ ( $O_2$ ,  $H_2$  и др.), равна нулю. Тогда изменение энергии Гиббса реакции окисления глюкозы в стандартных условиях на основании (5.7) равно (значения энергий Гиббса веществ в правой и левой частях реакции окисления глюкозы в стандартных условиях находим по таблицам):

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 6\Delta G^\circ_{CO_2 (\text{г.})} + 6\Delta G^\circ_{H_2O (\text{ж.})} - (\Delta G^\circ_{C_6H_{12}O_6} + 6\Delta G^\circ_{O_2 (\text{г.})}) = \\ &= 6(-393,13) + 6(-237,01) - (-908,89 + 0) = -2871,95 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Реакция окисления глюкозы идет самопроизвольно слева направо. В биологических процессах, к которым относится реакция окисления глюкозы, подобное большое количество энергии высвобождается не одновременно, а небольшими порциями; каждая не превышает 40 кДж/моль. Реакция окисления глюкозы проходит в несколько стадий, ее механизм более сложен, чем представлено здесь.

Тем не менее при усвоении организмом 1 моль (180,2 г) глюкозы можно произвести 2871,95 кДж работы. Отметим, что человеку массой 70 кг для подъема на высоту 3 м необходимо затратить 70 кДж работы, что соответствует 0,13 г глюкозы (фактически значительно больше, так как человек не движется бесконечно медленно).

Подчеркнем особенности термодинамического подхода для определения направленности процессов. Выполнение условий (5.5) и (5.6) необходимо, но не достаточно. Термодинамика показывает лишь возможность самопроизвольного процесса. Так, изменение энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  в стандартных условиях реакции  $C + O_2 = CO_2$  равно  $-394,0$  кДж/моль, но графит с кислородом не реагирует в обычных (стандартных) условиях. Для осуществления этой реакции необходимо создать определенные условия, например искровое воздействие, применение катализаторов и др.

### 5.3. Характеристические функции и максимальная работа

Между пятью термодинамическими функциями состояния: внутренней энергией  $\Delta U$ , энтальпией  $\Delta H$ , энтропией  $\Delta S$ , энергией Гиббса  $\Delta G$  и энергией Гельмгольца  $\Delta A$  — существует связь. Эту связь, которая определяется уравнениями (1.6), (5.3) и (5.4), можно проследить при помощи рис. 5.3, а. Связь между термодинамическими функциями и основными параметрами системы  $p$ ,  $V$  и  $T$  представлена на рис. 5.3, б.

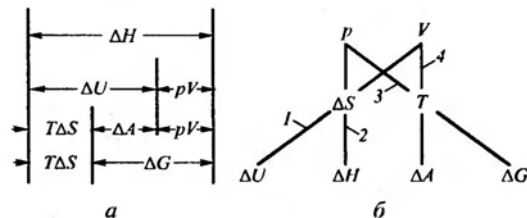


Рис. 5.3. Связь между термодинамическими функциями состояния

Согласно рис. 5.3, б, каждая из четырех прямых характеризует связь между тремя величинами, две из которых являются термодинамическими функциями состояния. При постоянстве двух других третья величина определяет условия самопроизвольного и равновесного процесса. Эти процессы можно представить следующим образом.

Процессы, соответствующие прямым рис. 5.3, б	Постоянные величины	Условия самопроизвольного процесса	Условия равновесного процесса
1	$U, V$	$\Delta S > 0$	$\Delta S = 0$ (максимум $S$ )
1	$S, V$	$\Delta U < 0$	$\Delta U = 0$ (минимум $U$ )
2	$H, p$	$\Delta S > 0$	$\Delta S = 0$ (максимум $S$ )
2	$S, p$	$\Delta H < 0$	$\Delta H = 0$ (минимум $H$ )
3	$T, p$	$\Delta G < 0$	$\Delta G = 0$ (минимум $G$ )
4	$T, V$	$\Delta A < 0$	$\Delta A = 0$ (минимум $A$ )

Наибольшее практическое значение имеют изобарно-изотермические процессы, связь между параметрами которых характеризуется прямой 3 рис. 5.3, б.

Можно определить различие между  $\Delta G$  и  $\Delta A$  для химических реакций на основе соотношения между энергией Гиббса и энергией Гельмгольца (см. рис. 5.3, а), т.е.

$$\Delta G = \Delta A + pV = \Delta A + \Delta nRT.$$

Для реакций в газовой среде, когда газы можно считать идеальными, при  $\Delta l = 0$  энергия Гиббса равна энергии Гельмгольца, т.е.  $\Delta G = \Delta A$ . Для реакции в конденсированных средах вторым слагаемым в правой части уравнения можно пренебречь и считать, что  $\Delta G \approx \Delta A$ .

Все рассмотренные пять термодинамических функций являются характеристическими. В термодинамике принято называть функцию *характеристической*, если ее значения и значения ее производных разного порядка достаточны для выражения в явной форме всех термодинамических свойств системы. Характеристическими являются функции  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , а также  $\Delta A$  и  $\Delta S$ .

Найдем соотношение между ними. Согласно фундаментальному уравнению термодинамики (4.14)  $dU = TdS - pdV$  через частные производные от внутренней



энергии по энтропии и объему можно выразить температуру и давление при постоянных объеме и энтропии:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (5.9)$$

Обратите внимание, что при определении давления дифференцирование надо проводить, исходя из постоянства энтропии, что трудно, если не сказать невозможно, поскольку любой процесс так или иначе идет с изменением энтропии.

Для практических расчетов лучше пользоваться энергией Гиббса, поскольку обеспечить постоянство температуры и давления возможно. Если же задана энергия Гельмгольца в виде функции  $V, T, x_1 \dots x_k$  ( $x$  – состав системы), то при данных  $V, T$  и  $x$  можно выразить давление и энтропию. Покажем, как это можно сделать.

Вернемся к уравнению (5.3) и запишем его в виде  $A = U - TS$ , а затем продифференцируем это выражение:

$$dA = dU - TdS - SdT. \quad (5.9a)$$

В уравнении (5.9a) заменим внутреннюю энергию  $dU$  на выражение из фундаментального уравнения термодинамики (4.13):

$$dA = TdS - pdV - \delta W' - TdS - SdT, \\ dA = -SdT - pdV - \delta W'. \quad (5.10)$$

Уравнение (5.10) есть одно из выражений фундаментального уравнения термодинамики в переменных  $T$  и  $V$ .

Если система при постоянных объеме и температуре не производит полезной работы ( $\delta W' = 0$ ), то из формулы (5.10) можно в частных производных получить выражение для энтропии и давления:

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T. \quad (5.11)$$

В отличие от (5.9) в (5.11) для определения энтропии и давления зафиксированы объем и температура, что практически вполне выполнимо.

При помощи уравнения (5.10) можно выразить бесконечно малое значение максимальной полезной работы  $\delta W'_{\max}$ , которая совершается системой в равновесном обратимом процессе. Для изохорно-изотермических условий, когда  $dV = 0, dT = 0$  и  $\delta W' = \delta W'_{\max}$ , получим

$$dA = -\delta W'_{\max} \quad (5.12)$$

или в интегральном виде

$$\Delta A = -W'_{\max} \quad (5.13)$$

В соответствии с условием (5.13) максимальная работа в изо-

хорно-изотермическом процессе равна обратному по знаку изменению энергии Гельмгольца.

Обратимся к другой важной для практики характеристической функции – энергии Гиббса. Если представить ее как функцию от  $p$  и  $T$ , то по аналогии с энергией Гельмгольца можно выразить энтропию и объем.

Вернемся к формуле (5.4) и представим ее в виде  $G = H - TS$ , тогда после дифференцирования получим

$$dG = dH - TdS - SdT. \quad (5.14)$$

Вспомним формулу (1.7), связывающую внутреннюю энергию с энтальпией  $H = U + pV$ , дифференцирование которой приводит к следующему выражению:

$$dH = dU + pdV + Vdp.$$

Комбинируя эту формулу с фундаментальным уравнением термодинамики (4.13), можно выразить энтальпию:

$$dH = TdS + Vdp - \delta W'. \quad (5.15)$$

Заменив в формуле (5.14)  $dH$  на его выражение из (5.15), получим

$$dG = \frac{dU - TdS}{-\delta W'} + pdV - SdT + Vdp - \delta W'.$$

Обозначенная фигурной скобкой величина согласно уравнению (4.13) есть  $-\delta W'$ .

Окончательно энергия Гиббса равна

$$\boxed{dG = -SdT + Vdp - \delta W'}. \quad (5.16)$$

Формула (5.16), как и формула (5.10), также выражает фундаментальное уравнение термодинамики, но в переменных  $p$  и  $T$ . Напомним, что в формуле (5.10) используются переменные  $V$  и  $T$ .

Когда система не производит полезной работы  $\delta W' = 0$ , то из (5.16) при условии постоянства температуры и давления можно получить выражение в частных производных для определения энтропии и объема:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T. \quad (5.17)$$

Согласно формулам (5.17), для определения энтропии и объема необходимо обеспечить постоянные давление и температуру, т. е. осуществить изобарно-изотермический процесс, что вполне соответствует практическим возможностям.

При помощи уравнения (5.16) можно выразить бесконечно малое значение максимально полезной работы  $\delta W'_{\max}$ , которая совершается системой в равновесном и обратимом процессе. Для изобарно-изотермических условий, когда  $dp = 0, dT = 0, \delta W' = \delta W'_{\max}$ . Обратите внимание на то, что максимальную работу для этих условий обозначаем со штрихом. Тогда

$$dG = -\delta W'_{\max}, \quad (5.18)$$

или в интегральном виде

$$\Delta G = -W'_{\text{макс}} \quad (5.19)$$

В соответствии с формулой (5.19) максимальная работа в изобарно-изотермическом процессе равна обратному по знаку изменению энергии Гиббса.

В рассмотренном нами ранее примере биохимического процесса окисления глюкозы энергия Гиббса равна  $\Delta G^\circ = -2871,95$  кДж/моль. Согласно равенству (5.19), максимальная работа обратимого процесса окисления глюкозы будет составлять  $W'_{\text{макс}} = 2871,95$  кДж/моль.

С учетом формулы (5.8) и рис. 5.3, а и на основании условий (5.14) и (5.19) связь между  $W'_{\text{макс}}$  и  $W'_{\text{макс}}$  будет иметь вид

$$W'_{\text{макс}} = W_{\text{макс}} - pV. \quad (5.20)$$

Максимально полезная работа в изобарно-изотермическом процессе равна максимально полезной работе в изохорно-изотермическом процессе за вычетом работы против внешнего давления.

Согласно формулам (5.13) и (5.19), при постоянстве соответствующих пар переменных  $V$ ,  $T$  и  $p$ ,  $T$  в соответствии с условиями (5.11) и (5.17) убыль характеристических функций  $\Delta A$  и  $\Delta G$  равна максимально полезной работе, которая может быть совершена в результате равновесного и обратимого перехода системы из исходного состояния в конечное. На этом основании энергию Гельмгольца называют изохорно-изотермическим, а энергию Гиббса – изобарно-изотермическим потенциалом. Кроме указанных, термодинамическими потенциалами являются внутренняя энергия  $\Delta U$  и энтальпия  $\Delta H$ .

Понятие “потенциал” широко применяется в физике. Электрический потенциал, например, определяет возможность самопроизвольного процесса в направлении убывания потенциала, т. е. от большего к меньшему. За счет гравитационного потенциала самопроизвольно текут реки, убыль гравитационного потенциала можно превратить в энергию, примером чему является каскад Волжских гидроэлектростанций. Снижение потенциала в термодинамике подобно разности потенциала в физике при определенных условиях характеризует возможность самопроизвольного процесса.

Значения термодинамических потенциалов нельзя измерить, но можно найти их изменения и производные, которые, во-первых, характеризуют определенные процессы, а во-вторых, по ним нетрудно определить и сами потенциалы.

Можно показать (подробные выкладки мы опускаем), что из фундаментального уравнения термодинамики (4.13) при  $dS = 0$  и  $dV = 0$  следует, что  $dU = -(\delta W'_{\text{макс}})_S$ , а из уравнения (5.15) при  $dS = 0$  и  $dp = 0$ , – что  $dH = -(\delta W'_{\text{макс}})_S$ . По этой причине внутренняя энергия получила название изохорно-изоэнтропийного, а энтальпия – изобарно-изоэнтропийного потенциалов.

Итак, четыре характеристические функции ( $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta A$ ) из пяти (кроме энтропии  $\Delta S$ ) в термодинамике выполняют функции потенциалов, но в отличие от потенциала в физике они имеют размерность энергии, обладают свойствами аддитивности и являются функциями состояния.

Подчеркнем еще одну важную особенность термодинамических потенциалов – способность их производных разного порядка выражать в явной форме термодинамические свойства системы. Это можно показать, выразив, например, молярные теплоемкости  $C_V$  и  $C_p$  через вторые производные от энергии Гиббса и энергии Гельмгольца.

Опуская промежуточные преобразования и используя формулы (5.3) и (5.4), можно получить следующие формулы для определения теплоемкости через вторые производные термодинамических потенциалов, к которым относятся энергия Гиббса и энергия Гельмгольца, а именно

$$C_V = -T \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_V - dS. \quad (5.21)$$

$$C_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p - dS. \quad (5.22)$$

Таким образом, в уравнениях (5.21) и (5.22) одно из важнейших термодинамических свойств системы – теплоемкость – представлена в виде вторых производных от характеристических функций – энергии Гиббса и энергии Гельмгольца.

Итак, при помощи характеристических функций можно определить максимальную работу равновесного обратимого процесса, а также выразить в явной форме термодинамические свойства системы.

#### 5.4. Зависимость характеристических функций от температуры

Возможность представить самопроизвольный и равновесный процессы посредством изменения таких характеристических функций, как энергии Гиббса и Гельмгольца, позволяет распространить эти процессы на неизолированные реально существующие системы. Системы, однако, могут получать или отдавать теплоту, подвергаясь нагреву или охлаждению. Как при этом изменится ход процесса, выражаемый посредством изменений энергии Гиббса и энергии Гельмгольца?

Приведенные в разд. 5.3 сведения об энергии Гиббса и энергии Гельмгольца и их особенностях как характеристических функций позволяют ответить на этот вопрос. Равенство (5.11) показывает изменение энергии Гельмгольца в изохорном процессе, а равенство (5.17) характеризует изменение энергии

Гиббса в изобарном процессе. Эти равенства дают возможность количественно определить влияние температуры на ход самопроизвольного процесса.

Вернемся к уравнениям (5.3) и (5.4):

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S, \quad (5.23)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (5.24)$$

Согласно (5.11) и (5.17),

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

Это дает основание представить уравнения (5.23) и (5.24) в следующем виде:

$$\Delta A = \Delta U + T \left( \frac{\partial(\Delta A)}{\partial T} \right)_V, \quad (5.25)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P. \quad (5.26)$$

Уравнения (5.25) и (5.26) называют *уравнениями Гиббса-Гельмгольца* – они показывают изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при изменении температуры. Эти уравнения дают возможность связать  $\Delta A$  и  $\Delta G$  с  $\Delta U$  и  $\Delta H$ , т.е. с тепловыми эффектами процесса, исключая при этом использование в явном виде энтропии.

При температуре выше 0 К энтропия всегда положительна (см. разд. 5.5). В соответствии с формулами (5.11) и (5.17) значения  $[\partial(\Delta A)/\partial T]_V$  и  $[\partial(\Delta G)/\partial T]_P$  в правой части уравнений (5.25) и (5.26) всегда отрицательны. Следовательно, повышение температуры ведет к снижению энергий Гиббса или Гельмгольца. Когда процесс экзотермический и  $\Delta H < 0$  или  $\Delta U < 0$ , с повышением температуры наблюдается более интенсивное течение самопроизвольных процессов и производится максимальная работа [см. формулы (5.13) и (5.19)].

Вернемся к экзотермической реакции окисления глюкозы в стандартных условиях (стр. 64), энергия Гиббса которой при 25 °С составляет -2871,95 кДж/моль. Будет ли эта реакция предпочтительнее, если ввести глюкозу в организм большого с повышенной температурой 37,2 °С? Иными словами, как изменится энергия Гиббса реакции окисления глюкозы при повышении температуры с 25 до 37,2 °С? Расчетным путем на основании уравнения (5.26) установлено, что энергия Гиббса при росте температуры снижается на 1,04 кДж/моль и становится равной -2873, точнее -2872,99 кДж/моль.

С ростом температуры значение  $\Delta G$  становится более отрицательным (хотя и незначительно), а следовательно, реакция окисления глюкозы в организме большого человека более предпочтительна по сравнению со стандартными условиями.

Таким образом, уравнения Гиббса-Гельмгольца позволяют определить ход самопроизвольного процесса с изменением температуры и в зависимости от теплового эффекта процесса.

При помощи уравнений Гиббса-Гельмгольца можно определить максимальную работу самопроизвольного процесса. Воспользуемся равенствами (5.13) и (5.19), тогда вместо уравнений (5.25) и (5.26) можно записать

$$W_{\text{макс}} = -\Delta U + T \left( \frac{\partial W_{\text{макс}}}{\partial T} \right)_V, \quad (5.27)$$

$$W'_{\text{макс}} = -\Delta H + T \left( \frac{\partial W'_{\text{макс}}}{\partial T} \right)_P. \quad (5.28)$$

Уравнения (5.27) и (5.28) также называют уравнениями Гиббса-Гельмгольца; они связывают максимальную полезную работу равновесного перехода системы из состояния 1 в состояние 2 с тепловым эффектом этого же перехода.

### 5.5. Третье начало термодинамики

Ранее (см. разд. 3.2 и 3.3) были рассмотрены способы определения внутренней энергии и энтальпии; затем (см. разд. 5.1) расчеты энергий Гиббса и Гельмгольца. Теперь остановимся на возможности расчета энтропии. Подобная возможность возникает после ознакомления с *третьим началом термодинамики*. Его следует рассматривать в качестве постулата о предельном значении энтропии и ее изменениях в процессах, происходящих вблизи абсолютного нуля температуры.

Как и в отношении других начал, существует несколько формулировок третьего начала термодинамики, которые, строго говоря, неэквивалентны:

*энтропия любого термодинамически равновесного процесса при абсолютном нуле температуры равна нулю (постулат Планка); абсолютный нуль температуры недостижим (принцип недостижимости абсолютного нуля температуры); по мере приближения к абсолютному нулю значения энтальпии  $\Delta H$  и энергии Гиббса  $\Delta G$  сближаются (тепловая теорема Нернста).*

Сначала остановимся на рассмотрении особенностей постулата Планка как одной из формулировок третьего начала термодинамики.

При изменении температуры от  $T_1$  до  $T_2$  с учетом (2.8) и (4.12) изменение энтропии можно выразить следующим образом:

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T}. \quad (5.29)$$

По условию (2.21)  $dH = C_p dT$ , тогда вместо (5.29) можно записать

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (C_p/T) dT. \quad (5.30)$$

Если вести отсчет относительно текущей температуры системы, т. е.  $T_2 = T$ , а за  $T_1$  принять абсолютный ноль температуры, т. е.  $T_1 = 0$ , то в соответствии с постулатом Планка  $S(0) = 0$ , тогда вместо (5.30) получим

$$S(T) = \int_0^T (C_p/T) dT. \quad (5.31)$$

При помощи уравнения (5.31) можно получить абсолютное значение энтропии вещества. Отметим существенное отличие абсолютных значений энтропии от значений других характеристических функций ( $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta A$ ), которые являются разностью двух состояний, а не абсолютными значениями.

При абсолютном нуле способность системы к рассеянию энергии иссякает; например, у совершенного кристалла при абсолютном нуле все атомы находятся в регулярном однородном состоянии без разупорядоченности. Они фиксированы в узлах кристаллической решетки и лишены возможности совершать какое-либо движение.

Термодинамическая вероятность такого состояния  $W = 1$ . Согласно формуле (4.1), энтропия в этом случае равна нулю [ $S(0) = 0$ ]

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T)_p \rightarrow 0. \quad (5.32)$$

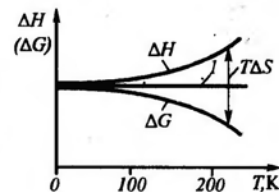
В связи с этим можно привести более строгую формулировку постулата Планка:

*при абсолютном нуле температуры энтропия правильно построенного кристалла любого элемента или соединения в чистом состоянии равна нулю.*

Подчеркнем, что речь идет о правильно образованном, бездефектном, совершенном кристалле. Большинство реальных кристаллов содержат примеси, имеют дефекты, а их энтропия даже при абсолютном нуле несколько больше нуля.

По мере приближения к абсолютному нулю, когда  $T \rightarrow 0$ , теплоемкость становится бесконечно малой величиной и стремится к нулю ( $C_p \rightarrow 0$ ). Тогда подинтегральное выражение в правой части уравнения (5.31) в результате деления двух бесконечно малых величин становится неопределенным, а само уравнение теряет смысл. Это, в свою очередь, означает, что невозможно снизить температуру до абсолютного нуля (*принцип недостижимости абсолютного нуля температуры*).

Рис. 5.4. Изменение  $\Delta H$  и  $\Delta G$  в зависимости от температуры



Уже достигнута температура, равная приблизительно  $10^{-5}$  К; можно лишь в еще большей степени приблизиться к абсолютному нулю, но не достигнуть его.

Третье начало термодинамики формулируется еще в виде тепловой теоремы Нернста. По мере приближения к абсолютному нулю (рис. 5.4) происходит сближение между энтальпией  $\Delta H$  и энергией Гиббса  $\Delta G$ , а при абсолютном нуле сближаются кривые, характеризующие изменение  $\Delta H$  и  $\Delta G$  от температуры, и образующаяся общая касательная  $l$  параллельна оси температуры. Сказанное можно представить в виде

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_p \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0. \quad (5.33)$$

Условие (5.33) есть математическое выражение *тепловой теоремы Нернста*: наблюдается так называемое явление "вырождения", когда по мере приближения к абсолютному нулю свойства тел все меньше зависят от температуры.

Постулат Планка и тепловая теорема Нернста – две стороны одного и того же явления. Обратимся к формуле (5.4):  $\Delta H - \Delta G = T\Delta S$ , т. е. в соответствии с тепловой теоремой Нернста разность между кривыми  $\Delta G$  и  $\Delta H$  есть  $T\Delta S$  (рис. 5.4). При  $T \rightarrow 0$  выполняется условие (5.32), характеризующее постулат Планка.

Итак, третье начало термодинамики служит основанием для получения абсолютных значений энтропии по уравнению  $\Delta S = S(T) - S(0)$ , а величина  $S(T)$  согласно (5.31) характеризует абсолютную энтропию веществ при данной температуре. Для веществ в стандартном состоянии при  $T = 298,15$  К и 1 атм определяют *стандартную абсолютную энтропию*, которая обозначается  $S^\circ(T)$ . Численные значения стандартной энтропии определены и сведены в таблицы. Для газов, за исключением водорода, она колеблется в относительно узком интервале 186–229 Дж/(моль·К). Газы наиболее неупорядоченны, и их стандартная энтропия обычно выше стандартной энтропии жидкостей и твердых тел.

Возможностью определения абсолютной стандартной энтропии не исчерпывается практическое значение третьего начала термодинамики. На его основе возможен расчет химических равновесий.

В результате исследования теплоемкости в области температур, близких к абсолютному нулю, появилась возможность определения энтропии веществ термодинамическим (калориметрическим) путем. Для этого измеряют теплоемкость в определенном интервале температур – от близких к абсолютному нулю до конкретной температуры. Одновременно измеряют тепловой эффект всех фазовых переходов в этом интервале температур. Определяют энтропию каждого из веществ, участвующих в данном процессе, и энтропию химической реакции; рас-

считывают энтропию всего процесса как разность энтропий конечных (продуктов реакции)  $S_2$  и исходных  $S_1$  веществ, т. е.  $\Delta S = S_2 - S_1$ . По определенным экспериментально тепловым эффектам процесса  $\Delta H$  или  $\Delta U$  по формулам (5.3) и (5.4) рассчитывают изменения энергии Гиббса (энергии Гельмгольца). Используя представления о химическом сродстве (см. разд. 6.5), определяют константы равновесия химических реакций. Если процесс сопровождается фазовыми переходами, то помимо определения тепловых эффектов этих переходов открывается возможность найти энтропию, энергию Гиббса (энергию Гельмгольца), т. е. совокупность всех пяти характеристических функций состояния.

Итак, на основе третьего начала термодинамики можно определять условия равновесия химических реакций, не измеряя параметры (концентрации или парциальные давления) веществ, определяющих это равновесие. Кроме того, открывается возможность нахождения во всех термодинамических функциях состояния для физико-химических процессов, в том числе и для фазовых переходов.

## Глава 6

### ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Изменения энергии Гиббса или энергии Гельмгольца определяют возможность самопроизвольного и равновесного процессов. Их зависимость от числа молей компонентов характеризуется с помощью химического потенциала, который является фактором интенсивности любого физико-химического процесса (подобно температуре в процессе передачи теплоты): чем больше различие между химическим потенциалом конечного и исходного состояния системы, тем интенсивнее самопроизвольный процесс.

Химический потенциал непосредственно связан с концентрацией и парциальным давлением компонентов системы, что позволяет численно описать равновесное состояние системы через константы равновесия. Для практики числовая характеристика химического равновесия имеет важное значение. Она позволяет выяснить, осуществима ли та или иная реакция, каковы условия ее протекания и как добиться максимального выхода необходимого продукта.

#### 6.1. Химический потенциал – фактор интенсивности физико-химических процессов

Вернемся к математическому выражению первого начала термодинамики [см. формулу (2.2)], которое характеризует соотношение между внутренней энергией, теплотой и работой,

совершаемой системой. Однако подобное соотношение справедливо лишь при одном условии – неизменности составляющих систему веществ. Это условие сохраняется и для фундаментального уравнения термодинамики Гиббса [см. формулу (5.16)].

Между тем в ходе любой химической реакции количества реагирующих веществ и продуктов реакции все время изменяются.

В ранее рассмотренном примере между иодом и водородом ( $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ ) количество продуктов реакции (HI) растет от нуля до равновесной концентрации, а количество исходных веществ ( $H_2, I_2$ ) снижается от начального до равновесного значения.

Химическую реакцию можно рассматривать как удаление из системы определенного количества исходных веществ и добавление в систему продуктов реакции.

В ходе фазовых превращений, например при круговороте атмосферной влаги (см. рис. 4.1), наблюдается изменение количества воды в системе – убыль воды при испарении с земной поверхности и увеличение ее содержания в атмосфере. Изменение содержания воды характеризуется стадиями 2 и 4 процесса круговорота атмосферной влаги.

Количество взаимодействующих веществ и продуктов химических реакций определяется числом молей  $n$ . В результате физико-химических процессов, связанных с изменением количества участвующих в процессе веществ (химические реакции, фазовые переходы и др.), неизбежно изменяется внутренняя энергия системы, а следовательно, и другие характеристические функции:  $\Delta H, \Delta A, \Delta G$ .

С учетом изменения числа молей компонентов, участвующих в физико-химическом процессе, изменение энергии Гиббса в соответствии с фундаментальным уравнением термодинамики (5.16) примет следующий вид (при  $\delta W' = 0$ ):

$$dG \leq -SdT + Vdp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2,n_3,\dots,n_k} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_1,\dots,n_{i-1},n_{i+1},\dots,n_k} dn_i + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_1,\dots,n_{k-1}} dn_k \quad (6.1)$$

Знак «меньше» относится к самопроизвольному процессу, а знак «равенство» – к равновесному. Частные производные энергии Гиббса по одному из изменяющихся компонентов и есть *химический потенциал*  $\mu_i$ ; для  $i$ -го компонента химический потенциал равен

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_1,\dots,n_{i-1},n_{i+1},\dots,n_k} \quad (6.2)$$

Название "химический потенциал" связано с тем, что он определяет изменение (в данном случае энергии Гиббса) одной из характеристических функций, выполняющих роль своеобразного потенциала (см. разд. 5.2).

С учетом (6.2) получим

$$dG \leq -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_i dn_i + \dots + \mu_k dn_k \quad (6.3)$$

или

$$dG \leq -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i dn_i \quad (6.4)$$

На основании равенств (1.6), (5.3) и (5.4), а также фундаментального уравнения термодинамики в форме (5.10) получим выражения для энергии Гельмгольца, внутренней энергии и энтальпии с учетом химического потенциала:

$$dA \leq -SdT - pdV + \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i dn_i \quad (6.5)$$

$$dU \leq SdT + pdV + \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i dn_i \quad (6.6)$$

$$dH \leq TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i dn_i \quad (6.7)$$

Помимо энергии Гиббса [см. формулу (6.2)] химический потенциал можно выразить через другие характеристические функции при неизменности соответствующих параметров:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_k} \quad (6.8)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_k} \quad (6.9)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_k} \quad (6.10)$$

Величину  $\mu_i dn_i$  в формулах (6.4)–(6.7) можно представить, по аналогии с работой в физике (работа по перемещению электрического заряда в 1 кулон между точками с разностью потенциала в 1 вольт равна 1 джоуль), как перенос массы вещества  $dn_i$  под действием разности потенциала от  $\mu_i$  до 0 ( $\mu_i - 0$ ). Величина работы зависит от пути процесса. Поэтому для переноса массы одного компонента с учетом его химического потенциала необходимо сохранить постоянными все другие внешние переменные параметры (в том числе и количества других компонентов) и энтропию, что и отражается в индексах к частным производным в формулах (6.2)–(6.10).

Итак, химический потенциал есть частная производная одной из характеристических функций ( $\Delta G$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta U$  и  $\Delta H$ ), чаще энергии Гиббса, по изменению числа молей одного компонента при неизменном числе молей остальных компонентов и неизменности соответствующих параметров состояния.

В дальнейшем мы будем использовать выражения химического потенциала через энергию Гиббса и реже – через энергию Гельмгольца, т. е. формулы (6.2) и (6.8). Для изобарно-изотермических условий, когда  $dp = 0$  и  $dT = 0$ , и условий равновесного и самопроизвольного процессов ( $\Delta G \leq 0$ ) из уравнения (6.4) получим

$$\sum_{i=1}^{i=k} \mu_i dn_i \leq 0. \quad (6.11)$$

Знак равенства относится к равновесному процессу, знак "меньше" – к самопроизвольному.

Рассмотрим соотношение между химическими потенциалами в ходе реакции получения воды. Согласно (6.11),

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2\text{O}} dn_{\text{H}_2\text{O}} - (\mu_{\text{H}_2} dn_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_2}^2 dn_{\text{O}_2}^2) < 0, \text{ или} \\ \mu_{\text{H}_2} dn_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_2}^2 dn_{\text{O}_2}^2 > \mu_{\text{H}_2\text{O}} dn_{\text{H}_2\text{O}}, \\ dn_{\text{O}_2} = dn_{\text{H}_2} = dn_{\text{H}_2\text{O}}, \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_2}^2 > \mu_{\text{H}_2\text{O}}, \end{aligned}$$

т. е. сумма химических потенциалов исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов) должна превышать химический потенциал продуктов реакции.

В условиях фазового перехода 1 (см. рис. 4.1), когда вода с земной поверхности (ее химический потенциал  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^3$ ) после испарения переходит в атмосферу

(химический потенциал атмосферной влаги  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^a$ ) условие (6.11) выглядит следующим образом:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^a dn_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^3 dn_{\text{H}_2\text{O}} < 0, \text{ т. е. } \mu_{\text{H}_2\text{O}}^a > \mu_{\text{H}_2\text{O}}^3.$$

Это неравенство показывает, что химический потенциал, подобно температуре при передаче теплоты от нагретого к холодному телу, является в данном случае фактором интенсивности процесса испарения воды. В условиях равновесия

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^a dn_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^3 dn_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ и } \mu_{\text{H}_2\text{O}}^a = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^3.$$

Подобное равновесие при передаче теплоты соответствует выравниванию температур.

Как определить значение химического потенциала? Для однокомпонентной системы вместо уравнения (6.2) можно записать

$$\mu = G/n = G_M \quad (6.12)$$

где  $G_M$  – мольная энергия Гиббса, или мольный термодинамический потенциал, компонента (индивидуального вещества).



Таким образом, химический потенциал компонента тождествен мольной энергии Гиббса.

Мольную энергию Гиббса можно привести к стандартным условиям (298,15 К и  $1,013 \cdot 10^5$  Па), тогда  $\mu^\circ = G_M^\circ$ . Определить стандартную энергию Гиббса не составляет труда (см. разд. 5.1), поэтому легко найти химический потенциал в стандартных условиях.

Для определения мольной энергии Гиббса  $i$ -го компонента в условиях, отличных от стандартных, можно воспользоваться следующим соотношением, которое справедливо для идеальных газов, когда  $G_i$  не зависит от вида и концентрации других компонентов:

$$(G_M)_i = (G_M^\circ)_i + RT \ln p_i \quad (6.13)$$

а с учетом условия (6.12) имеем

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \quad (6.14)$$

где  $\mu_i$ ,  $\mu_i^\circ$  – химический потенциал  $i$ -го компонента при температуре  $T$  и стандартной 298 К соответственно;  $p_i$  – парциальное давление газа.

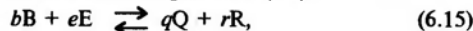
## 6.2. Константы равновесия

Самопроизвольный процесс согласно второму началу термодинамики сопровождается убылью свободной энергии системы и заканчивается установлением равновесного состояния; это состояние применительно к химической реакции характеризуется *химическим равновесием*. Напомним, что равновесное состояние – это такое термодинамическое состояние системы, при котором она не изменяется во времени. Вернемся к рис. 5.2. Равновесное состояние, когда  $\Delta G = 0$  или  $\Delta A = 0$ , система достигает не только в результате самопроизвольного процесса (область I), но и в результате несамопроизвольного процесса (область III); эти подходы на рисунке обозначены стрелками.

Устойчивое равновесное состояние характеризуется неизменностью состояния системы при сохранении внешних условий; подвижностью равновесия (самопроизвольным восстановлением равновесия после прекращения воздействия, вызывающего отклонение системы от положения равновесия); динамическим характером равновесия (сохранение его вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов); различием в достижении равновесного состояния (самопроизвольный и несамопроизвольный процессы); минимальным значением энергии Гиббса (или энергии Гельмгольца).

Химическое равновесие численно выражается *константами равновесия*, постоянными для данной температуры величинами.

Рассмотрим, каким образом перейти от условия равновесия, определяемого уравнениями (6.11), к численному определению равновесия при помощи констант. Для этой цели обратимся к уравнению обратимых химических реакций (3.4):



где  $b, e, q, r$  – стехиометрические коэффициенты.

Вспользуемся условием равновесия в изобарно-изотермических процессах для неизолированных систем, выраженным через химические потенциалы, т. е. условием (6.11), и трансформируем его применительно к химической реакции (6.15):

$$\sum_{i=1}^{i=k} \mu_i d\eta_i = q\mu_Q + r\mu_R - (b\mu_B + e\mu_E) = 0, \quad (6.16)$$

где  $\mu_Q, \mu_R, \mu_B, \mu_E$  – химические потенциалы продуктов реакции и исходных веществ.

На основании (6.14) для каждого химического потенциала, входящего в равенство (6.16), можно записать

$$\mu_Q = \mu_Q^\circ + RT \ln p_Q. \quad (6.17)$$

Подставив каждое из значений химического потенциала ( $\mu_R, \mu_B$  и  $\mu_E$ ) (6.17) в уравнение (6.16), получим

$$q(\mu_Q^\circ + RT \ln p_Q) + r(\mu_R^\circ + RT \ln p_R) - b(\mu_B^\circ + RT \ln p_B) - e(\mu_E^\circ + RT \ln p_E) = 0. \quad (6.18)$$

Химические потенциалы в стандартных условиях  $\mu_Q^\circ, \mu_R^\circ, \mu_B^\circ$  и  $\mu_E^\circ$ , а также стехиометрические коэффициенты являются постоянными величинами; после группировки постоянных величин получаем

$$(q\mu_Q^\circ + r\mu_R^\circ - b\mu_B^\circ - e\mu_E^\circ) + RT (q \ln p_Q + r \ln p_R - b \ln p_B - e \ln p_E) = 0, \quad (6.19)$$

или

$$\ln \frac{p_Q^q p_R^r}{p_B^b p_E^e} = -\frac{1}{RT} (q\mu_Q^\circ + r\mu_R^\circ - b\mu_B^\circ - e\mu_E^\circ). \quad (6.20)$$

Правая часть равенства (6.20) при данной температуре является постоянной величиной, обозначим ее через  $\ln K_p$ , тогда уравнение (6.20) упрощится и примет вид

$$\ln \frac{p_Q^q p_R^r}{p_B^b p_E^e} = \ln K_p. \quad (6.21)$$

Равенство логарифмов означает и равенство их чисел, т. е.

$$K_p = \frac{p_Q^q p_R^r}{p_B^b p_E^e}, \quad (6.22)$$

где  $K_p$  – константа химического равновесия;  $p_i$  – парциальные давления компонентов смеси.

Парциальным давлением  $p_i$   $i$ -го компонента называют давление, которое имел бы этот компонент при данной температуре, если бы он один занимал тот же объем, что и газовая смесь. Давление смеси газов  $p_{см}$  равно сумме парциальных давлений, составляющих эту смесь, т. е.

$$p_{см} = \sum_{i=1}^{i=k} p_i.$$

Перевод парциального давления в концентрацию для идеального газа осуществляется на основе уравнения Менделеева–Клапейрона  $p = nkT$  (где  $k$  – по-

стоянная Больцмана). Для парциального давления 1 Па при 20 °С концентрация, определяемая числом частиц в единице объема, равна

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293} = 2,47 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3} \text{ (частиц в 1 м}^3\text{)}.$$

Если количества реагирующих веществ выразить через равновесные концентрации, то константа равновесия будет выглядеть следующим образом:

$$K_c = c_Q^g c_R^r / c_B^b c_E^e. \quad (6.23)$$

Уравнения (6.22) и (6.23) выражают в различной форме закон действующих масс.

На основании равенств (6.22) и (6.23) дадим следующее определение константы равновесия:

*в условиях равновесия, когда  $\Delta G = 0$  или  $\Delta A = 0$ , при данной температуре отношение произведения равновесных концентраций (или парциальных давлений) продуктов реакции к произведению концентраций (или парциальных давлений) исходных веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, постоянно.*

Подчеркнем еще раз, что константы равновесия характеризуют обратимый равновесный процесс, изображенный в общем виде посредством условия (6.15). Для необратимых химических реакций, когда исходные вещества полностью превращаются в продукты реакции, т. е.  $p_B = 0$ ,  $p_E = 0$  или  $c_B = 0$ ,  $c_E = 0$ , понятие о константах равновесия теряет смысл. Следует, однако, иметь в виду, что подавляющее большинство химических реакций являются обратимыми.

Между константами  $K_p$  и  $K_c$  существует связь.

С учетом уравнения (2.9)  $pV = \Delta n RT$  парциальное давление  $p = (V/\Delta n)RT$ , а  $(V/\Delta n) = c$  – молярная концентрация, т. е.  $p = cRT$ . Подставив это выражение в формулу (6.22), получим

$$K_p = \frac{(c_Q RT)^g (c_R RT)^r}{(c_B RT)^b (c_E RT)^e} = (RT)^{g+r-b-e} \frac{c_Q^g c_R^r}{c_B^b c_E^e}. \quad (6.24)$$

Обозначим  $\Delta n = g + r - b - e$ , где  $\Delta n$  – изменение числа молей в результате химической реакции.

Дробь в правой части формулы (6.24) есть  $K_c$ , поэтому можно записать

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}. \quad (6.25)$$

Константа равновесия – величина, позволяющая количественно выразить химическое равновесие и условия, определяющие выход продуктов реакции.

Значения констант равновесия колеблются в широких пределах.

Так, константа равновесия  $K_p$  реакции  $\text{NH}_3(\text{г.}) + \text{HCl}(\text{г.}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{г.})$  при 298 К равна

$$K_p = p_{\text{NH}_4\text{Cl}} / (p_{\text{NH}_3} p_{\text{HCl}}) = 10^{26},$$

а реакции  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{р.}) = \text{H}^+(\text{р.}) + \text{HCO}_3^-(\text{р.})$  (р. – раствор) равна

$$K_c = \frac{[c_{\text{H}^+}] [c_{\text{HCO}_3^-}]}{[c_{\text{H}_2\text{CO}_3}]} = 4,3 \cdot 10^{-7}.$$

Равновесие первой реакции практически полностью сдвинуто в сторону образования хлорида аммония, который является устойчивым соединением. Малое значение константы равновесия второй реакции свидетельствует о том, что угольная кислота ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) диссоциирует лишь в ничтожном количестве, т. е. равновесие реакции сдвинуто влево.

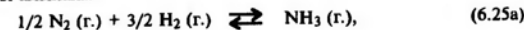
Константа равновесия реакции  $\text{H}_2(\text{г.}) + \text{I}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г.})$  при температуре 693 К равна

$$K_p = p_{\text{HI}}^2 / (p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}) = 50,25.$$

Это свидетельствует, о том что в условиях равновесия парциальное давление иодоводорода (напомним: парциальное давление определяет концентрацию газообразных веществ) в квадрате в 50,25 раза превышает произведение парциальных давлений кислорода и иода, следовательно, равновесие сдвинуто в сторону образования HI.

Числовые значения и выражения для констант равновесия зависят от формы записи уравнения реакции.

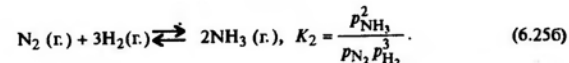
Например, реакция получения аммиака может быть записана в расчете на образование 1 моля аммиака:



тогда

$$K_1 = p_{\text{NH}_3} / (p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{3/2}),$$

а может быть записана применительно к расходу 1 моля азота либо 1 моля водорода:



Стехиометрические коэффициенты уравнения (6.25b) представляют собой удвоенное значение коэффициентов уравнения (6.25a).

Константа равновесия реакции (6.25b), идущей справа налево, равна

$$K_3 = \frac{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} = \frac{1}{K_2}.$$

Таким образом, константа равновесия обратной реакции есть величина, обратная константе равновесия прямой реакции.

Степень завершенности реакции в состоянии равновесия иногда выражают через долю прореагировавшего исходного вещества.

Например, для реакции (6.256), идущей справа налево, эту долю можно выразить степенью разложения аммиака на азот и водород, т. е. при помощи степени диссоциации ( $\alpha$ ) – отношения числа протиссоциировавших молекул аммиака к общему числу молекул аммиака.

В начале реакции было 2 моля аммиака. В процессе реакции прореагировало  $2\alpha$  моля аммиака, а  $2(1 - \alpha)$  молей аммиака осталось непрореагировавшими; при этом образовалось  $\alpha$  молей азота и  $3\alpha$  молей водорода. В результате реакции и в условиях равновесия число молей исходных веществ и продуктов реакции стало равно

$$2(1 - \alpha) + \alpha + 3\alpha = 2(1 + \alpha).$$

Если суммарное давление газа в системе равно  $p$ , то парциальное давление каждого компонента определяется его мольной долей, т. е.

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{2(1-\alpha)}{2(1+\alpha)} p, \quad p_{\text{H}_2} = \frac{3\alpha p}{2(1+\alpha)}, \quad p_{\text{N}_2} = \frac{\alpha p}{2(1+\alpha)}.$$

Представим константу равновесия, используя формулу (6.22), с учетом выражений для парциального давления каждого компонента посредством мольной доли, и получим

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} = \frac{\alpha p}{2(1+\alpha)} \frac{27\alpha^3 p^3}{8(1+\alpha)^3} \frac{(1+\alpha)^2}{(1-\alpha)^2 p^2},$$

или

$$\frac{27}{16} \frac{\alpha^4 p^2}{(1-\alpha^2)^2} = 1,5 \cdot 10^{-6}.$$

Константа равновесия обратной реакции (6.256) при 1 атм и 298 К равна  $1,5 \cdot 10^4$ .

После сокращения числовых коэффициентов и извлечения квадратного корня из обеих частей уравнения выразим в явном виде значение степени диссоциации:

$$\frac{\alpha^2 p}{1-\alpha^2} = 0,94 \cdot 10^{-3} \quad \text{и} \quad \alpha^2 = \frac{0,00094}{p + 0,00094}.$$

При  $p = 1$  атм величиной  $0,00094$  в знаменателе можно пренебречь, после чего не составляет труда определить степень диссоциации:  $\alpha = 0,0307$ .

Таким образом, в стандартных условиях степень диссоциации молекул аммиака незначительна и составляет  $0,0307$ , или  $3,07\%$ .

В дальнейшем (см. разд. 14.4) рассматривается условие равновесия при диссоциации электролитов, которое выражается посредством константы диссоциации.

Состояние равновесия, определяемое константами равновесия, характерно также для биохимических реакций. Для нативного и денатурированного белков, находящихся в растворе при бесконечном разбавлении и в стандартных условиях, наблюдается следующее равновесие: нативный белок  $\rightleftharpoons$  денатурированный белок; константа равновесия при этом равна

$$K_c = \frac{[\text{денатурированный белок}]}{[\text{нативный белок}]}.$$

Следует отметить, что константа равновесия, например, белка ингибитора трипсина соевых бобов с повышением температуры с  $30$  до  $65^\circ\text{C}$  увеличивалась с  $0,01$  до  $31,0$ , при этом содержание нативного белка снижалось с  $99$  до  $3\%$ .

### 6.3. Константы равновесия с учетом реальных условий Фугитивность и активность

Формулы (6.22) и (6.23) позволяют определить константы равновесия для гомогенных реакций применительно к идеальным газам и растворам. Реальные условия, однако, обычно далеки от идеальных, а система часто гетерогенна, т. е. исходные вещества и продукты реакции находятся в различных фазах.

Рассмотрим сначала константы равновесия гетерогенной химической реакции. Если какое-либо вещество, определяемое условием (6.15), например В, находится в твердой или жидкой фазе, то его парциальное давление будет величиной постоянной и неизменной в ходе всего процесса. Тогда вместо константы равновесия, определяемой формулой (6.22), можно написать

$$K'_p = K_p p_B^b = p_Q^q p_R^r / p_E^e. \quad (6.26)$$

Рассмотрим реакции восстановления оксида железа(II) и получения воды:  $\text{FeO (тв.)} + \text{CO (г.)} = \text{Fe (тв.)} + \text{CO}_2 \text{ (г.)}$  и  $\text{H}_2 \text{ (г.)} + 1/2 \text{ O}_2 \text{ (г.)} = \text{H}_2\text{O (ж.)}$ .

В первой реакции два вещества находятся в твердой фазе, и их парциальные давления остаются постоянными. Продукт второй реакции есть жидкость. В соответствии с уравнением (6.26) константы равновесия этих двух реакций равны

$$K'_p = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}, \quad K'_p = 1 / p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

Возможны случаи, когда только один реагент находится в газовой фазе, например:



Тогда на основании уравнения (6.26) будет справедливо выражение

$$K'_p = p_{\text{CO}_2}.$$

В этом случае равновесное давление одного из продуктов реакции есть величина постоянная при данной температуре и является константой равновесия. Равновесное давление  $p_{\text{CO}_2}$  называют *давлением диссоциации*, или *упругостью диссоциации*. Как и константа равновесия, давление диссоциации не зависит от присутствия конденсированной фазы, в нашем примере – от давления  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaO}$ .

Температуру, при которой давление диссоциации соответствует атмосферному, называют температурой разложения. Для карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  темпера-

тура разложения равна 880 °С, при этой температуре разложение CaCO<sub>3</sub> идет самопроизвольно и до конца.

Рассмотрим определение константы равновесия в реальных условиях, когда газы и растворы отличаются от идеальных.

Для реальных газов не представляется возможным найти аналитическую зависимость энтропии от парциального давления, а следовательно, и химического потенциала от давления, как это сделано в (6.14). По этой причине вместо давления вводят величину, именуемую *фугитивностью*, или *летучестью*  $f$ . Фугитивность имеет размерность давления и связана с давлением реального газа  $p$  следующим соотношением:

$$f = \gamma_f p, \quad (6.27)$$

где  $\gamma_f$  – безразмерный коэффициент фугитивности, зависящий от  $p$  и  $T$ .

*Фугитивность* – это такое давление реального газа, при котором газ ведет себя как идеальный. При  $f \rightarrow p$  свойства реальных газов приближаются к свойствам идеального газа, а коэффициент фугитивности стремится к единице:  $\gamma_f \rightarrow 1$ .

Отклонение реальных газов от идеальных учитывается путем введения поправок в уравнение состояния (1.1), которое для одного моля газа приобретает следующий вид:

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

где  $a/V^2$ ,  $b$  – поправки, учитывающие давление и объем реальных газов; коэффициенты  $a$  и  $b$  для разных газов имеют различные значения. (Числовые значения коэффициента фугитивности  $f$  и саму фугитивность определяют с учетом коэффициента  $\alpha$ .)

В реальной газовой смеси парциальная фугитивность  $i$ -го компонента по аналогии с (6.27) равна

$$f^i = \gamma_f^i p^i. \quad (6.28)$$

В отличие от (6.27)  $p^i$  есть парциальное давление  $i$ -го компонента в смеси газов.

Применение фугитивности вместо парциальных давлений и использование соотношений (6.27) и (6.28) практикуется при относительно высоких давлениях и низких температурах, когда наблюдается значительное отклонение реальных газов от идеальных. Незначительные отклонения, составляющие 5–10%, наблюдаются для давлений, не превышающих 50 МПа. При относительно низких давлениях, 0,5–1,0 МПа, парциальная фугитивность практически не отличается от парциального давления.

В зависимости от давления в газовой среде фугитивность изменяется: сначала она может быть меньше давления, а затем по мере увеличения давления сравнивается с ним и даже может превышать его. Подобную картину можно наблюдать в отношении фугитивности СО при 273 К:

$p$ , МПа .....	0,1013	10,13	20,26	40,52	101,3	121,6
$p$ , атм .....	1	100	200	400	1000	1200
$f_{CO}$ , МПа .....	0,1013	9,68	19,32	41,52	180,3	271,2

Одно из объяснений подобного явления сводится к следующему. При относительно небольших давлениях преобладает тенденция притяжения молекул реальных газов друг к другу, что и обуславливает снижение фугитивности. При росте давления молекулы реальных газов сближаются и превалирует отталкивание их друг от друга, что приводит к росту фугитивности.

В еще большей степени отличается фугитивность от давления, когда повышенное давление сочетается с низкой температурой. Так, для азота при 198 К (–75 °С) и  $p = 6000$  атм фугитивность равна  $f_{N_2} \approx 2 \cdot 10^6$ , т. е. становится несоизмеримо большей по сравнению с давлением.

Химический потенциал  $i$ -го компонента в газовой среде реального газа с учетом соотношений (6.14) и (6.27) будет выглядеть следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i + RT \ln \gamma_f^i, \quad (6.29)$$

где  $\mu_i^0$  – стандартный химический потенциал  $i$ -го компонента при  $p = 1,013 \cdot 10^5$  Па,  $T = 298,15$  К и  $\gamma_f = 1$ .

Еще одно определение фугитивности можно дать в соответствии с формулой (6.29), а именно:

*фугитивностью называется величина, которую необходимо подставить в выражение для химического потенциала идеального газа, чтобы получить значение химического потенциала реального газа.*

Из сопоставления формул (6.29) и (6.14) видно отличие реального газа от идеального; оно заключается в слагаемом  $RT \ln \gamma_f$ .

На основании данных по фугитивности при помощи уравнений (6.27) и (6.29) можно определить константу равновесия для реального газа. Представим, что вещества реакции (6.15) есть реальные газы. Проведем те же преобразования, которые ранее были проведены с помощью формул (6.16)–(6.21), с той лишь разницей, что вместо химического потенциала идеальных газов, определяемого по формуле (6.17), воспользуемся формулой (6.29) для определения химического потенциала реальных газов. Приведем выражение для константы равновесия через фугитивности:

$$K_f = f_Q^q f_R^r / f_B^b f_E^e, \quad (6.30)$$

где  $f_B$ ,  $f_E$ ,  $f_Q$  и  $f_R$  – фугитивности исходных веществ и продуктов реакции.

С учетом соотношения (6.27) связь между константами равновесия  $K_p$  и  $K_f$  осуществляется следующим образом:

$$K_f = K_p \frac{(\gamma_f)^q (\gamma_f)^r}{(\gamma_f)^b (\gamma_f)^e}. \quad (6.31)$$

Для перехода от идеальных растворов к реальным введено понятие *активности*, которое равно

$$a = \gamma_a c, \quad (6.32)$$

где  $\gamma_a$  – безразмерный коэффициент активности, зависящий от  $c$  и  $T$ , т. е.  $\gamma_a(c, T)$ ;  $c$  – концентрация реального раствора.

Активность – это такая концентрация, при использовании которой реальные растворы приобретают термодинамические свойства идеальных растворов. Активность имеет размерность концентрации.

В дальнейшем мы еще вернемся к понятию активности и способом определения коэффициента активности (см. разд. 11.5; 14.4).

По аналогии с (6.29) химический потенциал  $i$ -го компонента в растворе можно выразить следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_{a_i}, \quad (6.33)$$

где  $\mu_i^\circ$  – стандартный химический потенциал, когда активность  $i$ -го компонента равна единице, т. е.  $a_i = 1$ .

На основании формулы (6.33) можно дать еще одно определение активности. Активностью компонента в растворе называют величину, которую следует подставить в выражение для химического потенциала компонента в идеальном растворе, чтобы получить действительное выражение химического потенциала реального раствора.

Для химических реакций в растворах константу равновесия применительно к реакции (6.15) можно представить через активность в виде

$$K_a = a_Q^g a_R^r / a_B^b a_E^e. \quad (6.34)$$

Связь между константами равновесия, выраженными через концентрацию  $K_c$  и активность  $K_a$ , равна

$$K_a = K_c \frac{(\gamma_a)_Q^g (\gamma_a)_R^r}{(\gamma_a)_B^b (\gamma_a)_E^e}, \quad (6.35)$$

где  $(\gamma_a)_B$ ,  $(\gamma_a)_E$ ,  $(\gamma_a)_Q$  и  $(\gamma_a)_R$  – коэффициенты активности для исходных веществ и продуктов реакции.

Итак, константы равновесия химических реакций в идеальных системах (или близких к ним) могут быть выражены через  $K_p$  и  $K_c$  посредством формул (6.22) и (6.23). Для химических реакций в реальных системах (путем использования таких понятий, как фугитивность и активность и общего термодинамического подхода, характерного для идеальных систем) равновесие выражается через константы  $K_p$  и  $K_a$  [см. формулы (6.30) и (6.34)]. Иными словами, понятия фугитивности и активности позволяют использовать представления и математический аппарат химической термодинамики для определения химического равновесия и констант равновесия реальных систем. Следует учесть, что константа равновесия может быть выражена через концентрацию веществ (а следовательно, и через активность) в виде молярности, моляльности или мольной доли (см. разд. 11.1).

Несмотря на различия констант в различных типах химических реакций, суть у них одна: количественное определение условий равновесия в обратимых процессах.

#### 6.4. Изотерма химической реакции

Константы равновесия определяют условия равновесия, когда концентрации (парциальные давления) являются равновесными. Рассмотрим, например, реакцию  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ . Совсем не очевидно, в каком направлении пойдет эта реакция при  $T = 298,15 \text{ K}$ , когда парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции отличаются от равновесных.

Ответить на этот вопрос поможет уравнение изотермы химической реакции, или, сокращенно, *изотерма химической реакции*.

Обозначим в общем виде неравновесные парциальные давления реагирующих веществ в соответствии с химической реакцией, представленной соотношением (6.15):  $p'_B$ ,  $p'_E$ ,  $p'_Q$ ,  $p'_R$ .

Для изобарно-изотермического процесса в соответствии с (6.4) можно записать

$$dG = \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i dn_i, \quad \Delta G = \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i \Delta n_i. \quad (6.36)$$

Используя равенство (6.16) и преобразования, аналогичные (6.17)–(6.19), получим

$$\Delta G = (q\mu_Q^\circ + r\mu_R^\circ - b\mu_B^\circ - e\mu_E^\circ) + RT(q \ln p'_Q + r \ln p'_R - b \ln p'_B - e \ln p'_E). \quad (6.37)$$

Первое слагаемое правой части уравнения согласно (6.20) равно  $-RT \ln K_p$ , а второе слагаемое равно

$$q \ln p'_Q + r \ln p'_R - b \ln p'_B + e \ln p'_E - \ln \frac{(p'_Q)^q (p'_R)^r}{(p'_B)^b (p'_E)^e},$$

т. е.

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{(p'_Q)^q (p'_R)^r}{(p'_B)^b (p'_E)^e}.$$

Изменение энергии Гиббса, определяемое условием (6.36), в отсутствие равновесия равно

$$\Delta G = RT \left[ \ln \frac{(p'_Q)^q (p'_R)^r}{(p'_B)^b (p'_E)^e} - \ln K_p \right]. \quad (6.38)$$

По аналогии с (6.38) и с учетом выражения для константы равновесия  $K_c$  [см. формулу (6.23)] получим

$$\Delta A = RT \left[ \ln \frac{(c'_Q)^q (c'_R)^r}{(c'_B)^b (c'_E)^e} - \ln K_c \right]. \quad (6.39)$$

Уравнения (6.38) и (6.39) есть уравнения изотермы химической реакции, первое – для изобарно-изотермического процесса, второе – для изохорно-изотермического.

Проведем анализ этих уравнений. В начале химической реакции, когда

$$p'_B > p_B, p'_E > p_E, p'_Q < p_Q, p'_R < p_R$$

( $p$  – равновесные давления исходных веществ и продуктов реакции),

$$\ln K_p = \ln \frac{p_Q^a p_R^r}{p_B^b p_E^e} > \ln \frac{(p_Q)^a (p_R)^r}{(p_B)^b (p_E)^e}$$

В соответствии с (6.38)  $\Delta G < 0$ , т. е. реакция (6.15) пойдет самопроизвольно слева направо.

В условиях равновесия, когда  $p' = p$ ,

$$\ln K_p = \ln \frac{(p_Q)^a (p_R)^r}{(p_B)^b (p_E)^e}$$

т. е.  $\Delta G = 0$ , что подтверждает очевидный факт, а именно: в условиях равновесия отсутствует изменение энергии Гиббса.

Если парциальные давления продуктов реакции превышают равновесные значения, т. е.  $p'_Q > p_Q, p'_R > p_R$ , а  $p'_B < p_B, p'_E < p_E$ , получим

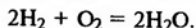
$$\ln K_p = \ln \frac{p_Q^a p_R^r}{p_B^b p_E^e}; \ln K_p < \ln \frac{(p_Q)^a (p_R)^r}{(p_B)^b (p_E)^e}$$

Следовательно,  $\Delta G > 0$  – реакция (6.15) должна идти самопроизвольно справа налево.

### 6.5. Химическая переменная и химическое средство

После рассмотрения условий равновесия, которые определяют при помощи констант равновесия и отклонения равновесия, характеризующихся изотермой химической реакции, обратимся к еще одной возможности выразить особенности протекания химической реакции. Речь идет о химической переменной и химическом средстве.

В любой химической реакции [см., например, реакцию (6.15)] происходит изменение состава системы, который определяется температурой, давлением или концентрацией компонентов. Глубину протекания химической реакции можно выразить с помощью одной переменной, что позволяет строже и проще количественно представить термодинамические параметры. Покажем это на примере реакции получения воды



Для этой реакции отношение изменения числа молей каждого компонента  $\Delta n_i$  к его стехиометрическому коэффициенту  $a_i$ , т. е.  $\Delta n(\text{H}_2)/a(\text{H}_2) = \Delta n(\text{O}_2)/a(\text{O}_2) = \Delta n(\text{H}_2\text{O})/a(\text{H}_2\text{O}) = -2/2 = -1/1 = 2/2 = \pm 1$  есть величина постоянная.

В общем виде можно записать

$$\pm \Delta n_i / a_i = \xi \text{ или } \pm \Delta n_i / a_i = \xi.$$

Знак “минус” – для исходных веществ, знак “плюс” – для продуктов реакции. Величина  $\xi$  есть химическая переменная.

Химическая переменная – отношение изменения числа молей компонента в химической реакции к его стехиометрическому коэффициенту, которое одинаково для всех компонентов и характеризует полноту реакции (иначе – число пробегов или координату реакции). Химическая переменная равна нулю в начале реакции и становится равной единице в том случае, когда все исходные вещества превратятся в продукты реакции.

Таким образом, в пределах одного пробега химическая переменная может принимать значения от 0 до 1.

Химическое средство характеризует отклонение системы от состояния химического равновесия. По аналогии с условием (6.11) химическое средство ( $M$ ) можно представить в виде

$$M = \left( \sum_{i=1}^{i=k} n_i \mu_i \right)_{\text{исх}} - \left( \sum_{i=1}^{i=k} n_i \mu_i \right)_{\text{прод}}$$

Индекс “исх” – для исходных веществ, “прод” – для продуктов реакции.

При  $M > 0$  неравновесное состояние характеризуется избытком исходных веществ, и для достижения равновесия реакция должна идти слева направо. Когда  $M < 0$ , реакция идет в противоположном направлении.

Химическое средство представляется в виде частной производной по химической переменной любого термодинамического потенциала, в частности энергии Гиббса, а именно

$$M = -(\partial G / \partial \xi)_{T, p}, M d\xi = -\partial G.$$

В этом выражении член  $M d\xi$  заменяет сумму многих параметров  $\sum \mu_i dn_i$ , используемую в традиционном (гиббсовском) описании процесса, см. разд. 6.1, формулы (6.8)–(6.11).

Химическое средство можно выразить в стандартных условиях. Для этого обратимся к уравнениям изотермы химической реакции (6.38) и (6.39). Для газов при давлении, равном атмосферному, когда  $p'_Q = p'_R = p'_B = p'_E = 1$  атм ( $1,013 \cdot 10^5$  Па) первое слагаемое правой части уравнения (6.38) равно нулю ( $\ln 1 = 0$ ), т. е.

$$M^\circ = -\Delta G^\circ = RT \ln K_p, \quad (6.40)$$

где  $M^\circ, \Delta G^\circ$  – стандартное химическое средство и изменение энергии Гиббса, когда  $T = 298,15$  К, а давление равно атмосферному.



В соответствии с условием (5.19) химическое средство в стандартных условиях равно максимальной работе изобарно-изотермического процесса:

$$M^\circ = W'_{\text{макс}} = -\Delta G^\circ.$$

По аналогии химическое средство для изохорно-изотермического процесса можно выразить через энергию Гельмгольца:

$$M^\circ = -\Delta A^\circ = RT \ln K_c. \quad (6.41)$$

Соответственно максимальная работа равна

$$M^\circ = W_{\text{макс}} = -\Delta A^\circ.$$

В формулах (6.40) и (6.41)  $M^\circ$  есть химическое средство в стандартных условиях, характеризующее способность веществ вступать в химическую реакцию.

Используя понятие о химическом средстве и соотношения (6.40) и (6.41), можно уравнения изотермы химической реакции (6.38) и (6.39) представить в следующем виде:

$$\Delta G = RT \ln \frac{(p_b)^a (p_k)^r}{(p_b)^b (p_e)^e} + \Delta G^\circ (-M^\circ), \quad (6.42)$$

$$\Delta A = RT \ln \frac{(c_b)^a (c_k)^r}{(c_b)^b (c_e)^e} + \Delta A^\circ (-M^\circ). \quad (6.43)$$

**Пример.** По уравнению (6.42) определим направление реакции получения иодоводорода, с рассмотрения которой мы начали изложение этого раздела. Возможна ли самопроизвольная реакция, когда  $T = 298,15 \text{ K}$ , а  $p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2} = 0,1 \text{ атм}$ ,  $p_{\text{HI}} = 10 \text{ атм}$ ? Значение  $\Delta G^\circ = 1296 \text{ Дж/моль}$ . По формуле (6.42) проведем расчет:

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_{\text{HI}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{I}_2}^{1/2}} + \Delta G^\circ = 8,314 \cdot 298,15 \ln \frac{10}{0,1} + 1296 = 12711 \text{ Дж/моль} = 12,7 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом,  $\Delta G > 0$  [или, в соответствии с (6.40),  $M < 0$ ], т. е. в этих условиях самопроизвольно реакция пойдет справа налево, т. е. будет наблюдаться разложение HI.

При условии  $p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2} = 1 \text{ атм}$ ;  $p_{\text{HI}} = 0,1 \text{ атм}$ ;  $\Delta G = 8,314 \cdot 298,15 \ln \frac{0,1}{1} + 1296 = -5705 + 1296 = -4409 \text{ Дж/моль} = -4,4 \text{ кДж/моль}$ , т. е.  $\Delta G < 0$  ( $M > 0$ ), т. е. самопроизвольная реакция пойдет слева направо.

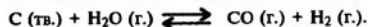
Согласно (5.13) и (5.19),  $-\Delta A^\circ = W'_{\text{макс}}$  и  $-\Delta G^\circ = W'_{\text{макс}}$ ; тогда при помощи уравнений (6.22), (6.43) и (6.23), (6.42) можно рассчитать максимальную полезную работу, получаемую при различном составе реакционной смеси.

Используя формулы (6.40) и (6.41), можно по величине химического средства определить константы равновесия, а именно

$$K_p = e^{-\Delta G^\circ/RT}, \quad K_c = e^{-\Delta A^\circ/RT}.$$

Рассмотрим в качестве примера условия равновесия и расчеты констант равновесия в зависимости от температуры с учетом значения химического средства.

Воспользуемся уравнением (6.38) изотермы химической реакции и определим, будет ли уголь взаимодействовать с газообразной водой:



Приведем значения энергии Гиббса для этой реакции при различных температурах:

Температура, К	298	700	980	1705
" °С	25	427	707	1432
$\Delta G$ , кДж/моль	91,3	37,5	0	-97,1

При росте температуры от 298 до 700 К энергия Гиббса снижается, но остается положительной, что согласно уравнению (6.38) свидетельствует о невозможности протекания реакции слева направо. При 980 К достигается равновесие, а при 1705 К оно сдвигается слева направо до тех пор, пока не установится новое равновесие.

По уравнению (6.40) рассчитаем константу равновесия при 1705 К. Согласно формуле (6.26), когда одно из реагирующих веществ находится в твердой фазе, а другие – в газовой, константа равновесия равна

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

При 1705 К получим

$$\lg(K_p^{1705}) = -\frac{\Delta G}{2,3RT} = -\frac{(-97,1) \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1705} \approx 3; \quad K_p^{1705} = 1000.$$

( $K_p^{1705} = 1000$  означает, что равновесие при 1705 К наступает тогда, когда произведение парциальных давлений CO и H<sub>2</sub> в 1000 раз превышает парциальное давление паров воды, т. е.

$$p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} = 1000 p_{\text{H}_2\text{O}}$$

Подсчитаем константу равновесия реакции получения газообразной воды из кислорода и водорода, если химическое средство равно  $\Delta G^\circ = -23,56 \text{ кДж/моль}$  ( $M^\circ = 23,56 \text{ кДж/моль}$ ). В соответствии с формулой (6.40)  $K_p = \exp(-23,56/8,314 \cdot 298,15) \approx 40$ , т. е. равновесие реакции получения воды смещено вправо – в сторону получения воды (напомним, что константа равновесия не определяет скорость химической реакции).

## 6.6. Уравнения изобары и изохоры химических реакций

Константы равновесия есть величины постоянные при данной температуре. При изменении температуры константа равновесия изменяется, и довольно существенно. Одновременно с изменением константы равновесия в соответствии с уравнением (6.40) изменяется химическое средство  $\Delta G^\circ$  ( $M^\circ$ ).

В качестве примера проследим изменение константы равновесия и химического средства реакции  $2\text{SO}_3 \text{ (г.)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 \text{ (г.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)}$  в зависимости от температуры:

T, К	298	500	700	900	1100	1400
$K_p$	2,82 · 10 <sup>-25</sup>	2,51 · 10 <sup>-11</sup>	1,82 · 10 <sup>-5</sup>	2,48 · 10 <sup>-2</sup>	1,89	132
$\Delta G^\circ$ (на 2 моль SO <sub>3</sub> ), кДж	140,0	101,5	63,6	27,7	-5,9	-57,0

Константа равновесия с повышением температуры от 298 до 1400 К увеличивается на 27 порядков (в  $10^{27}$  раз). В то же время химическое сродство изменяется не столь существенно, поскольку значение  $K_p$  в формуле (6.40) стоит под знаком логарифма. Существенно изменение знака  $\Delta G^\circ$  с положительного на отрицательный. Это обстоятельство означает изменение направления рассматриваемой химической реакции: сначала, когда  $\Delta G^\circ > 0$  и знак "минус" в формуле (6.40) сохраняется, реакция идет слева направо, а затем (при  $\Delta G^\circ < 0$ ) – справа налево.

Изменения константы равновесия и направления химической реакции в зависимости от температуры количественно характеризуют уравнения изобары и изохоры химических реакций.

Выведем уравнение изобары химической реакции; обратимся к уравнению (6.38) и перепишем его в виде

$$\frac{\Delta G}{T} = \left[ R \ln \frac{(p_C)^c (p_K)^k}{(p_B)^b (p_E)^e} - R \ln K_p \right] \quad (6.44)$$

Продифференцируем это уравнение по  $T$  и перепишем его:

$$\left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p = \left[ R \ln \frac{(p_C)^c (p_K)^k}{(p_B)^b (p_E)^e} - R \ln K_p \right] - RT \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \quad (6.45)$$

Выражение в квадратных скобках, согласно (6.44), есть  $\Delta G/T$ , тогда вместо (6.45) получим

$$\left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta G}{T} - RT \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p \quad (6.46)$$

Представим уравнение Гиббса–Гельмгольца (5.26) в виде

$$\left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta G}{T} - \frac{\Delta H}{T} \quad (6.47)$$

Из уравнения (6.46) вычтем уравнение (6.47) и получим

$$0 = \frac{\Delta H}{T} - RT \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p$$

Уравнение изобары химической реакции в дифференциальной форме, т. е. при постоянном давлении и соблюдении условия (2.8), выглядит следующим образом:

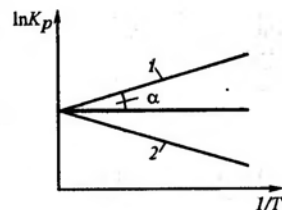
$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (6.48)$$

По аналогии с уравнением изобары уравнение изохоры в дифференциальном виде можно представить как

$$\left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (6.49)$$

Уравнение (6.49) показывает изменение константы равнове-

Рис. 6.1. Зависимость  $\ln K_p$  от обратной температуры  $1/T$  для экзотермического (1) и эндотермического (2) процессов



сия в зависимости от температуры в изохорных процессах, когда выполняется условие (2.6).

При помощи уравнений изобары и изохоры можно не только определить изменение констант равновесия и самого равновесия в зависимости от температуры, но и найти тепловой эффект химической реакции. Для этого необходимо уравнение изобары (6.48) выразить в интегральной форме; разделив переменные, получим

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (6.50)$$

Интегрирование проведем для двух случаев. Первый – когда  $\Delta H = \text{const}$ ; тогда после интегрирования имеем

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B, \quad (6.51)$$

где  $B$  – постоянная интегрирования.

Интерпретируем уравнение (6.51) с помощью рис. 6.1. Для экзотермического процесса, когда  $\Delta H < 0$ , зависимость  $\ln K_p - 1/T$  аппроксимируется прямой 1, а для эндотермического ( $\Delta H > 0$ ) – прямой 2. Тангенс угла наклона этих прямых равен  $\text{tg} \alpha = \Delta H/R$ ,  $\Delta H = R \text{tg} \alpha$ , что открывает возможность по углу наклона прямой 1 определить численно тепловой эффект химической реакции.

Во втором случае, когда  $\Delta H \neq \text{const}$ , интегрирование уравнения (6.50) дает следующие результаты:

$$\ln K_p = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + \frac{\Pi}{R}, \quad (6.52)$$

где  $\Pi$  – постоянная интегрирования.

Согласно уравнению (6.52) возникает необходимость определения зависимости  $\Delta H = f(T)$ .

Для этой цели воспользуемся уравнением Кирхгофа (3.21), после интегрирования которого получим

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta a_0}{R} \ln T + \frac{\Delta a_1}{2R} T + \frac{\Delta a_2}{6R} T^2 + B_1. \quad (6.53)$$

(Для нахождения  $B_1$  необходимо знать  $K_p$  при любой фиксированной температуре.)

Кроме того, следует определить зависимость  $C_p$  от  $T$  для всех веществ, участвующих в реакции в заданном интервале температур, и значение  $\Delta H$  при од-

ной фиксированной температуре. Из сказанного следует, что воспользоваться уравнением изобары для практических расчетов в виде (6.52) довольно сложно.

Подобно (6.51) можно провести интегрирование уравнения изохоры (6.49) и получить его выражение в интегральном виде для двух случаев, когда  $\Delta U = \text{const}$ ,  $\Delta U^* = \text{const}$ :

$$\ln K_c = -\frac{\Delta U}{RT} + B, \quad \ln K_c = \frac{1}{R} \left( \frac{\Delta U}{T^2} + \frac{B}{T} \right). \quad (6.54)$$

При помощи уравнения (6.51) нетрудно определить изменение теплового эффекта реакции при изменении температуры, если известны константы равновесия для двух различных температурных условий ( $K_{p,1}$  при  $T_1$  и  $K_{p,2}$  при  $T_2$ ):

$$\ln K_{p,1} = -\frac{\Delta H_1}{RT_1} + B, \quad \ln K_{p,2} = -\frac{\Delta H_2}{RT_2} + B.$$

Из одного уравнения вычитаем другое (обозначим  $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$ ) и, переходя к десятичным логарифмам, получаем

$$\lg \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} - \frac{\Delta H}{2,3R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad \Delta H = \frac{2,3R \lg(K_{p,1}/K_{p,2})(T_1 T_2)}{T_1 - T_2}. \quad (6.55)$$

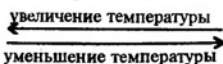
Воспользуемся формулой (6.55) и в качестве примера определим изменение теплового эффекта реакции  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2$ , если для  $T_1 = 900 \text{ K}$   $K_{p,1} = 1,452$ , а для  $T_2 = 1025 \text{ K}$   $K_{p,2} = 1,283$ . Подставим эти значения в формулу (6.55) и получим

$$\Delta H = \frac{2,3 \cdot 8,314 \lg 1,285 / 1,442 (900 \cdot 1025)}{(900 - 1025)} = -13,309 \text{ кДж/моль}.$$

При повышении температуры с 900 до 1025 K выделится дополнительно 13,309 кДж/моль теплоты.

## 6.7. Смещение равновесия – принцип Ле Шателье–Брауна

Уравнения изобары и изохоры позволяют определить смещение химического равновесия в зависимости от температуры. Если прямая реакция идет с выделением теплоты ( $\Delta U < 0$  или  $\Delta H < 0$ ), то согласно (6.48) и (6.49) рост температуры для экзотермической реакции приведет к уменьшению константы равновесия  $K_c$  или  $K_p$ . Подобное уменьшение констант равновесия в соответствии с формулой (6.22) или (6.23) приведет к снижению концентрации (парциального давления) продуктов реакции и увеличению концентрации (парциального давления) исходных веществ, что означает смещение равновесия в сторону исходных веществ, т. е. влево. В общем случае смещение равновесия в зависимости от изменения температуры, когда  $\Delta U < 0$  или  $\Delta H < 0$ , можно представить в следующем виде:



Покажем на примере экзотермической реакции получения аммиака  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ,  $\Delta H$  смещение равновесия при увеличении температуры. С

повышением температуры константа равновесия, равная  $K_p = p_{\text{NH}_3}^2 / p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3$  при  $\Delta H < 0$  в соответствии с уравнением (6.22) будет уменьшаться, что означает снижение парциального давления  $p_{\text{NH}_3}$  и увеличение парциальных давлений  $p_{\text{N}_2}$  и  $p_{\text{H}_2}$ . Подобное изменение парциальных давлений по сравнению с первоначальными (до повышения температуры) значениями означает смещение равновесия влево, которое в уравнении реакции обозначено верхней жирной стрелкой.

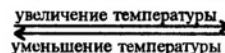
Иными словами, на повышение температуры сама система отреагировала снижением количества выделяемой теплоты, ослабляя тем самым действие внешних факторов, к числу которых относится температура. В этом находит практическое воплощение принцип смещения равновесия Ле Шателье–Брауна.

Принцип формулируется следующим образом:

*если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, подействовать измене, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений, которое ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении.*

В нашем примере изменение равновесия произошло в системе за счет температуры, действующей извне на систему, а ослабление этого воздействия привело к смещению равновесия в сторону эндотермического процесса, способствующего снижению температуры.

Для эндотермических реакций с увеличением температуры, согласно формулам (6.22) и (6.23), константа равновесия  $K_p$  или  $K_c$  увеличивается, и равновесие будет смещаться в сторону образования продуктов реакции:



Для реакции  $\text{CO}(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) + \Delta H$ ,  $\Delta H^\circ = 42,9 \text{ кДж}$ , т. е.  $\Delta H > 0$ , и равновесие сместится слева направо (верхняя стрелка).

Влияние температуры на смещение равновесия можно иллюстрировать при помощи рис. 6.1. Величина  $d \ln K_p / dT$  отрицательна для экзотермической реакции и положительна для эндотермической. Отрицательное значение (прямая 1) означает, что  $\ln K_p$  и сама константа равновесия уменьшаются при увеличении температуры. Поэтому равновесие сдвигается от продуктов реакции [уменьшение числителя в формулах (6.48) и (6.49)] к исходным веществам (увеличение знаменателя в этих формулах). Противоположная ситуация наблюдается для эндотермических реакций.

Итак, повышение температуры экзотермических реакций способствует уменьшению количества исходных веществ, а рост температуры эндотермических реакций приводит к обогащению продуктами реакции по сравнению с равновесным состоянием до изменения температуры.

Помимо изменения температуры смещение равновесия достигается изменением концентрации или парциального давления (для реакций в газовой среде).

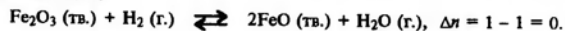
Для реакции  $bB + eE \rightleftharpoons qQ + rR$  при увеличении концентрации исходных

веществ  $c_B$  и (или)  $c_E$  знаменатель формулы (6.22) увеличивается. При постоянной константе равновесия  $K_c$  для данной температуры увеличение знаменателя повлечет за собой увеличение числителя, т. е. равновесие сместится в сторону продуктов реакции Q и R; смещение произойдет слева направо по направлению 1. Рост продуктов реакции сместит равновесие влево, стрелка 2.

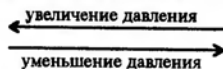
Таким образом, согласно принципу Ле Шателье–Брауна увеличение концентрации приводит к смещению равновесия в сторону увеличения расхода тех компонентов (или компонента), концентрация которых увеличивается.

Смещение равновесия при изменении давления для реакции, когда вещества находятся в газообразном состоянии, зависит от изменения числа молей в процессе реакции  $\Delta n = n_2 - n_1$ , где  $n_1$ ,  $n_2$  – соответственно числа молей исходных веществ и продуктов реакции.

Когда число молей исходных веществ равно числу молей продуктов реакции, т. е.  $\Delta n = 0$ , смещения равновесия при увеличении или уменьшении давления не произойдет. В этом случае согласно формуле (6.25)  $K_p = K_c$ . Помимо рассмотренной выше, к реакциям подобного типа относится реакция восстановления оксида железа(III):

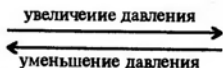


Когда  $\Delta n < 0$ , равновесие смещается следующим образом:

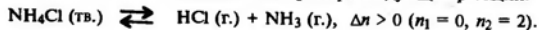


Для реакции получения аммиака  $\Delta n < 0$  ( $n_1 = 4$ , а  $n_2 = 2$ ) равновесие будет смещаться в сторону меньшего парциального давления газообразного вещества, т. е. в сторону прямой реакции.

Когда  $\Delta n > 0$ , равновесие смещается следующим образом:



Рассмотрим смещение равновесия на примере следующей реакции:



Рост давления обуславливает смещение равновесия в сторону меньшего числа молей – в сторону обратной реакции.

Таким образом, согласно принципу Ле Шателье–Брауна при увеличении давления равновесие будет смещаться в сторону меньшего количества (парциального давления) вещества, ослабляя тем самым воздействие извне.

Фундаментальные представления химической термодинамики применимы для характеристики фазового равновесия и фазовых переходов.

**Фазовое равновесие** означает одновременное существование термодинамически равновесных фаз в гетерогенной системе, например жидкости со своим насыщенным паром (система жидкость – газ), воды и льда при температуре плавления (система жидкость – твердое тело), двух несмешивающихся жидкостей (система жидкость – жидкость). Фазовое равновесие в зависимости от состава и параметров системы определяется правилом фаз Гиббса.

Переход по крайней мере одного компонента системы из одной фазы в другую при изменении одного или нескольких параметров системы называют **фазовым переходом**. Как и в отношении химических реакций (см. разд. 6.1), фактором интенсивности фазового перехода является химический потенциал.

“Сфера деятельности” термодинамики в фазовых процессах ограничена. Термодинамика определяет лишь условия фазового равновесия и возможность фазового перехода, а не его скорость – однако последняя может быть решающим фактором. Так, химический потенциал графита ниже, чем алмаза, но самопроизвольный переход алмаза в графит происходит крайне медленно, практически незаметно. В газах и в жидкостях фазовые переходы осуществляются значительно быстрее.

## 7.1. Правило фаз Гиббса

Напомним приведенные ранее (см. разд. 1.2) формулировки фазы и компонентов, ее составляющих. Систему или часть системы, однородную по физическому состоянию и химическому составу, называют **фазой** (см. стр. 15), а **компонент** представляет собой химически однородное вещество, которое может быть выделено и способно существовать самостоятельно.

Рассмотрим условия фазового равновесия и фазового перехода. Различают шесть видов фазовых переходов, которые схематически представлены на рис. 7.1.

Фактором интенсивности любого физико-химического процесса, в том числе и фазового, является химический потенциал (см. разд. 6.1). На рис. 7.2 представлена схема перехода компонента  $i$  из фазы  $\alpha$  в фазу  $\beta$ . Возможность фазового перехода определяется химическим потенциалом. В соответствии с (6.11)

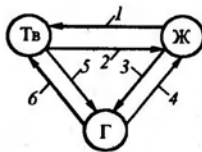


Рис. 7.1. Фазовые переходы:

1 – затвердевание; 2 – плавление; 3 – испарение; 4 – конденсация; 5 – сублимация; 6 – десублимация (Тв, Ж, Г – соответственно твердая, жидкая и газообразная фазы)

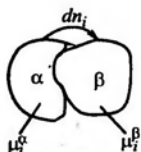


Рис. 7.2. Схема фазового перехода

самопроизвольный переход компонента  $i$  из фазы  $\alpha$  в фазу  $\beta$  произойдет при условии

$$\mu_i^\beta dn_i - \mu_i^\alpha dn_i < 0, \quad (7.1)$$

$$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta. \quad (7.2)$$

Условие (7.2) определяет возможность самопроизвольного перехода компонента из фазы  $\alpha$  в фазу  $\beta$ , но оно не определяет время подобного перехода и условия его осуществления. Ранее в разд. 4.1 и 6.1 было показано выполнение этого условия применительно к самопроизвольному круговороту атмосферной влаги.

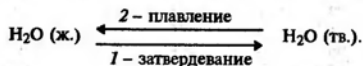
Фазовое равновесие характеризуется равенством химического потенциала  $i$ -го компонента в обеих фазах, т. е.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta. \quad (7.3)$$

Если, например, жидкость находится в равновесии со своим паром, то химический потенциал будет одним и тем же для пара и жидкости, что и означает выполнение условия (7.3). При повышении температуры химический потенциал компонента в газовой среде снижается и становится ниже его химического потенциала в жидкой среде. Тогда в соответствии с условием (7.2) часть жидкости будет самопроизвольно испаряться до тех пор, пока не произойдет выравнивание химических потенциалов сопряженных фаз.

Возможность фазового перехода определяется знаком и значением энергии Гиббса, которая, в свою очередь, в соответствии с формулой (5.8) зависит от соотношения между энтальпийным и энтропийным факторами.

Оценим возможность самопроизвольного фазового перехода воды, который в соответствии с нумерацией рис. 7.1 можно представить схемой



В интервале температур 268–278 К (от  $-5$  до  $+5$  °С)  $\Delta H$ ,  $T\Delta S$  и  $\Delta G$  изменяются следующим образом:

Температура, К	268	273	278
$\Delta H$ , кДж/моль	-6,008	-6,008	-6,008
$T\Delta S$ , кДж/моль	-5,895	-6,008	-6,118
$\Delta G$ , кДж/моль	< 0	= 0	> 0
Процесс	Затвердевание	Равновесие	Плавление

Условием равновесия фаз в гетерогенной многокомпонентной системе является равенство химических потенциалов любого компонента во всех фазах, тогда вместо равенства (7.3) следует записать

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots, \quad (7.4)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – фазы гетерогенной системы.

Условие фазового равновесия, определяемое равенствами (7.3) и (7.4), не отражает действия внешних параметров на процесс фазового перехода. К числу наиболее распространенных внешних параметров, которые влияют на фазовое равновесие и возможность фазового перехода, относятся температура и давление.

Фазовое равновесие, например, между плавающими кристаллами в жидком бензоле и окружающей их жидкостью наступает при  $5,6$  °С и атмосферном давлении.

Влияние внешних параметров на фазовое равновесие и фазовые переходы определяется правилом фаз Гиббса. Для характеристики фазового состояния системы введено понятие о числе степеней свободы. Число степеней свободы равновесной термодинамической системы (напомним: равновесное состояние характеризуется отсутствием изменений энергии Гиббса или энергии Гельмгольца  $\Delta G = 0$  или  $\Delta A = 0$ ) – это число параметров (например, температура, давление, концентрация для многокомпонентной системы), которые можно произвольно менять без изменения числа и вида фаз.

Для выражения состава двухкомпонентной системы достаточно знать долю одного компонента в системе, а содержание второго компонента будет вполне определенным. Для системы, в состав которой входят два и более компонентов, можно ограничиться содержанием  $(K - 1)$  компонентов. Если, например, в стакане чай содержится три компонента (вода, чай, сахар), а сахара содержится 0,7%, чая 0,3%, то естественно, что остальное приходится на воду, т. е. достаточно знать содержание двух компонентов – на один меньше состава системы. При распределении этих компонентов в  $\Phi$  фазах потребуется  $\Phi(K - 1)$  данных для описания состава системы. Когда состав системы изменяется в зависимости от внешних параметров (например, температуры, давления), число которых составляет  $n$ , общее число данных о составе системы равно  $\Phi(K - 1) + n$ .

Не все компоненты  $\Phi(K - 1) + n$ , определяющие состав системы, независимы друг от друга. Число степеней свободы  $C$  равно общему числу данных о составе системы за вычетом числа связей между ними  $K(\Phi - 1)$ :

$$C = \Phi(K - 1) + n - K(\Phi - 1) \quad (7.5)$$

или

$$C = K - \Phi + n. \quad (7.6)$$

В пределах Земли все системы находятся в одинаковых условиях, и воздействие гравитационного, магнитного, электрического и других полей можно не учитывать. К числу внешних параметров, учитываемых для конденсированных систем (жидкость, твердое тело), относятся температура,  $n = 1$ , а для неконденсированных систем (газ) – еще и давление, т.е.  $n = 2$ . Таким образом, уравнение (7.6) принимает вид

$$C = K - \Phi + 1, \quad (7.7) \quad \boxed{C = K - \Phi + 2.} \quad (7.8)$$

Уравнения (7.6) – (7.8) выражают *правило фаз Гиббса*, которое формулируется следующим образом:

*число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую влияют  $n$  внешних факторов (или на которую из внешних факторов влияют температура либо температура и давление) равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс  $n$  (единица или два).*

Правило фаз Гиббса распространяется на системы с ограниченным числом фаз и компонентов; различают одно-, двух- и трехфазные ( $\Phi = 1, 2, 3$ ), одно-, двух- и трехкомпонентные системы ( $K = 1, 2, 3$ ). Число степеней свободы определяет варианты системы. Системы могут быть моно-, ди- и тривариантными. Если  $C = 0$ , то такие системы называют *инвариантными*.

Фазовое состояние системы в зависимости от внешних условий и состава системы определяется при помощи *диаграмм состояния*, или *фазовых диаграмм*. Рассмотрим диаграмму состояния воды (однокомпонентная система), на которую из числа внешних факторов действуют температура и давление. Останемся сначала на области, где вода находится в одной из фаз, – речь идет об областях, ограниченных кривыми АОВ, ВОД или АОД (рис. 7.3, а). В соответствии с правилом фаз Гиббса (7.8)  $C = 1 - 1 + 2 = 2$ , т.е. система дивариантна. Следовательно, в пределах границ обозначенных областей можно изменять и температуру, и давление, не изменяя вида и числа фаз. Причем такие изменения могут быть одновременными и независимыми друг от друга.

Кривые ОВ, ОД и ОА характеризуют равновесное состояние двухфазной системы: ОВ – равновесие твердой и жидкой фаз, т.е. между процессами затвердевания 1 и плавления 2 (см. рис. 7.1); ОД – равновесие жидкой и газовой фаз, т.е. между процессами испарения 3 и конденсации 4; ОА – равновесие твердой и газовой фаз, т.е. между процессами сублимации (воз-

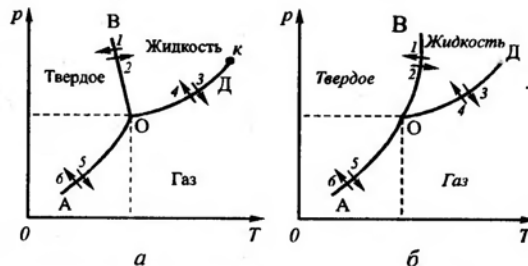


Рис. 7.3. Диаграмма состояния воды (а) и диоксида углерода (б) (без соблюдения масштаба, нумерация фазовых переходов соответствует рис. 7.1)

гонки) 5 и десублимации 6. Двухфазные системы согласно формуле (7.8) имеют одну степень свободы  $C = 1$ , т.е. системы моновариантны. Не изменяя числа и вида фаз, можно в известных пределах произвольно менять или температуру, или давление, но не одновременно оба параметра. Причем с изменением одного из этих параметров (он становится фиксированным), например температуры, другой параметр (давление) тоже изменяется, но в соответствии с изменением первого таким образом, чтобы соотношение этих параметров определялось положением линий ОА, ОВ или ОД.

В общем случае для однокомпонентной системы, когда в равновесии находятся две фазы, а число степеней свободы равно единице ( $C = 1$ ), можно изменить давление при определенной температуре (или температуру при определенном давлении), т.е. две фазы будут находиться в равновесии только при одном фиксированном параметре.

На рис. 7.3, б приведена диаграмма состояния диоксида углерода, когда твердая, жидкая и газообразная (паровая) фазы являются термодинамически устойчивой формой вещества; при этом две или даже три фазы находятся в равновесии друг с другом. Как и в отношении воды, области, ограниченные кривыми АОВ, ВОД и АОД, характеризуют нахождение диоксида углерода в какой-либо одной фазе. Линии ОВ, ОД и ОА отражают состояние двухфазной системы. Существенное отличие диаграммы состояния диоксида углерода от диаграммы состояния воды заключается в наклоне линии ОВ, определяющей процессы затвердевания и плавления. Наклон линии ОВ на рис. 7.3, б вправо от вертикальной линии типичен для веществ, которые расширяются при плавлении.

Из рис. 7.3, а следует, что с ростом давления температура плавления льда снижается – линия ОВ наклонена влево. Подобное явление объясняется большей плотностью воды по сравнению с плотностью льда. Согласно принципу Ле Шателье-Брауна (см. разд. 6.7), равновесие вода – лед при росте давления смещается в сторону воды, имеющей большую плотность и меньший удельный объем. Если при повышении давления понизить температуру, то равновесие сместится в сторону образования льда.



Снижение плотности воды при затвердевании – аномальное явление. У подавляющего большинства веществ плотность твердой фазы больше, чем жидкой, а с ростом давления равновесие смещается в сторону образования твердой фазы в противоположном направлении по сравнению с водой – сопоставим положение линии ОВ на рис. 7.3, а и 7.3, б.

Точка О называется тройной; трехфазная система становится инвариантной, т. е. число степеней свободы в соответствии с формулой (7.8) равно нулю. Существует только единственное сочетание температуры и давления, при котором все три фазы воды находятся в равновесии, – температура равна 273,16 К (0,01 °С), а давление составляет 610,48 Па (4,579 мм рт. ст.). Для диоксида углерода соответственно 216,6 К (-56,6 °С) и  $5,18 \cdot 10^5$  Па (5,11 атм). Любое изменение температуры или давления приведет к изменению числа фаз, и система из трехфазной превратится в двух- или даже в однофазную.

Кривая ОД, характеризующая переход жидкость–пар, обрывается в критической точке  $\kappa$ . Критическая точка отражает состояние равновесной системы, в которой все термодинамические свойства тождественны; а сама система становится условно инвариантной ( $C_{уд} = 1 - 3 + 2 = 0$ ). Точка  $\kappa$  для воды соответствует координатам  $T = 645,35$  К и  $p = 221,206 \cdot 10^5$  Па.

## 7.2. Тепловые эффекты фазовых переходов

Переход компонента из одной фазы в другую сопровождается выделением или поглощением теплоты, которую можно определить количественно на основе фундаментального уравнения (5.16) термодинамики.

Энергия Гиббса в соответствии с уравнением (5.16) для фаз  $\alpha$  и  $\beta$  (рис. 7.2), когда  $\delta W' = 0$ , равна

$$dG^\alpha = V^\alpha dp - S^\alpha dT, \quad (7.9) \quad dG^\beta = V^\beta dp - S^\beta dT. \quad (7.10)$$

Индексы  $\alpha$  и  $\beta$  отражают принадлежность параметров к соответствующей фазе. В равновесных условиях между фазами  $\alpha$  и  $\beta$  изменение энергии Гиббса отсутствует, т. е.

$$dG = dG^\beta - dG^\alpha = 0, \quad dG^\alpha = dG^\beta. \quad (7.11)$$

Приравняв правые части уравнений (7.9) и (7.10), получим

$$\frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha} = \frac{dp}{dT} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{dp}{dT}. \quad (7.12)$$

Для равновесного обратимого процесса согласно (4.6) и (2.8) запишем

$$S^\beta - S^\alpha = \Delta S = \Delta H_{пер}/T,$$

а уравнение (7.12) примет вид

$$\frac{\Delta H_{пер}}{T \Delta V} = \frac{dp}{dT}, \quad (7.13)$$

где  $\Delta H_{пер}$  – теплота фазового перехода.

Тепловой эффект, сопровождающий фазовый переход, определяется следующим образом:

$$\Delta H_{пер} = T \frac{dp}{dT} \Delta V, \quad (7.14)$$

где  $\Delta V$  – изменение объема в результате фазового перехода;  $dp/dT$  – изменение давления в зависимости от температуры при сохранении равновесия между двумя фазами.

Уравнение (7.14), названное по имени его авторов *уравнением Клапейрона-Клаузиуса*, связывает тепловой эффект процесса с изменением давления насыщенного пара, температурой и изменением объема в процессе фазового перехода.

Для процессов испарения 3 (см. рис. 7.1) и сублимации 5 уравнение (7.14) можно представить следующим образом:

$$\Delta H_{исп} = T \frac{dp}{dT} (V_{п} - V_{ж}), \quad (7.15) \quad \Delta H_{суб} = T \frac{dp}{dT} (V_{п} - V_{тв}), \quad (7.16)$$

где  $\Delta H_{исп}$ ,  $\Delta H_{суб}$  – теплоты испарения и сублимации;  $V_{п}$ ,  $V_{ж}$ ,  $V_{тв}$  – молярные объемы пара, жидкости и твердого тела соответственно.

В процессе испарения и сублимации наблюдается значительное изменение удельного объема  $\Delta V$  и существенное изменение величины  $dp/dT$ . При плавлении, напротив, изменение  $\Delta V$  невелико, и величина  $dp/dT$  незначительна.

**Пример 1.** Проведем расчет по уравнению (7.14) температуры плавления фенола  $T_{пл}$ . Плотность твердого фенола  $\rho_{тв}$  при атмосферном давлении составляет  $1,072 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, а жидкого  $\rho_{ж} = 1,056 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, теплота плавления  $\Delta H_{пл} = 1,045 \cdot 10^5$  Дж/кг; температура замерзания 314,2 К. Определим  $dp/dT$  и температуру плавления при  $p = 5,065 \cdot 10^7$  Па:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{пл}}{T \Delta V}; \quad \Delta V = \frac{1}{\rho_{ж}} - \frac{1}{\rho_{тв}} = \frac{1}{1,056 \cdot 10^3} - \frac{1}{1,072 \cdot 10^3} = 0,015 \cdot 10^{-3},$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1,045 \cdot 10^5}{314,2 \cdot 0,015 \cdot 10^{-3}} = 2,215 \cdot 10^7 \text{ Па/К}, \quad \frac{dT}{dp} = 4,525 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}$$

Прирост температуры плавления при повышении давления на 1 атм ( $1,013 \cdot 10^5$  Па) составляет  $4,525 \cdot 10^{-8}$  град/Па. При увеличении давления до  $5,065 \cdot 10^7$  Па температура плавления  $\Delta T = (dT/dp) \Delta p = 4,525 \cdot 10^{-8} \cdot 5,065 \cdot 10^7 = 2,29$  К, т. е. составит  $T_{пл} = 314,2 + 2,29 = 316,49$  К.

**Пример 2.** Скольжение коньков по льду обусловлено образованием в плоскости скольжения воды, которая выполняет роль жидкой смазки. Ранее считали, что образование воды происходит за счет плавления льда под давлением острого конька. Однако термодинамические расчеты по уравнению (7.14) не подтверждают этого. Действительно, удельный объем воды (ж) и льда (тв) равны соответственно  $V_{ж}^{уд} = 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг и  $V_{тв}^{уд} = 1,091 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг; теплота плавления  $\Delta H_{пл} = 332,4$  кДж/кг:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{пл}}{T(V_{ж}^{уд} - V_{тв}^{уд})} = \frac{332,4 \cdot 10^3}{273(1,0 - 1,091)10^{-3}} = -1,34 \cdot 10^7 \text{ Па/К}.$$

Это значение показывает, что для понижения температуры таяния льда на один градус Кельвина необходимо увеличить давление на  $1,34 \cdot 10^7$  Па, т. е. примерно на 134 атм, что нереально, поскольку такое давление лед не выдерживает – трескается. Таяние льда происходит в основном в результате трения и превращения работы в теплоту при скольжении конька по льду, а не за счет повышения давления на лед.

Уравнение (7.15) для процесса испарения можно представить в интегральном виде. Мольный объем пара значительно превосходит мольный объем жидкости,  $V_{\text{п}} \gg V_{\text{ж}}$ , т. е. величиной  $V_{\text{ж}}$  можно пренебречь; а используя уравнение состояния  $pV = RT$  ( $V_{\text{п}} = V$ ) вместо уравнения (7.15), получим

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}, \quad d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} dT. \quad (7.17)$$

Проведем интегрирование уравнения (7.17) в пределах от  $T_1$  до  $T_2$  и соответственно от  $p_1$  до  $p_2$  при условии, что в области невысоких давлений пара  $\Delta H_{\text{исп}} \approx \text{const}$ ; в результате интегрирования получим

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}, \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (7.18)$$

При помощи уравнения (7.18) можно графически определить значения теплоты испарения, если известны давления  $p_1$  и  $p_2$  и соответствующие им температуры испарения  $T_1$  и  $T_2$ . Для этого необходимо отложить на оси абсцисс значения обратной температуры, а на оси ординат –  $\ln p$  (рис. 7.4), зависимость  $\ln p$  от  $1/T$  будет линейной, а тангенс угла наклона этой прямой равен  $\text{tg} \alpha = \Delta H_{\text{исп}}/R$ , т. е.  $\Delta H_{\text{исп}} = R \text{tg} \alpha$ . Расчетные значения  $\Delta H_{\text{исп}}$  получаются с достаточной для практики точностью, не уступающей точности непосредственного измерения. Возможно использование уравнения (7.18) для обратного расчета, когда по значению  $\Delta H_{\text{исп}}$  определяют изменение давления при изменении температуры в процессе испарения.

Теплоту фазовых переходов можно определить и по величине стандартной энтальпии образования, в зависимости от фазового состояния продуктов реакции.

Лучше всего это показать на примере теплоты образования воды из газообразных кислорода и водорода, которая составляет для водяного пара  $\Delta H^\circ(\text{г.}) = -241,82$  кДж/моль; для воды в жидком состоянии  $\Delta H^\circ(\text{ж.}) = -285,83$  кДж/моль; для льда  $\Delta H^\circ(\text{тв.}) = -291,82$  кДж/моль. Теплота конденсации воды равна  $\Delta H^\circ_{\text{кон}} = \Delta H^\circ(\text{ж.}) - \Delta H^\circ(\text{г.}) = -285,83 - (-241,82) = -44,01$  кДж/моль, а теплота превращения воды в лед  $\Delta H^\circ_{\text{затв}} = \Delta H^\circ(\text{тв.}) - \Delta H^\circ(\text{ж.}) = -291,82 - (-285,83) = -5,99$  кДж/моль.

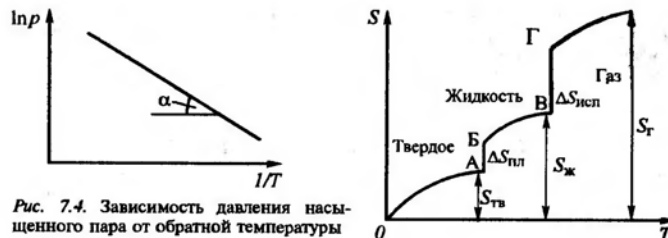


Рис. 7.4. Зависимость давления насыщенного пара от обратной температуры

Рис. 7.5. Изменение энтропии при фазовых переходах в зависимости от температуры ( $\Delta S_{\text{пл}}$ ,  $\Delta S_{\text{исп}}$  – изотермическое повышение энтропии при плавлении и испарении)

Как видно, тепловой эффект фазовых переходов значительно меньше теплоты образования веществ (см. табл. 3.1 и 3.2).

В результате фазовых переходов происходит изменение энтропии. Такие изменения в зависимости от температуры иллюстрирует рис. 7.5. Как уже отмечалось в разд. 5.5, энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю. С ростом температуры атомы (ионы) начинают флуктуировать\* относительно равновесного положения, число возможных способов их размещения растет, и энтропия увеличивается ( $\Delta S > 0$ ). При достижении температуры плавления (точка А на рис. 7.5) кристаллическая решетка разрушается скачкообразно (отрезок АБ), увеличивается термодинамическая вероятность системы  $W$ , а в соответствии с формулой (4.1) энтропия при переходе от твердого в жидкое состояние растет. Более значительный скачок энтропии имеет место при переходе из жидкого состояния в газообразное (отрезок ВГ), когда ближний порядок расположения частиц друг относительно друга нарушается и движение частиц становится хаотичным.

Оценим скачок энтропии на примере фазовых переходов воды:  $\text{H}_2\text{O}(\text{тв.}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \xrightarrow{\Delta S_{\text{исп}}^\circ} \text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ , когда известны стандартные абсолютные значения энтропии  $S_{\text{тв}}^\circ = 39,4$ ;  $S_{\text{ж}}^\circ = 69,9$ ;  $S_{\text{г}}^\circ = 188,7$  Дж/(моль · К).

Тогда имеем

$$\Delta S_{\text{пл}}^\circ = S_{\text{ж}}^\circ - S_{\text{тв}}^\circ = 69,9 - 39,4 = 30,5 \text{ Дж/(моль · К)},$$

$$\Delta S_{\text{исп}}^\circ = S_{\text{г}}^\circ - S_{\text{ж}}^\circ = 188,7 - 69,9 = 118,8 \text{ Дж/(моль · К)}.$$

В соответствии с рис. 7.5 для воды  $S_{\text{тв}}^\circ < S_{\text{ж}}^\circ < S_{\text{г}}^\circ$ , а  $\Delta S_{\text{исп}}^\circ > \Delta S_{\text{пл}}^\circ$ .

\* Флуктуацией называют случайные отклонения какой-либо величины от ее среднего значения.

По известной энтальпии фазового перехода можно рассчитать изменение энтропии в соответствии с формулой (7.13). Вычислим изменение энтропии в процессе парообразования 1 моля этилхлорида при 12,3 °С, когда теплота испарения  $\Delta H_{\text{исп}}$  равна 374,6 кДж/кг.

$$\Delta S_{\text{исп}} = S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}^{\text{г}} - S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}^{\text{ж}} = \Delta H_{\text{исп}} / T_{\text{кип}}.$$

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{374,6 \cdot 64,5}{12,3 + 273,15} = 85,10 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\text{молекулярная масса } M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = 64,5.$$

В заключение отметим, что мы рассматривали лишь фазовые переходы I рода. При фазовых переходах I рода свойства веществ, выражаемые [через химический потенциал в соответствии с (6.2), (6.8)–(6.10)] первыми производными одной из характеристических функций, изменяются скачком при непрерывном изменении соответствующих параметров: температуры, давления, объема и энтропии. При этом выделяется или поглощается теплота перехода  $\Delta H_{\text{пер}}$  в соответствии с уравнением (7.14).

Кроме них, однако, существуют фазовые переходы II рода. Они не сопровождаются выделением или поглощением теплоты; для них уравнение (7.14) теряет смысл. Эти переходы характеризуют изменения в системе, которые не определяются объемом и запасом энергии. В этом случае первые производные одной из характеристических функций непрерывны, а вторые производные (например, теплоемкость) изменяются скачком. К фазовым переходам II рода относятся переходы парамагнетика в ферромагнетик, диэлектрика в сегнетоэлектрик, а также процессы возникновения сверхтекучести, сверхпроводимости и др.

В настоящее время насчитывается около 400 твердых минералов, для которых наблюдаются фазовые переходы II рода: рутил, анатаз, алмаз и особенно кварц, который имеет семь модификаций, причем наряду с фазовыми переходами I рода наблюдаются фазовые переходы II рода. Так, при 573 °С и переходе модификаций кварца  $\beta \rightleftharpoons \alpha$  теплоемкость и коэффициент линейного расширения изменяются скачкообразно (I род), но при этом поглощается теплота 10,9 кДж/моль (II род).

## Глава 8

### ОСНОВЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Классическая термодинамика как наука о взаимном превращении работы и энергии изучает равновесные процессы. Напомним, что система, находящаяся в термодинамическом равновесии, испытывает со стороны внешней среды непрерывные бесконечно малые воздействия, в результате которых система проходит ряд последовательных равновесных состояний,

совершая при этом максимально возможную работу. Равновесные процессы являются обратимыми (см. разд. 1.3). Между тем реальный мир полон эволюционных неравновесных и необратимых процессов, рассмотрение которых выходит за рамки классической термодинамики и является прерогативой *неравновесной термодинамики*. Создание основ неравновесной термодинамики связано с именем выдающихся ученых, лауреатов Нобелевской премии Онсагера и Пригожина.

*Методы неравновесной термодинамики позволяют распространить положения термодинамики на процессы, происходящие в реальных системах.* Возможности этих методов дополняются статистической термодинамикой, позволяющей рассчитывать термодинамические функции состояния на основе данных о свойствах молекул, которые получены с помощью спектроскопических и других методов (см. гл. 9).

#### 8.1. Неравновесная термодинамика как развитие классической равновесной

*Неравновесная термодинамика (термодинамика необратимых процессов)* изучает общие закономерности систем, в которых протекают термодинамически необратимые процессы. К числу неравновесных процессов относятся передача теплоты, диффузия, химические реакции, перенос электрического тока и многие другие.

Ранее (см. разд. 1.3) подчеркивались существенные ограничения, которые обуславливают протекание равновесных и обратимых процессов, составляющих предмет классической термодинамики. Напомним основные из них: система испытывает со стороны среды бесконечно малые воздействия, в результате которых она проходит ряд последовательных равновесных состояний, при этом совершается максимально возможная полезная работа. Однако в реальных системах эти условия выполняются не строго. Отсюда понятно, что равновесная классическая термодинамика, ограниченная жесткими рамками приближений, не в состоянии описать все многообразие реальных процессов.

Продолжительное время считалось, что классическая термодинамика является окончательно завершенной наукой. Но в настоящее время ясно, что она представляет собой необходимый фундамент для разработки более общей термодинамики неравновесных процессов.

Разработка положений и закономерностей неравновесной термодинамики имеет большой научный и практический интерес.

Основное отличие неравновесной термодинамики от равновесной заключается в следующем: во-первых, термодинамические параметры системы изменяются во времени; во-вторых, эти параметры имеют разные значения в различных точках системы, т. е. зависят от координат.

Различают *линейную* и *нелинейную неравновесную термодинамику*. Линейная неравновесная термодинамика справедлива при незначительных отклонениях реального процесса от равновесного, а нелинейная – при более существенных.

Неравновесная термодинамика зиждется на постулатах, которые не могут быть строго обоснованы в рамках макроскопических представлений и не претендуют на столь широкое обобщение, как начала классической термодинамики.

К числу постулатов неравновесной термодинамики относится *соотношение Онсагера*, устанавливающее линейную связь между потоком и термодинамической силой.

Рассмотрим предпосылки, существо и значение этого постулата и уясним понятие о потоке и о термодинамической силе. Для этого подчеркнем особенности изменения экстенсивного параметра (например, массы) в зависимости от изменения интенсивных (температуры, давления, концентрации). Обратимся к примерам. Если в сосуде с газом в каком-либо месте повысить температуру (интенсивный параметр), то в этом месте снизится плотность газа и часть его устремится из остального объема системы в то место, где плотность его меньше. При снижении температуры и соответственно увеличении плотности воздуха будет наблюдаться обратный процесс – перемещение газа из места локального повышения плотности в остальной объем системы. Подобный процесс в газовой среде будет иметь место и при локальном изменении давления, а в жидкой среде – при изменении концентрации растворенного вещества.

Во всех рассматриваемых примерах происходит выравнивание интенсивного параметра (температуры, давления, концентрации) за счет изменения экстенсивного (массы).

Таким образом, возникает неравновесное состояние системы, вызванное потоком экстенсивной величины. Причем скорость переноса экстенсивной величины не является бесконечно малой величиной – в этом заключается существенное отличие неравновесного процесса от равновесного.

Следует обратить внимание на понятие “поток” экстенсивной величины, который характеризует неравновесную систему и протекание неравновесного процесса во времени.

К типичным примерам неравновесных процессов следует отнести рассмотренный ранее поток газа за счет градиента плотности, а также поток жидкости, вызванный гидростатическим давлением; поток тепла (теплообмен) под действием градиента температур; поток заряженных частиц в электрическом и магнитном полях и т. д. Заметим, что в классической термодинамике понятие “поток” вообще не рассматривается.

Мощность потока экстенсивной величины определяется градиентом интенсивного параметра.

Напомним, что градиент  $\text{grad}$  является векторной величиной, характеризующей интенсивность изменения какого-либо параметра и его направление. Направление вектора (градиента) совпадает с направлением максимальной интенсивности этого изменения.

В неравновесной термодинамике градиент интенсивного параметра получил название *термодинамической силы*  $X$ , или просто *силы*. В общем виде изменение интенсивной величины ИВ в зависимости от координаты (расстояния между точками системы) или какого-либо другого параметра  $\Pi$  можно представить следующим образом:

$$X = \text{grad} \text{ИВ} = d\text{ИВ}/d\Pi \approx \Delta \text{ИВ}/\Delta \Pi.$$

Подобный процесс, когда интенсивная величина вызывает направленный в противоположную сторону поток экстенсивной величины, называют *перекрестным (обратным)*.

Итак, термодинамическая сила как градиент интенсивной величины вызывает поток экстенсивной величины. Для всех необратимых процессов согласно представлениям линейной неравновесной термодинамики поток энергии и массы определяется линейными функциями термодинамических сил или градиентов соответствующих потенциалов, например давления, температуры, концентрации и т. д.

В связи с тем что потоки неоднородны и зависят друг от друга (например, поток массы вызывает поток энергии), величина потока, вызванная каждой из сил, равна

$$I_1 = L_1 X_1; \quad I_2 = L_2 X_2,$$

где  $L_1, L_2$  – коэффициенты, названные феноменологическими, или кинетическими.

В общем виде между  $i$ -м потоком  $I_i$  и силой, которая вызывает этот поток –  $X_j$ , существует связь:

$$I_i = \sum_{j=1}^{j=k} L_{ij} X_j, \quad (8.1)$$

где  $L_{ij}$  – феноменологический коэффициент, характеризующий  $i$ -поток и  $j$ -силу.

Феноменологические коэффициенты не зависят от потоков сил, являются функциями параметров состояния и могут быть вычислены с использованием статистических методов в рамках молекулярно-кинетической теории или определены экспериментально.

Условие (8.1) справедливо при небольших отклонениях от термодинамического равновесия; оно означает линейную связь между потоком  $I$  и термодинамической силой  $X$  (отсюда и термин *линейная неравновесная термодинамика*).

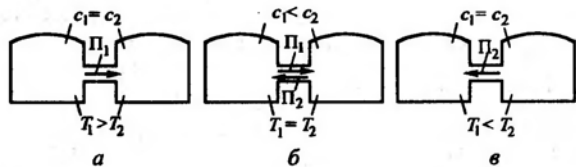


Рис. 8.1. Схема возникновения градиента концентрации (а, б) и градиента температур (в, б) ( $\Pi$  – поток)

Рассмотрим ситуацию, когда поток массы жидкого раствора определяется различием двух термодинамических сил  $X_1$  и  $X_2$ . Вследствие разности температур  $T_1 > T_2$  (рис. 8.1,а) в растворе возникает диффузионный поток массы растворенного вещества  $\Pi_1$  за счет градиента концентрации:

$$\frac{c_2 - c_1}{T_2 - T_1} \left( \frac{\Delta c}{\Delta T}; \frac{dc}{dT} \right).$$

В результате  $T_1 = T_2$ , а  $c_2 > c_1$  (рис. 8.1,б). Изменение концентрации растворенного вещества в системе, имеющей первоначально одну и ту же температуру, в свою очередь вызывает обратный (перекрестный) поток массы ( $\Pi_2$ ) за счет градиента температуры  $T_2 > T_1$  (рис. 8.1,в)

$$\frac{T_2 - T_1}{c_2 - c_1} \left( \frac{\Delta T}{\Delta c}; \frac{dT}{dc} \right).$$

Для двух возникающих (рис. 8.1,б) прямого и обратного (перекрестного) потоков с учетом условия (8.1) можно записать

$$I_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad (8.2) \quad I_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \quad (8.3)$$

Оба потока появляются одновременно в одной и той же системе, взаимодействуя друг с другом.

Это взаимное влияние необратимых процессов учитывают феноменологические коэффициенты  $L_{12}$  и  $L_{21}$ .

Согласно *принципу (постулату) Онсагера*, если один поток испытывает воздействие другого, последний тоже подвергается влиянию первого, причем сохраняются постоянными значения феноменологических коэффициентов, т. е.

$$L_{12} = L_{21}. \quad (8.4)$$

Принцип Онсагера справедлив в общем виде и когда данный поток вызывается любым числом обобщенных сил:

$$I_i = \sum_{i=1}^{i=k} L_{ik} X_i \quad (i = 1, 2, \dots, k), \quad (8.5)$$

а условие (8.4) примет вид

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (8.6)$$

Выражения (8.5) и (8.6) формулируются следующим образом: если поток  $I_i$  соответствует необратимому  $i$ -му процессу и вы-

зван термодинамической силой  $X_k$ , то поток  $I_k$  вызывается силой  $X_i$  с тем же феноменологическим коэффициентом.

Постулат Онсагера, называемый также *принципом симметрии феноменологических коэффициентов*  $L_{ik}$  и  $L_{ki}$ , или *соотношением взаимности*, выведен на основе статистической теории. Вывод базируется на особенностях молекулярной динамики системы, которые непосредственно не вытекают из начал термодинамики: В то же время это соотношение касается лишь макроскопических явлений, не требующих рассмотрения молекулярной модели. Подобная двойственность соотношения взаимности (8.6) придает ему характер универсальности, позволяющей связать макросостояние системы с особенностями ее микросостояний.

Итак, основное положение линейной неравновесной термодинамики – это установление связи между различными процессами, в результате – по характеристике одного из них можно предсказать характеристики другого. Всегда возникает перекрестный процесс, обратный первоначальному.

Для пояснения этого еще раз обратимся к рис. 8.1.

Разность температур вызывает передачу теплоты путем теплопроводности, которая служит причиной переноса массы  $\Pi_1$ , что в свою очередь вызывает изменение концентрации растворенного вещества. Возникшая разность концентраций (рис. 8.1,б) приводит к обратному (перекрестному) процессу переноса массы  $\Pi_2$  и к изменению температуры (рис. 8.1, в).

Если в какой-то промежуток времени разность температур  $\Delta T$  поддерживать постоянной, то поток из одного сосуда в другой будет наблюдаться до тех пор, пока не установится постоянное во времени – стационарное – состояние. Это состояние отличается от равновесного, поскольку есть разность температур и связанный с ней тепловой поток. *Стационарным называют такое состояние открытой системы, когда существует постоянный перепад одного или нескольких параметров системы.* Равновесное состояние становится частным случаем стационарного состояния.

По отношению к химическим реакциям закономерности неравномерной термодинамики дают удовлетворительные результаты для состояний, близких к равновесным. Причем роль химической силы выполняет химический потенциал (см. разд. 6.1), когда система находится в состоянии равновесия.

Если химический процесс далек от равновесия, линейная зависимость между потоками и силами нарушается, и положения линейной неравновесной термодинамики не могут привести к точным результатам. В этих случаях необходимо обратиться к положениям *нелинейной неравновесной термодинамики*. Она позволяет распространить положения термодинамики на

далекие от равновесия, но способные к самоорганизации, реальные системы, в том числе на биологические объекты.

После уяснения особенностей неравновесного процесса обратимся к рассмотрению понятия о неравновесной системе. Согласно постулату Пригожина – одному из постулатов неравновесной термодинамики, особенности неравновесной системы заключаются в следующем: *в любой неравновесной системе существуют локальные участки, находящиеся в равновесном состоянии*. В классической термодинамике равновесие относится ко всей системе, а в неравновесной – к ее отдельным частям.

Подобный подход означает, что термодинамические функции состояния зависят от координат системы и времени процесса. Напомним: классическая термодинамика игнорирует подобную зависимость. Важно подчеркнуть, что продолжительность внешнего воздействия  $\tau_B$  значительно превышает время установления равновесия в отдельных частях системы  $\tau_C$ , т. е.  $\tau_B \gg \tau_C$ .

Жизнедеятельность организмов и процессы в растительном мире обусловлены обменом с окружающей средой, что сопровождается переходом от беспорядка к порядку в результате приема пищи, поглощения кислорода и за счет воды. В то же время в живых организмах и растениях, как и в любой системе, существуют внутренние процессы, сопровождающиеся переходом от порядка к беспорядку.

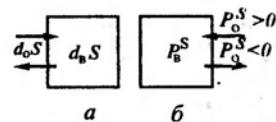
Эти процессы, которые отражает постулат Пригожина, можно выразить при помощи термодинамических функций состояния, к числу которых относится энтропия. Изменение энтропии за время  $dt$  для открытых систем, обменивающихся с окружающей средой энергией и массой, представляют в виде

$$dS = d_oS + d_B S, \quad (8.7)$$

где  $d_oS$ ,  $d_B S$  – изменения энтропии, вызванные взаимодействием системы с окружающей средой и внутренними процессами.

Поясним условие (8.7) при помощи рис. 8.2. Первое слагаемое правой части равенства (8.7)  $d_oS$  отражает внешнее изменение энтропии в результате взаимодействия системы с окружающей средой путем поступления вещества и энергии (теплоты) в систему, а также обратного процесса перехода вещества и энергии из системы в окружающую среду. Это слагаемое называется *поток энтропии*. Второе слагаемое  $d_B S$  характеризует “внутреннее” изменение энтропии в результате необратимых процессов внутри самой системы – его называют *приращением энтропии*.

Рис. 8.2. Поток  $dS$  (а) и производство  $P^S$  (б) энтропии в неравновесной системе за счет воздействия окружающей среды ( $d_oS$ ,  $P_o^S$ ) и внутренних процессов ( $d_B S$ ,  $P_B^S$ ) ( $P_o^S$  – неэнтропия)



В равновесном процессе согласно второму началу термодинамики (см. разд. 4.1) в рамках классической термодинамики для изолированных систем поток энтропии отсутствует, т. е.

$$d_oS = 0. \quad (8.8)$$

Тогда изменение энтропии определяется лишь ее приращением:

$$dS = d_B S \geq 0. \quad (8.9)$$

Знак равенства относится к равновесному процессу, а знак “больше” – к самопроизвольному. Из условия (8.9) следует, что внутренний вклад в изменение энтропии больше или равен нулю, т. е. не может быть отрицательным.

Основным параметром неравновесной термодинамики является изменение энтропии во времени (подчеркнем еще раз: в классической термодинамике временной фактор не учитывается), именуемое *производством энтропии*  $P^S$ . Производство энтропии – центральное понятие неравновесной термодинамики; в соответствии с равенством (8.7) оно равно ( $P_i^S = dS_i/dt$ )

$$P^S = P_o^S + P_B^S, \quad \frac{dS}{dt} = \frac{d_oS}{dt} + \frac{d_B S}{dt}. \quad (8.10)$$

Слагаемые правой части равенства (8.10) есть *скорость потока энтропии* ( $P_o^S = d_oS/dt$ ) и *скорость приращения энтропии* под действием внутренних процессов ( $P_B^S = d_B S/dt$ ).

Для равновесных процессов в изолированных системах

$$P^S = P_B^S = 0. \quad (8.11)$$

При описании неравновесных процессов в открытых системах производство энтропии выполняет ту же роль, что и энтропия в равновесных процессах в изолированных системах.

Производство энтропии в открытых системах под воздействием окружающей среды может быть и положительным ( $P_o^S > 0$ ) – приток энтропии, и отрицательным ( $P_o^S < 0$ ) – отток



энтропии. В последнем случае система способна поглощать отрицательную энтропию — этот процесс характеризуют *негэнтропией*. Процесс идет от беспорядка к порядку (а не наоборот!), т. е. в диаметрально противоположном направлении по отношению к самопроизвольному процессу в изолированных системах.

Без потока негэнтропии в системе не могут происходить какие-либо процессы, кроме стремления ее к установлению термодинамического равновесия. Рассмотрим некоторые проявления негэнтропии.

Жизнь на Земле возникла, существует и развивается под действием негэнтропии солнечного излучения — Солнце теряет высококачественную энергию и снижает степень неравновесности системы Солнце — Земля — Космос. За счет негэнтропии энтропия на Земле растет, что обуславливает существование на ней жизни.

Обратимся к житейским будням. При нагревании воды в кастрюле (открытая система) рождаются вихри упорядоченного движения воды. Если подобрать сосуд с плоским дном, толщину слоя воды и скорость ее нагрева, то можно наблюдать устойчивую струю, т. е. локальный рост негэнтропии, который возникает как бы сам собой. Однако для роста негэнтропии должны быть созданы предварительные условия (дно сосуда, слой воды, скорость нагрева), чтобы накопить определенный запас негэнтропии.

Сосредоточение — уменьшение степени рассеяния веществ — в принципе возможно, но требует огромных затрат негэнтропии. Если килограмм сахараного песка рассыпать на площадке 20 × 20 см, то значительную часть его собрать довольно легко. Для сбора этого же количества сахара, рассеянного по футбольному полю, потребуется неизмеримо больше энергии — затраты негэнтропии во втором случае очень велики.

Масштабы расхода негэнтропии можно показать и на примере системы телевизор—глаз. Если на экране телевизора будут 600 строчек, а в каждой строке 150 точек, которые глаз воспринимает черными или белыми десять раз в секунду, то объем ежесекундной информации, воспринимаемой глазом, составит 600 × 150 × 10 = 9 · 10<sup>5</sup> бит. Установлен предел эффективности информационной службы, согласно которому для получения одного бита по уравнению Больцмана (4.1) требуется по крайней мере  $k \ln N$  единиц негэнтропии. С учетом огромного числа бит (ежесекундно 9 · 10<sup>5</sup>) расход негэнтропии будет колоссальным. Не удивительно поэтому стремление к поиску более эффективной записи информации. Большие возможности в этом плане представляет вычислительная техника.

Для поддержания стационарного (постоянного во времени) состояния системы отток энтропии (негэнтропии) должен компенсироваться приращением энтропии за счет внутренних процессов, т. е.

$$d_0 S = -d_p S. \quad (8.12)$$

В условиях локального равновесия, согласно Пригожину, производство энтропии в результате необратимых процессов представляется следующим образом:

$$P^S = \frac{d_p S}{dt} = \sum_{i=1}^{i=k} I_i X_i. \quad (8.13)$$

Значение  $I_i$  определяется по формуле (8.5).

Для систем, к которым применимы линейные соотношения (8.13), а также (8.5) и (8.6), Пригожин вывел теорему о минимуме производства энтропии в системе. Эта теорема формулируется следующим образом: *при выполнении соотношений Онсагера производство энтропии в неравновесной системе при заданных внешних ограничениях уменьшается во времени и по достижении системой стационарного состояния достигает минимума*. Условие минимума производства энтропии отражает инерцию неравновесной системы и ее устойчивость в стационарном состоянии. Математическая интерпретация этой теоремы выглядит следующим образом:

$$\frac{d(dP^S)}{dX_i} = 0, \quad \text{или} \quad \frac{d(d_p S/dt)}{dX_i} = 0. \quad (8.14)$$

Согласно теореме Пригожина производство энтропии является термодинамической функцией неравновесного состояния, подобно термодинамическим функциям состояния равновесной системы, рассматриваемой в классической термодинамике.

Для открытых систем при бесконечно малых изменениях параметров системы производство энтропии как термодинамической функции состояния характеризуется выражением

$$dP^S \leq 0. \quad (8.15)$$

Знак равенства относится к равновесному, а знак “меньше” — к самопроизвольному процессу.

Для открытых систем вместо условий, перечисленных в табл. 4.1, можно представить ход различных процессов следующим образом:

Процесс .....	Самопроизвольный	Равновесный
Изменение производства энтропии . . . . .	$dP^S < 0$	$dP^S = 0$

Производство энтропии в различных процессах изменяется подобно изменениям энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в классической термодинамике (см. рис. 5.2).

Условие минимума производства энтропии отражает инерционность неравновесной системы в процессе перехода системы в стационарное состояние.

В заключение следует отметить, что постулаты о линейном соответствии между потоками и термодинамической силой (соотношение взаимности Онсагера) и о локальном равновесии и минимуме производства энтропии Пригожина являются менее общими по сравнению с началами классической термодинамики, так как они имеют не абсолютный (с учетом статистического подхода), а приближенный характер. Подобно подходу, применяемому в классической термодинамике, они относятся к макросостоянию системы без конкретизации молекулярной структуры вещества.

## 8.2. Элементы статистической термодинамики.

### Сумма по состояниям

Неравновесная термодинамика позволяет определить направление процессов в реально существующих открытых системах, но так же, как и классическая термодинамика, не уста-

навивает зависимость термодинамических свойств от строения вещества.

В рамках статистической термодинамики состояние системы определяется не самими значениями физических величин, а вероятностными законами их распределения, например с помощью термодинамической вероятности  $W$  [см. уравнение Больцмана (4.1)], а также суммы по состояниям (статистической суммы).

Исходным для определения суммы по состояниям служит закон распределения Больцмана. Этот закон отражает неравнозначность энергии разных молекул и характеризует распределение молекул (частиц) по энергиям. Соотношение между числом  $i$ -х молекул  $N_i$  и их энергией  $E_i$  равно

$$N_i = V e^{-E_i/kT}, \quad N_i = V \exp(-E_i/kT), \quad (8.16)$$

где  $V$  – предэкспоненциальный множитель;  $k$  – постоянная Больцмана.

Для системы, состоящей из  $N$  молекул, вместо (8.16) можно записать

$$N = \sum_i N_i = V \sum \exp(-E_i/kT). \quad (8.17)$$

Величину  $\exp(-E_i/kT)$ , которая объединяет молекулы по уровням их энергии, называют *фактором Больцмана*, а сумма всех факторов Больцмана и будет суммой по состояниям, которая обозначается через  $f$ :

$$f = \sum \exp(-E_i/kT), \quad \text{т. е. } N = Vf. \quad (8.18)$$

В соответствии с (8.18) сумму по состояниям следует рассматривать как обобщенный фактор Больцмана. Из (8.16)

$$B = \frac{N_i}{\exp(-E_i/kT)}, \quad \text{а согласно (8.18) } B = N/f. \quad \text{Уравняем эти значения и получим}$$

$$\frac{f}{N} = \frac{\exp(-E_i/kT)}{N_i}. \quad (8.19)$$

Закономерность, определяемую отношением (8.19), можно сформулировать следующим образом: *сумма по состояниям так относится к числу молекул, как фактор Больцмана  $[\exp(-E_i/kT)]$  к числу молекул  $N_i$ , обладающих определенной энергией.*

Сумма по состояниям является безразмерной величиной, численное значение которой зависит от молекулярной массы, температуры, объема системы, межмолекулярного взаимодействия и свойств молекул, т. е. от микроскопических характеристик.

Сумма по состояниям позволяет использовать сведения о строении вещества (см. гл. 9 и 10) для определения термодинамических параметров системы, в том числе и термодинамических функций состояния. Подобная возможность реализуется путем корреляции между суммой по состояниям и различными видами энергии, которыми обладают молекулы. К числу этих видов энергии относятся: поступательная  $E_{\text{пост}}$ , вращательная  $E_{\text{вр}}$ , колебательная  $E_{\text{кол}}$  и электронная  $E_{\text{эл}}$ . На основе принципа аддитивности различных видов энергии можно записать

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}}. \quad (8.20)$$

Равенство (8.20) означает, что отдельные виды движения и соответствующие им энергии в молекуле не влияют друг на друга (аддитивны).

Подобное условие удовлетворительно соблюдается в области не слишком высоких температур. На основании равенства (8.20) представим сумму по состояниям в виде отдельных составляющих:

$$f = \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_{\text{пост}}^i}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{вр}}^i}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{кол}}^i}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{эл}}^i}{kT}\right). \quad (8.21)$$

Каждый из множителей правой части уравнения (8.21) представляет собой соответствующую сумму по состояниям:

$$\begin{aligned} f_{\text{пост}} &= \exp\left(-\frac{E_{\text{пост}}^i}{kT}\right), \\ f_{\text{вр}} &= \exp\left(-\frac{E_{\text{вр}}^i}{kT}\right), \\ f_{\text{кол}} &= \exp\left(-\frac{E_{\text{кол}}^i}{kT}\right), \\ f_{\text{эл}} &= \exp\left(-\frac{E_{\text{эл}}^i}{kT}\right), \end{aligned} \quad (8.22)$$

где  $f_{\text{пост}}$ ,  $f_{\text{вр}}$ ,  $f_{\text{кол}}$ ,  $f_{\text{эл}}$  – соответственно поступательная, вращательная, колебательная и электронная статистические суммы по состояниям.

Независимые виды энергии в соответствии с (8.21) и (8.22) могут быть представлены в виде произведения:

$$f = f_{\text{пост}} f_{\text{вр}} f_{\text{кол}} f_{\text{эл}}. \quad (8.23)$$

Произведение правой части равенства (8.23) отражает свойство мультипликативности суммы по состояниям, т. е. каждый из множителей этого произведения независим друг от друга. Таким образом, сумма по состояниям связана с микроскопическими параметрами (в какой форме выражаются эти параметры, речь пойдет в следующей главе).

В то же время сумма по состояниям связана и с термодинамическими функциями состояния, характеризующими свойства макромира.

Покажем связь суммы по состояниям с внутренней энергией. Вернемся к уравнению (8.18) и найдем частную производную от  $f_i$  при постоянном объеме:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{kT^2} \sum_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (8.24)$$

Фактор Больцмана, который согласно уравнению (8.19) равен

$$\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \frac{N_i}{N} f,$$

подставим это выражение в уравнение (8.24) и получим

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{kT^2} \sum_i E_i \frac{N_i}{N} f = \frac{f}{kNT^2} \sum_i E_i N_i. \quad (8.25)$$

Величина  $\sum_i E_i N_i$  представляет собой сумму энергий всех молекул системы,

т. е. внутреннюю энергию (см. разд. 1.5):

$$\sum_i E_i N_i = U.$$

С учетом этого можно записать

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V = \frac{f}{kNT^2} U,$$

$$U = kNT^2 \frac{1}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V,$$

$$\text{но } \frac{\partial f}{f} = d \ln f.$$

Тогда окончательно имеем

$$U = kNT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_V. \quad (8.26)$$

Для одного моля  $kN = R$ , поэтому

$$U = RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_V, \quad \text{или} \quad \Delta U = RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_V. \quad (8.27)$$

Таким образом, при данной температуре внутренняя энергия пропорциональна первой производной логарифма суммы по состояниям по температуре.

Рассмотрим выражение энтропии через сумму по состояниям. Вернемся к формуле Больцмана (4.1), которую с учетом вероятности состояния [формула (4.2)] можно представить в виде

$$S = k \ln W = k \ln \frac{N!}{N_{\text{возб}}! N_{\text{невозб}}!}. \quad (8.28)$$

Отсюда

$$S = k(N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i). \quad (8.29)$$

Прологарифмируем уравнение (8.16):

$$\ln N_i = \ln N - \ln f - E_i/kT. \quad (8.30)$$

Заменим  $\ln N_i$  в уравнении (8.29) на выражение из (8.30):

$$S = k[N \ln N - \sum_i N_i (\ln N - \ln f - E_i/kT)] = k[N \ln N - \ln N \sum_i N_i + \ln f \sum_i N_i + (1/kT) \sum_i E_i N_i]. \quad (8.31)$$

Упростим выражение (8.31) с учетом того, что первые два члена правой части  $\sum_i N_i = N$  сокращаются, а  $\sum_i E_i N_i = U$ , тогда уравнение (8.31) примет вид

$$S = kN \ln f + U/T. \quad (8.32)$$

Для одного моля уравнение (8.32) будет выглядеть следующим образом:

$$S = R \ln f + U/T. \quad (8.33)$$

Согласно (8.26) и (8.27) внутреннюю энергию также можно выразить посредством суммы по состояниям; тогда вместо (8.32) и (8.33) можно записать

$$S = kN \left[ \ln f + T \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_V \right]. \quad (8.34)$$

Соответственно для одного моля

$$S = R \left[ \ln f + T \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_V \right]. \quad (8.35)$$

Воспользуемся выведенными уравнениями и определим энергию Гельмгольца. С учетом формулы (5.3) и формул (8.26), (8.30) получим

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S = RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_V - RT \ln f - RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_V = -RT \ln f,$$

$$\Delta A = -RT \ln f. \quad (8.36)$$

Для получения выражения энергии Гиббса через сумму по состояниям с учетом того, что  $\Delta G = \Delta A + pV = \Delta A + RT$ , получаем

$$\Delta G = -RT \ln f + RT \ln e = -RT \ln(f/e),$$
$$\Delta G = -RT \ln(f/e), \quad (8.37)$$

где  $e$  - основание натуральных логарифмов.

Итак, с одной стороны, сумма по состояниям связана с энергией молекул [см. уравнения (8.21) и (8.24)], что характеризует микросостояние системы, а с другой – с ее помощью можно выразить основные термодинамические функции состояния [см. уравнения (8.26), (8.27), (8.34) – (8.37)], определяющие макросостояние системы.

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

В этом разделе рассмотрены методы определения параметров, которые характеризуют свойства молекул. Эти методы, с одной стороны, достаточно информативны, а с другой – вполне доступны даже в условиях заводской лаборатории (речь идет о таких методах, как, например, рефрактометрия и спектрометрия).

Молекулярные константы являются фундаментальными характеристиками веществ и используются для практических целей. С их помощью можно идентифицировать вещества и на этой основе осуществлять контроль состава сырья, полупродуктов на различных стадиях технологического цикла и готового продукта, определять наличие и состав примесей, тем самым характеризовать качество конечной продукции и проводить ее сертификацию.

В настоящем разделе рассмотрены:

- признаки полярных и неполярных молекул (рис. 9.1);
- дипольный момент молекулы и химической связи [формула (9.1), рис. 9.2];
- виды и особенности поляризации полярных и неполярных молекул [формула (9.2), рис. 9.3];
- поляризуемость [формулы (9.4) и (9.5)];
- зависимость ориентационной и деформационной поляризации от температуры [формулы (9.7) и (9.8)];
- определение по поляризации поляризуемости и дипольного момента [формулы (9.8) – (9.13), рис. 9.4];
- зависимость поляризации от частоты переменного электрического поля (рис. 9.6);
- определение мольной рефракции, численно равной электронной поляризации, экспериментально (по показателю преломления) и расчетным путем на основании принципа аддитивности [формулы (9.15) – (9.18)];
- расчет дипольного момента по рефракции и поляризации [формулы (9.21), (9.22)];
- определение межмолекулярного взаимодействия и его видов с учетом дипольного момента и поляризуемости [формулы (9.24) – (9.26)];
- виды спектров и особенности молекулярных спектров (рис. 10.1);
- три типа молекулярных спектров: вращательные, колебательные и электронные [формулы (10.8) – (10.10)];

суть спектрального анализа, позволяющего выразить энергетические параметры через величины, им эквивалентные (рис. 10.2), и связь видов молекулярных спектров с длиной волны электромагнитного излучения (рис. 10.3);

энергия вращательного движения молекул и определение расстояния между атомами в молекуле на основе вращательных молекулярных спектров [формулы (10.11) – (10.23)];

определение энергии связи между атомами в молекуле с помощью параметров, характеризующих колебательные молекулярные спектры [формулы (10.24) – (10.29)];

электронные, молекулярные спектры и спектры комбинационного рассеяния (рис. 10.5, 10.6).

## Глава 9

### ПОЛЯРИЗАЦИЯ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

При помощи таких явлений, как поляризация и рефракция, представляется возможным определить диэлектрические свойства молекул (дипольный момент и поляризуемость), от которых во многом зависят и другие свойства веществ, например, реакционная способность, растворимость, межмолекулярное взаимодействие и т. д.

#### 9.1. Полярные и неполярные молекулы

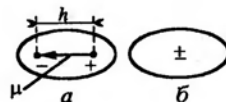
Все молекулы подразделяются на два типа: полярные и неполярные. У полярных молекул электрические заряды распределены неравномерно: в одной части молекулы могут преобладать заряды одного знака, а в другой – противоположного. У неполярных молекул подобная неравномерность отсутствует (рис. 9.1).

Электрические свойства молекул определяют их *полярность*. Система из двух равных по величине, но противоположных по знаку электрических зарядов  $q^+$  и  $q^-$ , которые расположены друг от друга на некотором расстоянии  $h$ , называется *диполем*. Дипольный момент равен произведению величины зарядов на расстояние между центрами этих зарядов:

$$\vec{\mu} = q\vec{h}. \quad (9.1)$$

Дипольный момент является векторной величиной. Принято условно считать, что вектор дипольного момента направлен от центра зарядов положительных к центру отрицательных (рис.

Рис. 9.1. Полярная (а) и неполярная (б) молекулы



9.1, а)\*. Дипольный момент определяется произведением заряда электрона ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл) на длину химической связи порядка  $10^{-10}$  м, т. е. по порядку составляет  $10^{-29}$  Кл · м и измеряется в дебаях (Д);  $1\text{Д} = 3,33564 \cdot 10^{-30}$  Кл · м.

Различают дипольные моменты молекул и связей. Для двухатомных молекул они совпадают. Если дипольный момент отличен от нуля, молекулы и химические связи называют *полярными*.

У неполярных молекул и связей дипольный момент равен нулю. Чем больше дипольный момент, тем значительнее полярность химической связи и молекул.

Если двухатомная молекула состоит из одинаковых атомов с симметрично расположенной связывающей электронной парой, то такие молекулы и их химические связи будут неполярными, а дипольный момент равен нулю. К ним относятся молекулы двухатомных газов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и др.). Двухатомные молекулы из двух неодинаковых атомов с асимметричным распределением электронной пары являются полярными. К числу подобных молекул, в частности, относятся  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CsI}$  и др.

Дипольный момент молекул с числом атомов более двух определяется дипольным моментом химических связей, их относительным расположением. Суммирование дипольных моментов связей производится по правилу сложения векторов.

Для молекул, имеющих  $n$  зарядов  $q_i$ , вектор которых составляет  $h_i$ , дипольный момент равен

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^{i=n} q_i \vec{h}_i.$$

Для молекул, у которых центры положительных зарядов  $q_A$  совпадают с положением ядер атомов, расстояние между зарядами равно  $h_A$ , а плотность электронного распределения характеризуется вероятностью  $\sqrt{\bar{\rho}(h)}$ , дипольный момент можно представить в виде

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^{i=n} q_A \vec{h}_A - \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\rho}(h) dV,$$

где  $V$  – объем, занимаемый молекулой.

Многоатомные молекулы будут неполярны при отсутствии в них полярных связей или при симметричности строения ( $\mu =$

\* Иногда в химической литературе дипольному моменту приписывается противоположное направление.

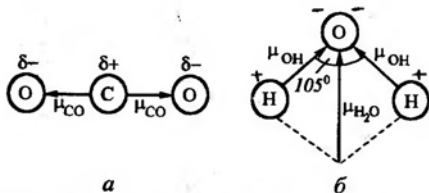


Рис. 9.2 Структуры полярных молекул  $\text{CO}_2$  (а) и  $\text{H}_2\text{O}$  (б) ( $\mu_{\text{ОН}}$  - дипольный момент связи,  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  - дипольный момент молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ )

= 0). Если в многоатомной молекуле существует лишь одна полярная связь, то ее дипольный момент будет определяться дипольным моментом этой связи.

При наличии в многоатомных молекулах двух и более химических связей и соответствующего числа дипольных моментов связи собственнo дипольный момент молекулы как векторной величины будет определяться еще и направлением химических связей в молекуле.

Рассмотрим в качестве примера молекулу диоксида углерода (рис. 9.2, а). У молекулы  $\text{CO}_2$ , имеющей симметричное строение, две двойные химические связи углерода с кислородом располагаются на прямой и на одинаковом расстоянии атомов кислорода от углерода. Дипольные моменты химических связей  $\mu_{\text{CO}}$  направлены в противоположные стороны и компенсируются. Поэтому дипольный момент молекулы  $\text{CO}_2$  равен  $\mu_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}} - \mu_{\text{CO}} = 2,70\text{Д} - 2,70\text{Д} = 0$ .

В результате молекула неполярна.

Компенсация дипольных моментов химических связей в симметричных молекулах характерна для углеводородов. Связь С-Н является слабополярной - ее дипольный момент составляет всего 0,12Д.

При несимметричном строении молекулы, что характерно для молекулы воды (рис. 9.2, б), компенсации дипольных моментов химических связей не происходит, и дипольный момент молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 9.2) равен  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{ОН}} + \mu_{\text{ОН}}$ .

Дипольный момент связи О-Н в газовой среде равен  $\mu_{\text{ОН}} = 1,69\text{Д}$ . В результате векторного сложения с учетом строения молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  ее дипольный момент равен  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84\text{Д}$ , т. е. молекула воды является полярной.

К полярным относятся большинство молекул неорганических и органических соединений. В качестве примера приведем значения дипольных моментов молекул в газовой среде (числитель) и в бензоле как неполярной жидкости (знаменатель) при 25 °С: аммиака - 1,41/1,48, дихлорметана - 1,55/1,57, ацетона - 2,83/2,89, бромбензола - 1,57/1,64, пиридина - 2,20/2,23Д.

По значению дипольного момента можно определить распределение электронной плотности в молекулах, конформацию и изомерия молекул и их изменения в зависимости от температуры.

Полярная структура молекул оказывает влияние на многие свойства и является причиной межмолекулярных взаимодействий (см. разд. 9.4).

В результате электростатического взаимодействия противоположных зарядов разных полярных молекул возникает междипольная связь, которая может привести к ассоциации и образованию своеобразных комплексов. Взаимодействие ионов с полярными молекулами приводит к образованию ион-дипольной связи. В результате такого взаимодействия вокруг иона образуется оболочка из полярных молекул растворителя, которую называют *сольватной*, а в случае воды - *гидратной* оболочкой (см. рис. 13.5).

## 9.2. Поляризация

*Поляризацией* называют смещение электронов и (или) атомов, а также ориентацию молекул под действием внешнего электрического поля. Поляризация ( $\Pi$ ) может быть ориентационной ( $\Pi_{\text{ор}}$ ) и деформационной ( $\Pi_{\text{деф}}$ ). В свою очередь деформационная поляризация может быть атомной ( $\Pi_{\text{ат}}$ ), электронной ( $\Pi_{\text{эл}}$ ), а в некоторых случаях и ионной ( $\Pi_{\text{и}}$ ).

*Ориентационная поляризация* выражается в ориентации молекул в электрическом поле. *Атомная поляризация* обусловлена смещением атомов в молекуле; она связана с несимметричным распределением в молекуле электронной плотности. *Электронная поляризация* вызывается смещением электронных оболочек относительно атомных ядер. *Ионная поляризация* характерна только для ионных кристаллов - она заключается в смещении разноименно заряженных ионов из положения равновесия в противоположных направлениях.

Таким образом, поляризация равна

$$\Pi = \Pi_{\text{ор}} + \Pi_{\text{деф}} = \Pi_{\text{ор}} + \Pi_{\text{ат}} + \Pi_{\text{эл}} + \Pi_{\text{и}} \quad (9.2)$$

Схематически ориентационная и деформационная поляризации показаны на рис. 9.3. *Ориентационная поляризация* характерна только для полярных молекул, которые вне электрического поля вследствие теплового движения располагаются в пространстве хаотично. Под действием внешнего электрического поля полярные молекулы (для простоты изображена одна молекула) располагаются в направлении действия электрического поля, как это показано на рис. 9.3, а.

*Деформационная поляризация* характерна как для полярных (рис. 9.3, б), так и для неполярных (рис. 9.3, в) молекул. В отличие от ориентационной она не зависит от температуры. Если первоначальный (до воздействия внешнего электрического поля) дипольный момент полярных молекул равен  $\mu_1 = qh_1$ , то в результате смещения зарядов под действием электрического поля их дипольный момент  $\mu_2 = qh_2$  увеличивается, поскольку  $h_2 > h_1$ .

Смещение зарядов в неполярных молекулах под действием поля приводит к наведению дипольного момента. Первоначально он был равен нулю ( $\mu_1 = qh_1 = 0$ , так как  $h_1 = 0$ ), а за-



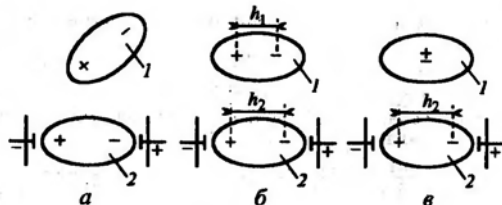


Рис. 9.3. Ориентационная (а) и деформационная поляризации для полярной (б) и неполярной (в) молекул под действием постоянного электрического поля: 1 - исходное положение; 2 - в результате воздействия электрического поля ( $h$  - расстояние между центрами молекул)

тем в электрическом поле он становится равным  $\mu_2 = qh_2$  и  $h_2 > 0$ , т. е. опять  $\mu_2 > \mu_1$ .

Под действием внешнего электрического поля, когда в молекуле индуцируется дипольный момент, могут одновременно осуществляться и деформационная, и ориентационная поляризации ранее неполярных молекул. Для одноатомных молекул возможна лишь электронная поляризация.

Таким образом, в основе всех видов поляризации лежат электростатические взаимодействия разноименных зарядов, одна группа которых принадлежит молекуле, а другая инициируется внешним электрическим полем.

Способность молекул к деформации под действием внешнего электрического поля называют *поляризуемостью*  $\alpha$  и относят к единице напряженности электрического поля  $E$ :

$$\alpha = \bar{\mu}/\bar{E}, \text{ или } \bar{\mu} = \alpha \bar{E}. \quad (9.3)$$

Поляризуемость некоторых молекул зависит от направления внешнего электрического поля (так называемая *анизотропия поляризуемости*). Поэтому не только дипольный момент, но и напряженность электрического поля показаны как векторные величины.

Поляризуемость молекул (без учета сравнительно редкой ионной поляризации) равна сумме атомной и электронной поляризуемостей, т. е.

$$\alpha = \alpha_{\text{ат}} + \alpha_{\text{эл}}. \quad (9.4)$$

Поляризуемость связана с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ .

В системе С в знаменатель надо подставить  $4\pi\epsilon_0$ .

Напомним смысл этой величины. Если в вакууме сила кулоновского взаимодействия  $F_{\text{кул}}$  между зарядами  $q_1$  и  $q_2$  равна  $F_{\text{кул}} = q_1 q_2 / r_{1,2}^2$  ( $r_{1,2}$  - расстояние между зарядами), то в среде при отсутствии вакуума эта сила приобретает следующее значение:  $F_{\text{кул}} = q_1 q_2 / \epsilon r_{1,2}^2$ , где  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия двух зарядов в данной среде меньше, чем в вакууме.

Поляризуемость изменяется в зависимости от диэлектрической проницаемости среды:

$$\alpha = \alpha^0 \epsilon_0, \quad (9.5)$$

где  $\alpha^0$  - поляризуемость в вакууме;  $\epsilon_0$  - диэлектрическая постоянная.

С учетом равенств (9.3) и (9.5) можно определить размерность поляризуемости. Используя единицы СИ, найдем

$$[\alpha^0] = \frac{[\mu]}{[\epsilon_0][E]} = \frac{[\text{Кл} \cdot \text{м}]}{[\text{Ф/м}][\text{В/м}]} = \frac{\text{Кл} \cdot \text{м}^3}{\text{Ф} \cdot \text{В}} = \frac{\text{Кл} \cdot \text{м}^3}{\text{Кл} \cdot \text{В} / \text{В}} = \text{м}^3.$$

Поляризуемость имеет размерность объема, а ее порядок равен  $10^{-30} \text{ м}^3$ . Она (так же как и поляризация) характеризует микроскопические свойства вещества, а диэлектрическая проницаемость - их макроскопические свойства.

Следует различать поляризуемость молекул и поляризуемость вещества, состоящего из множества молекул. Последняя характерна лишь для диэлектриков.

Все молекулы диэлектрика поляризуются, т. е. приобретают ориентированный в направлении действия внешнего электрического поля дипольный момент. В объеме диэлектрика возникает дипольный момент, отнесенный к единице объема, который и определяет поляризуемость.

В диэлектрике, в отличие от проводников, заряды прочно связаны и не в состоянии передвигаться внутри вещества; свободно передвигающиеся заряды в проводнике экранируют действие внешнего электрического поля, поэтому внутри проводника внешнее электрическое поле не в состоянии индуцировать дипольный момент. Иными словами, поляризация и поляризуемость проводника невозможны.

Связь между микроскопическими свойствами вещества, характеризующимися поляризацией и поляризуемостью, и макроскопическими свойствами, выражаемыми посредством диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , дает уравнение Клаузиуса-Моссотти:

$$\Pi_{\text{деф}} = \frac{(\epsilon - 1)M}{(\epsilon + 2)\rho} = 4/3\pi N_A \alpha, \quad (9.6)$$

где  $M$  - молекулярная масса вещества;  $\rho$  - плотность вещества;  $M/\rho$  - мольный объем вещества.

В соответствии с формулой (9.6) поляризация относится к моль объема и с учетом единиц измерения поляризуемости ( $\text{м}^3$ ) имеет размерность  $\text{м}^3/\text{моль}$ .

Для веществ, молекулы которых полярны и обладают собственным дипольным моментом, поляризация, в том числе и ориентационная, характеризуется уравнением Ланжевена-Дебая, которое с учетом (9.3) представим (в единицах СИ) в виде, удобном для расчетов:

$$\Pi = \Pi_{\text{деф}} + \Pi_{\text{ор}} = \frac{(\epsilon - 1)M}{(\epsilon + 2)\rho} = \frac{4}{3}\pi N_A \alpha + \frac{4\pi N_A \mu^2}{9kT} \quad (9.7)$$

или

$$\Pi = \frac{4}{3} \pi N_A \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (9.8)$$

где  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

При помощи уравнений (9.7) и (9.8) проанализируем влияние температуры на поляризацию. Деформационная поляризация, определяемая членом  $\frac{4}{3} \pi N_A \alpha$  уравнения (9.7), не зависит от температуры, т. е. смещение атомов и электронов в электрическом поле при различной температуре будет одним и тем же. Ориентационная поляризация, которая описывается в (9.7) членом  $\frac{4}{9} \pi N_A \mu^2 / kT$ , обратно пропорциональна температуре. С повышением температуры увеличивается кинетическая энергия молекул и затрудняется их ориентация в электрическом поле, что и приводит к снижению ориентационной поляризации.

Таким образом, зная поляризацию вещества, можно определить дипольный момент и поляризуемость молекул. Для этой цели воспользуемся уравнением (9.7) и обозначим правые части этого уравнения через  $A$  и  $B$ , а именно:

$$A = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha, \quad (9.9) \quad B = \frac{4}{9} N_A \frac{\pi \mu^2}{k}. \quad (9.10)$$

С учетом принятых обозначений поляризацию вместо уравнения (9.7) можно представить в виде

$$\Pi = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = A + \frac{B}{T}. \quad (9.11)$$

В координатах  $\Pi = \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \right) - 1/T$  уравнение (9.11) является уравнением прямой, которая представлена на рис. 9.4.

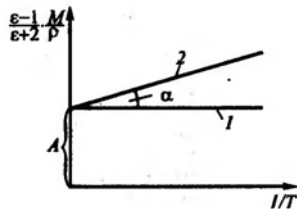
В отсутствие ориентационной поляризации и наличии лишь одной деформационной, которая не зависит от температуры (прямая 1 рис. 9.4), величина  $A$  будет постоянной. Поляризуемость молекул в соответствии с уравнением (9.9) с учетом постоянных величины  $\pi$  и  $N_A$  также будет постоянной и равной

$$\alpha = \frac{3A}{4\pi N_A} = 3,97 \cdot 10^{-25} \text{ А}. \quad (9.12)$$

Случай совместного проявления деформационной и ориентационной поляризации соответствует прямой 2 рис. 9.4, величина  $B$  в уравнении (9.11) равна тангенсу угла наклона этой прямой, т. е.  $B = \text{tg} \alpha$ .

На основании уравнения (9.10) и с учетом постоянных величин  $\pi$ ,  $N_A$ ,  $k$ , входящих в это уравнение, дипольный момент [Кл · м] в системе Си можно

Рис. 9.4. Зависимость поляризации (1 — деформационная, 2 — деформационная и ориентационная) от обратной температуры



выразить следующим образом:

$$\mu = \sqrt{\frac{9k}{4\pi N_A} B} = 8 \cdot 10^{-25} \sqrt{B}. \quad (9.13)$$

Таким образом, если известно изменение поляризации в зависимости от температуры, то нетрудно графическим путем на основании уравнений (9.9) — (9.13) определить такие важные параметры, характеризующие диэлектрические свойства молекул, как поляризуемость и дипольный момент.

На примере камфоры определим по формулам (9.12) и (9.13) поляризуемость и дипольный момент.

Опытным путем получены следующие данные, характеризующие зависимость поляризации от температуры:

Температура, °С	80	120	160	200
Температура, К	353	393	433	473
Поляризация, $\Pi \cdot 10^5$ , м <sup>3</sup> /моль	5,437	5,517	5,681	5,816

По этим данным строим график зависимости  $\Pi = f(1/T)$  подобно рис. 9.4.

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $4,16 \cdot 10^{-5}$ ; в соответствии с формулой (9.12) поляризуемость равна

$$\alpha = 3,97 \cdot 10^{-25} \cdot 4,16 \cdot 10^{-5} = 1,65 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3.$$

Тангенс угла наклона прямой  $\Pi$  равен  $\text{tg} \alpha = B = 1,74 \cdot 10^{-10}$ .

Дипольный момент определим по формуле (9.13), т. е.

$$\mu = 8 \cdot 10^{-25} \sqrt{1,74 \cdot 10^{-10}} = 9,79 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 2,94 \text{ Д}.$$

### 9.3. Рефракция

Рассмотренный в предыдущем параграфе механизм поляризации предусматривает действие постоянного внешнего электрического поля. Причем это действие проявляется в течение определенного времени. Статическому постоянному внешнему электрическому полю через определенное время отвечает статическое состояние поляризации.

Но поляризация может происходить и в переменном электрическом поле. В этих условиях поляризация определяется временем воздействия и частотой переменного электрического поля. На рис. 9.5 показано изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты внешнего переменного электрического поля. В соответствии с уравнением (9.6) изме-

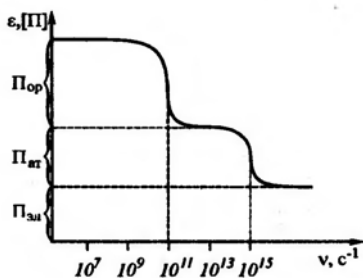


Рис. 9.5. Зависимость диэлектрической проницаемости (поляризации) от частоты переменного внешнего электрического поля

Изменение диэлектрической проницаемости вызывает и соответствующее изменение поляризации.

При изменении частоты внешнего электрического поля в области частот  $10^{11} - 10^{15} \text{ с}^{-1}$  диэлектрическая проницаемость может значительно уменьшиться. Связано

это со следующим обстоятельством. Частота вращательного движения молекул (см. подробно разд. 10.2) составляет примерно  $10^{11} \text{ с}^{-1}$ , а с вращательным движением связана переориентация дипольного момента молекулы. Если частота внешнего электрического поля не превышает это значение, то внешнее поле поляризует молекулы; происходит так называемая принужденная ориентация по полю.

Если частота внешнего электрического поля превышает  $10^{11} \text{ с}^{-1}$ , вращательное движение молекул "не успевает" за изменением внешнего поля. Электрическое переменное поле не в состоянии вызвать ориентацию молекул, и ориентационная поляризация отсутствует, т. е.  $P_{ор} = 0$  при  $\nu = 10^{11} \text{ с}^{-1}$ .

Частота собственных колебаний атомов в молекуле не превышает  $10^{15} \text{ с}^{-1}$ . В диапазоне частот от  $10^{11}$  до  $10^{15} \text{ с}^{-1}$  под действием внешнего электрического поля колебательное движение атомов может быть поляризовано, что соответствует атомной поляризации. С увеличением частоты внешнего поля свыше  $10^{15} \text{ с}^{-1}$  колебательные движения атомов "не успевают" за изменением внешнего электрического поля и атомная поляризация отсутствует, т. е.  $P_{ат} = 0$ .

При частоте внешнего переменного электрического поля свыше  $10^{15} \text{ с}^{-1}$  сохраняется только электронная поляризация.

Итак, с изменением направления внешнего электрического поля происходит переориентация полярных молекул и изменение направления вектора наведенного диполя. По мере увеличения частоты электрического поля сначала отпадает ориентационная поляризация, затем, при дальнейшем увеличении частоты, исключается и атомная поляризация. Электронная поляризация сохраняется в переменном электрическом поле с частотой выше  $10^{15} \text{ с}^{-1}$ , а эта частота соответствует частоте колебания видимого света. Иными словами, электронная поляризация возможна под действием света.

Диэлектрическая проницаемость связана с показателем преломления  $n$ . Связь между этими параметрами характеризуется следующим соотношением:

$$\epsilon = n^2. \quad (9.14)$$

Значение показателя преломления  $n$  определяет *рефракцию света*. Напомним, что *показателем преломления* называют от-

ношение скорости электромагнитного излучения в вакууме к скорости излучения в данной среде. *Рефракция* – это то же, что и преломление света, т. е. изменение направления световых волн при изменении показателя преломления среды, через которую эти лучи проходят.

В соответствии с тем, что  $\epsilon = n^2$ , и с учетом уравнения (9.6) *молярная рефракция*  $R_M$  есть *электронная поляризация* и определяется уравнением Лоренца–Лоренца\*:

$$R_M = P_{эл} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}. \quad (9.15)$$

Молярная рефракция и электронная поляризация имеют размерность объема и представляют собой объем молекул, содержащихся в одном моле вещества; они не зависят от агрегатного состояния вещества и температуры; последнее следует из соотношения (9.6).

Согласно уравнению (9.15) достаточно знать показатель преломления, который нетрудно экспериментально определить, чтобы найти электронную поляризацию, равную молярной рефракции. Показатель преломления определяют на рефрактометре.

Показатель преломления при 20–25 °С и длине волны 589,3 нм для некоторых веществ составляет: подсолнечного масла – 1,470; этанола – 1,361; глицерина – 1,437; льняного масла – 1,485.

Помимо определения молярной рефракции по показателю преломления ее можно рассчитать по правилу аддитивности:

$$R_M = \sum_{i=1}^{i=n} n_i R_{i,ат} + \sum_{i=1}^{i=m} m_i R_{i,ц} + \sum_{i=1}^{i=k} k_i R_{i,св}, \quad (9.16)$$

где  $R_{i,ат}$ ,  $R_{i,ц}$ ,  $R_{i,св}$  – соответственно рефракции отдельных атомов и групп атомов, циклов, связей, в том числе двойных и тройных;  $n_i$ ,  $m_i$ ,  $k_i$  – число атомов, циклов и связей.

Значения рефракций, атомов, связей и т. д., определенные экспериментально, сведены в таблицы; по ним нетрудно рассчитать молярную рефракцию вещества.

В качестве примера приведем значения молярной рефракции этилового спирта, полученные двумя методами – по правилу аддитивности и по показателю преломления.

Молярная рефракция, рассчитанная по правилу аддитивности, равна

$$R_{C_2H_5OH} = 2R_C + 5R_H + R_{OH} = 2 \cdot 2,591 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 1,028 \cdot 10^{-3} + 2,546 \cdot 10^{-3} = 13,013 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

\* Однофамильцы Л.Лоренц и Х.Лоренц.

Для определения мольной рефракции по показателю преломления, который для этилового спирта при 20 °С равен 1,361, воспользуемся формулой (9.15) ( $M = 46$ ;  $\rho = 790,0$  кг/м<sup>3</sup>):

$$R_{C_2H_5OH} = \frac{(1,361^2 - 1) \cdot 46}{(1,361^2 + 2) \cdot 790,0} = 12,879 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Как видно, результаты определения мольной рефракции по правилу аддитивности и показателю преломления совпадают в пределах -1%, что можно считать вполне удовлетворительным.

Правило аддитивности может быть использовано и для вычисления рефракции раствора, т. е. при наличии двух веществ – растворителя и растворенного вещества. В этом случае удобнее воспользоваться удельной рефракцией  $r$ , т. е. рефракцией, отнесенной к молекулярной массе вещества  $r = R_M/M$ . С учетом уравнения (9.15) удельная рефракция равна

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}. \quad (9.17)$$

Если вещество А растворено в растворителе В, а  $X_A$  – массовая доля вещества А, то удельная рефракция раствора  $r_{AB}$  равна

$$r_{AB} = r_A X_A + r_B (1 - X_A), \quad X_A = \frac{m_A}{m_A + m_B},$$

где  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_{AB}$  – удельные рефракции растворенного вещества, растворителя и раствора соответственно;  $m_A$ ,  $m_B$  – массы растворенного вещества и растворителя.

Из уравнений (9.15) и (9.17) следует

$$\frac{n_{AB}^2 - 1}{n_{AB}^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_{AB}} = \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} \cdot \frac{X_A}{\rho_A} + \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2} \cdot \frac{1 - X_A}{\rho_B}, \quad (9.18)$$

где  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_{AB}$  – показатели преломления растворенного вещества, растворителя и раствора соответственно;  $\rho_A$ ,  $\rho_B$ ,  $\rho_{AB}$  – плотность растворенного вещества, растворителя и раствора при температуре, соответствующей температуре измерения показателя преломления.

На примере раствора хлороформа ( $CHCl_3$  – вещества А) в хлорбензоле ( $C_6H_5Cl$  – вещество В) покажем возможность по известным показателям преломления определить концентрацию (в %) веществ в растворе. Дано  $n_A = 1,4457$  и  $\rho_A = 1488$  кг/м<sup>3</sup>;  $n_B = 1,5247$  и  $\rho_B = 1110$ ;  $n_{AB} = 1,4930$  и  $\rho_{AB} = 1260$ .

В соответствии с формулой (9.18), когда массовая доля выражается в процентах, имеем

$$\frac{1,4930^2 - 1}{1,4930^2 + 2} \cdot \frac{100}{1260} = \frac{1,4457^2 - 1}{1,4457^2 + 2} \cdot \frac{X_A}{1488} + \frac{1,5248^2 - 1}{1,5248^2 + 2} \cdot \frac{100 - X_A}{1110}.$$

Решая это уравнение относительно  $X_A$ , находим, что  $X_A = 57,1\%$ . Следовательно, массовая концентрация хлороформа равна 57,1%, а хлорбензола – 42,9%.

По величине мольной рефракции можно определить радиус молекул и их дипольный момент.

Как уже отмечалось, мольная рефракция измеряется в м<sup>3</sup>/моль (м<sup>3</sup>/кмоль) и определяет объем молекул в одном моле вещества  $V$ . Если радиус молекулы равен  $r$ , то с учетом числа Авогадро рефракция равна

$$R_M = V, \quad V = \frac{4}{3} \pi r^3 N_A. \quad (9.19)$$

Из соотношений (9.19) можно определить радиус молекулы:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{R_M}{\pi N_A}}. \quad (9.20)$$

При помощи формулы (9.20) определим радиус молекулы этилового спирта на основании ранее полученных данных о мольной рефракции:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{13,00 \cdot 10^{-3}}{3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}}} = 2,75 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,275 \text{ нм}.$$

Эксперименты показывают, что атомная поляризация значительно меньше электронной, т. е.  $\Pi_{ат} \ll \Pi_{эл}$ . Поэтому в соответствии с равенством (9.2) можно написать  $\Pi_{деф} = \Pi_{ат} + \Pi_{эл} \approx \Pi_{эл} = R_M$ ,  $\Pi = \Pi_{ор} + R_M$ . С учетом этих упрощений уравнение (9.7) можно представить в следующем виде:

$$\Pi = R_M + \frac{4}{9} \frac{\pi N_A}{kT} \mu^2. \quad (9.21)$$

Если учесть, что коэффициенты второго члена этого уравнения ранее были обозначены через  $B$  [см. формулу (9.10)], т. е.  $\Pi - R_M = B/T$ , то вместо формулы (9.13) для определения дипольного момента можно воспользоваться следующим соотношением:

$$\mu = 4,27 \cdot 10^{-29} \sqrt{(\Pi - R_M)T}. \quad (9.22)$$

По формуле (9.22) рассчитаем дипольный момент раствора нитробензола в бензоле, если  $R_M = 3,26 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль}$ , а поляризация  $\Pi = 3,48 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль}$  при 298 К:

$$\begin{aligned} \mu &= 4,27 \cdot 10^{-29} \sqrt{(\Pi - R_M)T} = \\ &= 4,27 \cdot 10^{-29} \sqrt{(3,48 - 3,26) \cdot 10^{-2} \cdot 298} = 4,27 \cdot 10^{-29} \times \\ &\times \sqrt{0,22 \cdot 298 \cdot 10^{-2}} = 8,10 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 2,84 \text{ Д}. \end{aligned}$$

Таким образом, рефракция дает возможность установить структуру молекул путем сопоставления полученных экспери-

ментальных и расчетных данных; определить электронную поляризацию вещества и раствора; найти дипольный момент, поляризуемость и размер молекул.

#### 9.4. Межмолекулярные взаимодействия (ван-дер-ваальсовы силы)

Межмолекулярное взаимодействие – это относительно слабая связь: молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей. Представление о межмолекулярных взаимодействиях связано с именем Ван-дер-Ваальса, который в 1873 году использовал это понятие для объяснения свойств реальных газов и растворов. Поэтому межмолекулярные взаимодействия называют также ван-дер-ваальсовыми.

Их основу составляет взаимодействие между электронами и ядрами одной молекулы с ядрами и электронами другой.

Оно зависит от свойств молекул (дипольного момента и поляризуемости), взаимной ориентации строения молекул, а также расстояния между молекулами.

Полная энергия межмолекулярных взаимодействий складывается из следующих составляющих:

$$E = E_{эл} + E_{пол} + E_{дисп} \quad (9.23)$$

где  $E_{эл}$ ,  $E_{пол}$ ,  $E_{дисп}$  – энергии электростатического, поляризационного и дисперсионного взаимодействий соответственно.

**Электростатическое взаимодействие** определяется кулоновскими силами притяжения между диполями полярных молекул (рис. 9.6,а) и составляет в кристаллах

$$E_{эл} = -\frac{2\mu_A\mu_B}{h^3}, \text{ в газах и жидкостях } E_{эл} = -\frac{2\mu_A^2\mu_B^2}{2h^6kT}, \quad (9.24)$$

где  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  – дипольные моменты молекул А и В;  $h$  – расстояние между молекулами; знак минус означает притяжение между молекулами.

**Поляризационное взаимодействие** – это связь диполя с другим индуцированным диполем, обусловленное деформацией электронной оболочки одной молекулы под влиянием электрического поля другой, что приводит к притяжению молекул. При относительно больших расстояниях между молекулами основной вклад в этот вид взаимодействия вносят полярные молекулы, которые индуцируют диполь соседней с ней неполярной молекулы. Поэтому этот вид взаимодействия иногда

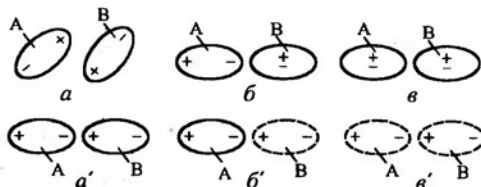


Рис. 9.6. Схема возникновения разных составляющих межмолекулярного взаимодействия:

а, а' – электростатической (ориентационной) полярных молекул А и В; б, б' – поляризационной (индукционной) для полярной А и неполярной В молекулы; в, в' – дисперсионной для двух неполярных молекул А и В (а, б, в – исходное положение; а', б', в' – в результате взаимодействия)

называют **индукционным** (рис. 9.6,б). Его энергию можно выразить следующим образом:

$$E_{пол} = -2\alpha_B\mu_A^2/h^6, \quad (9.25)$$

где  $\mu_A$  – дипольный момент молекулы А;  $\alpha_B$  – поляризуемость молекулы В, дипольный момент которой индуцирует молекула А.

**Дисперсионное взаимодействие** возможно между любыми молекулами, как полярными, так и неполярными. Оно обусловлено возникновением даже у неполярных молекул мгновенных диполей и взаимодействием этих мгновенных диполей между собой.

На рис. 9.6,в для простоты показано дисперсионное взаимодействие двух неполярных молекул А и В за счет смещения зарядов вследствие синхронизации мгновенных диполей. Дисперсионное взаимодействие и дисперсия света определяются одними и теми же свойствами вещества, что послужило основанием для названия взаимодействия.

Уравнение энергии дисперсионного взаимодействия впервые на основе квантово-механических представлений вывел Лондон, и по фамилии первооткрывателя это взаимодействие называют также **лондоновским**:

$$E_{дисп} = -\frac{3}{2}\alpha_A\alpha_B\frac{I_A I_B}{I_A + I_B}\frac{1}{h^6}, \quad (9.26)$$

где  $I_A$ ,  $I_B$  – потенциалы ионизации молекул А и В; потенциал ионизации измеряется энергией отрыва электрона от свободного атома.

Энергия дисперсионного взаимодействия как электростатического (в отношении газовых и жидких фаз), так и поляризационного, обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами  $h$ .

Особенностью дисперсионного взаимодействия является его всеобщность (есть у полярных и неполярных молекул). У неполярных молекул дисперсионное взаимодействие является единственным видом сил Ван-дер-Ваальса.

Оценим вклад различных составляющих межмолекулярного взаимодействия. Энергия электростатического взаимодействия молекул, имеющих дипольный момент  $\mu \approx 1$  Д и находящихся на расстоянии друг от друга 0,3 нм, равна примерно  $-1,4$  кДж/моль (энергии притяжения принято приписывать знак "минус"). Энергия поляризационной компоненты при взаимодействии полярной молекулы ( $\mu \approx 1$  Д, например HCl) с неполярной, поляризуемостью которой равна  $1,20 \cdot 10^{-30}$  м<sup>3</sup> (например, бензола), составляет  $-0,8$  кДж/моль, когда расстояние между молекулами равно 0,3 нм. Энергия дисперсионного взаимодействия двух молекул метана, находящихся на расстоянии 0,3 нм с поляризуемостью  $\alpha = 0,33 \cdot 10^{-30}$  м<sup>3</sup>, равна  $-4,7$  кДж/моль.

Из приведенных данных следует, что энергия дисперсионного взаимодействия в большинстве случаев превалирует над остальными. Доля дисперсионного взаимодействия составляет для молекул HCl - 0,997, H<sub>2</sub>O - 18,95 и NH<sub>3</sub> - 49,34%. При взаимодействии таких молекул, как H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>, оно является единственным.

Энергия межмолекулярного взаимодействия зависит от расстояния  $h$  между молекулами, которое соизмеряют с размером молекул. Эта зависимость представлена на рис. 9.7. Причем как уже отмечалось, силам отталкивания приписывается знак плюс, и они откладываются выше оси абсцисс, а силам притяжения - знак минус.

Проведем анализ зависимости межмолекулярного взаимодействия от расстояния между молекулами в трех характерных областях.

В I области (рис. 9.7), когда  $h \gg a$  ( $a$  - размер молекул), преобладают дальнействующие силы притяжения и энергия межмолекулярного взаимодействия определяется тремя составляющими  $E_{эл}$ ,  $E_{пом}$  и  $E_{дисп}$ . Область II характеризуется ван-дер-ваальсовым минимумом, глубина которого определяется балансом сил отталкивания и притяжения. Обычно этот минимум соответствует  $h = 0,2 + 0,4$  нм, а энергия при этом составляет 0,4-0,04 кДж/моль. Для сравнения: длина химических связей составляет 0,10-0,15 нм, а их энергия равна 200-400 кДж/моль. Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия в сотни и даже тысячи раз слабее химических связей. Тем не менее ван-дер-ваальсовое взаимодействие проявляется для большого числа молекул и суммарно могут быть соизмеримы с энергией химической связи. Межмолекулярные взаимодействия играют существенную роль в образовании донорно-акцепторной связи, в конформации молекул полимеров.

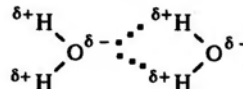
При малых расстояниях между молекулами, что соответствует III области рис. 9.7, когда  $h \approx a$ , разделить различные виды межмолекулярного взаимодействия не представляется возможным. В этой области превалируют силы отталкивания в результате перекрытия электронных оболочек. Энергия отталкивания зависит от расстояния между молекулами, а сами силы отталкивания являются короткодействующими.

Итак, величина межмолекулярного взаимодействия зависит от природы молекул, расстояния между ними и их энергий. Помимо указанных существуют и другие специфические формы межмолекулярного взаимодействия.

Рис. 9.7. Зависимость между энергией межмолекулярного взаимодействия и расстоянием между молекулами



В ассоциированных полярных жидкостях (вода, спирт, фторводородная кислота, карбоновые кислоты) между молекулами может возникнуть специфическая *трехцентровая водородная связь*, например, между молекулами воды  $E_{св} = 215$  кДж/моль:



При образовании водородной связи типа X-H...Y центральный атом H, соединенный ковалентной связью с электроотрицательным атомом X(C, N, O, S), образует дополнительную связь с атомом Y(N, O, S), имеющим направленную вдоль линии этой связи неподеленную электронную пару. Водородная связь может быть меж- и внутримолекулярной (внутри одной молекулы). Энергия водородной связи больше, чем ван-дер-ваальсовых сил, но значительно меньше энергии химической связи.

Наличие водородных связей сильно отражается на физико-химических свойствах веществ и механических свойствах материалов, играет важную роль при сольватации. Исключительное большое значение имеет в формировании структуры белков, определяет строение ДНК.

## Глава 10

### МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

В основе молекулярной спектроскопии лежит способность молекул избирательно поглощать и испускать электромагнитное излучение, что отражается на структуре их спектров. Спектральный анализ позволяет определить геометрические (форму, размер, расстояние между атомами), энергетические (энергию образования молекул и отдельных связей в ней), диэлектрические (дипольный момент, поляризуемость) и другие параметры, характеризующие молекулы.

#### 10.1. Характеристика молекулярных спектров

Спектроскопия изучает спектры электромагнитных излучений атомов и молекул и является основой спектрального анализа - определения количественного и качественного элементного и молекулярного состава вещества.

Молекулы и атомы избирательно поглощают, излучают и рассеивают электромагнитные волны, что отражается в струк-



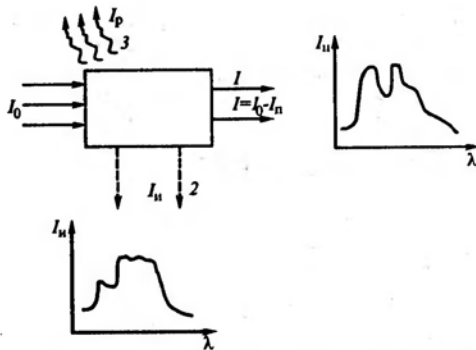


Рис. 10.1. Схема воздействия электромагнитного излучения интенсивности  $I_0$  на вещество:

1 - поглощение (спектры поглощения); 2 - испускание (эмиссионные спектры); 3 - рассеяние (спектры комбинационного рассеяния) ( $I_n$ ,  $I_p$ ,  $I_0$  - интенсивности внешнего электромагнитного излучения после поглощения веществом, испускания и рассеяния соответственно)

туре их спектров. Спектр выражает количественное распределение электромагнитного излучения по длине волн или частоте, а следовательно, и по энергии.

Каждая линия спектра отвечает определенному изменению состояния атомов или молекул и количественно характеризует происходящее при этом изменение энергии молекулы. В свободных атомах такими изменениями под действием излучения могут быть только энергетические переходы электронов, а в молекулах, кроме того, - изменения энергии колебаний атомов и атомных групп, а также изменения энергии вращения молекулы как целого или вращения одной ее части относительно другой. Атомные спектры значительно проще молекулярных.

Спектры можно классифицировать по процессам поглощения, испускания и рассеяния излучения; в зависимости от области внешнего электромагнитного излучения - инфракрасные (ИК), ультрафиолетовые (УФ), видимого света и др.; по характеру переходов - электронные, колебательные и вращательные; по характеру исследуемых веществ - атомные и молекулярные.

Итак, спектр является результатом переходов между различными энергетическими состояниями атомов и молекул. Под действием внешнего излучения в веществе могут происходить следующие процессы (рис. 10.1):

частичное поглощение (1) этого излучения веществом, в результате чего интенсивность внешнего излучения  $I_0$  уменьшается на интенсивность поглощения  $I_n$ ;

полное поглощение (2) кванта внешнего излучения с последующим испусканием кванта света интенсивности  $I_n$ ; рассеяние (3) внешнего излучения веществом с интенсивностью  $I_p$ .

Спектры поглощения иначе называют *абсорбционными*. На рис. 10.1 приведен вид спектров поглощения и испускания в координатах интенсивность - длина волны излучения.

При прохождении электромагнитного монохроматического излучения (одной длины волны) интенсивностью  $I$  через слой вещества  $dl$  происходит убыль интенсивности -  $dI$ . Относительная убыль интенсивности -  $dI/I$  пропорциональна числу поглощающих излучение частиц или их концентрации  $c$  и толщине слоя поглощающего вещества  $dl$ , т. е.

$$-dI/I = \epsilon c dl, \quad (10.1)$$

где  $\epsilon$  - молярный коэффициент поглощения;  $c$  - молярная концентрация вещества, моль/л.

После интегрирования уравнения (10.1) от  $I_0$  (интенсивность излучения до взаимодействия с веществом, рис. 10.1) до  $I_n$  и при изменении слоя поглощающего вещества от 0 до  $l$  получаем

$$\ln(I_0/I_n) = \epsilon c l \quad (10.2)$$

- выражение закона Бугера-Ламберта-Бера, определяющего интенсивность поглощения веществом электромагнитного излучения.

На практике в ходе исследования методом молекулярной спектроскопии измеряют *оптическую плотность*, равную  $\mathcal{D} = -\ln I_0/I_n$ . Тогда уравнение (10.2) приобретает вид

$$\mathcal{D} = \epsilon c l \quad (10.3)$$

(оптическую плотность иначе называют *экстинкцией*).

Если вещество состоит из смеси различных компонентов, не реагирующих друг с другом и имеющих оптическую плотность  $\mathcal{D}_i$ , оптическую плотность при внешнем излучении частоты  $\nu$  определяют в виде

$$\mathcal{D} = \sum_{i=1}^{i=n} \mathcal{D}_i. \quad (10.4)$$

Уравнение (10.4) открывает возможность исследования многокомпонентных систем при помощи молекулярных спектров. Поглощение электромагнитного излучения происходит избирательно в соответствии со строением молекул поглощающего вещества.

*Спектры испускания (эмиссионные)* в основном атомные. Для их идентификации атомам необходимо сообщить такой запас энергии (в форме искрового разряда, пламени горелки, пучка лазера и др.), который способен разорвать химические связи и возбудить собственное излучение атомов.

Рассмотрим физическую сущность молекулярных спектров. Как отмечалось, они возникают при квантовых переходах между двумя уровнями энергии молекулы ( $E_1$  и  $E_2$ ); при этом разность энергий уровней равна энергии поглощенного кванта  $h\nu$ :

$$h\nu = E_1 - E_2, \quad (10.5)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $\nu$  – частота волны электромагнитного излучения;  $E_1$ ,  $E_2$  – энергии разных квантовых уровней.

Вещество поглощает только те кванты, энергия которых равна разности энергетических уровней молекул при условии, что переходы между этими уровнями разрешены правилами отбора. При поглощении кванта излучения молекула возбуждается.

Поглощенная энергия воздействует на молекулы вещества короткое время, исчисляемое от  $10^{-8}$  до  $10^{-3}$  с. За столь незначительное время пребывания молекул в возбужденном состоянии вероятность поглощения второго и последующих квантов излучения практически исключена. Таким образом, спектроскопия регистрирует спектр возбужденных молекул.

Величина  $h\nu$  характеризует энергию испускаемого или поглощенного кванта. В свою очередь частоту можно связать с длиной волны  $\lambda$  электромагнитного излучения, а именно:

$$\nu = c/\lambda, \quad (10.6)$$

где  $c$  – скорость света, равная в вакууме  $\sim 3 \cdot 10^8$  м/с, а точно  $\sim 2,997948 \cdot 10^8$  м/с.

Часто вместо длины волны используют обратную ей величину, именуемую *волновым числом*  $\omega$ , т. е.  $\omega = 1/\lambda$ . Тогда энергию кванта можно представить в виде

$$E = h\omega c \text{ или } E = hc/\lambda. \quad (10.7)$$

В спектроскопии для расчета энергии кванта предпочитают использовать волновое число, а не длину волн, по той причине, что оно пропорционально энергии.

Рассмотрим зависимость энергии электромагнитного излучения от длины волны и волнового числа.

Энергия электромагнитного излучения в области длин волн 100 и 1000 нм в расчете на один моль вещества равна:

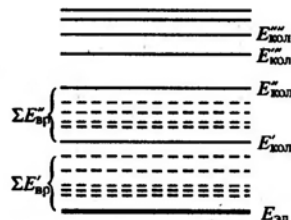
$$\text{для } \lambda = 100 \text{ нм } E = \frac{N_A hc}{\lambda} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{100 \cdot 10^9} = 1,196 \cdot 10^6$$

Дж/моль или около  $10^3$  кДж/моль; для  $\lambda = 1000$  нм в десять раз меньше, т. е. около 100 кДж/моль.

Энергия электромагнитного излучения, рассчитанная по формуле (10.7), для  $\omega = 10 \text{ м}^{-1}$  равна:  
 $E = N_A hc \omega = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \cdot 10 = 11,96$  Дж/моль или около 0,1 кДж/моль; для  $\omega = 10^4 \text{ м}^{-1}$  энергия  $E = 11,96 \cdot 10^3$  Дж/моль или около 10 кДж/моль.

Связь между атомами в молекулах имеет электромагнитную природу, а энергия этой связи лежит в интервале от тепловой

Рис. 10.2. Схема электронного  $E_{эл}$  колебательного  $E_{кол}$  и вращательного  $E_{вр}$  уровней энергии



энергии, измеряемой  $kT$  неустойчивых молекул, до энергии прочной химической связи, равной около  $100 \text{ кТ}$  при  $300 \text{ К}$ . Как уже отмечалось, при возбуждении молекул наряду с движением электронов относительно ядер возникают периодические изменения относительного расположения самих атомов в виде колебательного движения атомов и изменения ориентации молекул в пространстве в результате вращательного движения атомов.

Каждое движение вносит свой вклад в энергетическую структуру молекулы и формирует ее энергетические уровни.

Электронному, колебательному и вращательному движениям соответствуют три вида энергий  $E_{эл}$ ,  $E_{кол}$ ,  $E_{вр}$  и три типа молекулярных спектров (рис. 10.2).

Энергия всех видов движения в молекуле квантуется и принимает лишь определенные значения. Полная энергия молекулы ( $E$ ) может быть представлена в виде суммы трех видов энергий, т. е.

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}. \quad (10.8)$$

При более точном рассмотрении следует учитывать взаимодействие различных видов движения и соответствующие им энергии, т. е.

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр} + E_{эл,кол} + E_{эл,вр} + E_{кол,вр}.$$

Вследствие незначительной массы электронов по сравнению с массой ядер они движутся в молекуле несравненно быстрее, чем ядра. Отсюда и незначительность вращательной и особенно колебательной энергии по сравнению с электронной.

Приведенная масса молекулы водорода равна  $M_{H_2} = \frac{m_p m_{эл}}{m_p + m_{эл}} = \frac{1836 m_{эл}}{2} = 918 m_{эл}$ , где  $m_p$  и  $m_{эл}$  – массы протона и электрона соответственно.

Представим отношение массы электрона к приведенной массе молекулы водорода, возьмем квадратный корень из этого отношения и получим

$$\sqrt{\frac{m_{эл}}{M_{H_2}}} = \sqrt{\frac{m_{эл}}{918 m_{эл}}} \approx \frac{1}{30} = \gamma.$$

Отношение  $E_{кол}/E_{эл}$  того же порядка, что и  $\gamma$ . Отношение вращательной энергии молекулы к электронной по порядку величины равно отношению массы

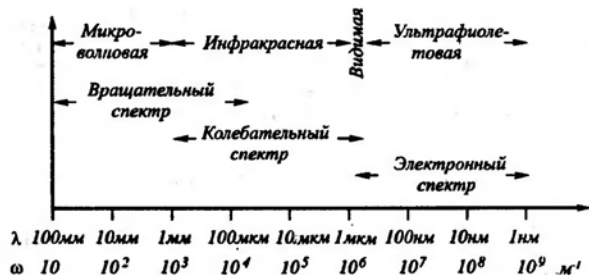


Рис. 10.3. Области электромагнитного спектра, соответствующие вращательному, колебательному и электронному спектрам

электрона к приведенной массе молекулы водорода, т. е.

$$\frac{E_{\text{вр}}}{E_{\text{эл}}} = \frac{m_{\text{эл}}}{M_{\text{H}_2}} = \gamma^2.$$

Поэтому

$$E_{\text{вр}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{эл}} = 1 : \sqrt{\frac{m_{\text{эл}}}{M_{\text{H}_2}}} : \frac{m_{\text{эл}}}{M_{\text{H}_2}} = 1 : \gamma : \gamma^2. \quad (10.9)$$

Соотношение (10.9) является приближенным, так как характеризуется некоторым диапазоном энергий:  $E_{\text{эл}}$  достигает нескольких сотен кДж/моль;  $E_{\text{кол}}$  составляет 1–100 кДж/моль, а  $E_{\text{вр}}$  находится в интервале 0,1–10 кДж/моль.

Кроме соотношения (10.9) иногда используют и другие приближенные соотношения между различными видами энергии движения в молекуле, в частности,

$$E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вр}} = 10^4 : 10^2 : 1. \quad (10.10)$$

Каждому электронному уровню молекулы (рис. 10.2) соответствует семейство колебательных уровней, а каждому колебательному уровню – семейство вращательных уровней. Обычно у двухатомных молекул наблюдается несколько десятков колебательных уровней, а для каждого колебательного – несколько десятков вращательных.

Полученные экспериментальным путем молекулярные спектры позволяют определить расстояние между энергетическими уровнями в молекуле. Подобные расстояния выражают в единицах энергии либо в величинах, ей эквивалентных. В соответствии с формулами (10.5) – (10.7) такими величинами являются частоты или длины волн электромагнитных излучений. Молекулярная спектроскопия базируется на сравнительно ограниченном диапазоне длин волн и энергии излучения. Чем больше длина волны, тем меньше в соответствии с формулой (10.4) энергия кванта. В этой области располагаются вращательные спектры. В области малых длин волн (менее 0,1 мкм) –

электронные (рис. 10.3). Распределение областей спектра по энергиям, длинам волн и волновым числам изменяется в зависимости от свойств вещества (структуры молекул, числа и вида связей и других условий), поэтому числовые значения величин, представленных на рис. 10.3, не следует рассматривать в качестве абсолютных.

## 10.2. Вращательные молекулярные спектры

Вращательные спектры наблюдаются в микроволновой области (см. рис. 10.3), когда энергия кванта внешнего излучения незначительна и лежит в интервале  $4 \cdot 10^{-3} - 2$  кДж/моль.

При помощи вращательных спектров можно определить размеры молекул и расстояние между атомами этих молекул. Ограничимся рассмотрением двухатомной несимметричной молекулы с различной атомной массой входящих в нее атомов.

Атомы в двухатомных молекулах постоянно совершают вращательное движение вокруг оси симметрии, проходящей через центр тяжести молекулы (рис. 10.4, а). Двухатомную молекулу можно рассматривать как жесткий ротор с массой атомов, равной  $A_1$  и  $A_2$  и расстоянием  $r$  между ядрами атомов. Момент инерции несимметричной газовой молекулы равен

$$I = M_{\text{п}} r^2, \quad (10.11)$$

где  $M_{\text{п}}$  – приведенная масса молекулы.

Приведенную массу молекулы рассчитывают по известным атомным массам  $A_1$  и  $A_2$ :

$$M_{\text{п}} = \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2} \frac{m_{\text{с}}}{12} = \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}, \quad (10.12)$$

где  $m_{\text{с}}$  – масса атома углерода;  $m_{\text{с}}/12 = 1,66 \cdot 10^{-27}$  кг.

С учетом формулы (10.11) кинетическую энергию вращательного движения молекул можно выразить в виде

$$E_{\text{вр}} = I \omega^2 / 2, \quad (10.13)$$

где  $\omega$  – угловая скорость вращения атомов относительно оси.

Энергию вращательного движения можно представить как функцию вращательного квантового числа  $j$  и момента инерции  $I$  молекул:

$$E_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1), \quad (10.14)$$

где  $h$  – постоянная Планка.

Энергия вращательного движения молекул определяется

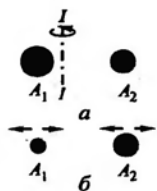


Рис. 10.4. Схема вращательного (а) и колебательного (б) движения атомов в двухатомной молекуле ( $I-I$  – ось симметрии; масса атома  $A_1 > A_2$ )

квантовым числом  $j$ , которое принимает значения  $0, 1, 2, 3$  и т. д. и зависит от произведения  $j(j+1)$ .

При переходе молекул с низкого вращательного энергетического уровня  $E'_{вр}$  на более высокий  $E''_{вр}$  поглощается квант света

$$h\nu = \Delta E_{вр} = E''_{вр} - E'_{вр} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} [j''(j''+1) - j'(j'+1)]. \quad (10.15)$$

Разрешенными для вращательных переходов являются такие, в которых квантовое число меняется на  $+1$  при поглощении и на  $-1$  при излучении света. В случае поглощения  $j'' - j' = +1$  или  $j'' = j' + 1$ . С учетом этого уравнение (10.15) упрощается:

$$h\nu = \Delta E_{вр} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} 2(j'' + 1) \quad (10.16)$$

или

$$\nu = \left( \frac{h}{4\pi^2} / I \right) (j'' + 1), \quad \nu = \Delta E_{вр} / h. \quad (10.17)$$

Величину, зависящую только от момента инерции молекул, называют *вращательной постоянной*. Ее можно выразить в джоулях или в единицах, обратных длине. В первом случае вращательная постоянная равна

$$B = h^2 / 8\pi^2 I. \quad (10.18)$$

С учетом того, что постоянная Планка имеет размерность Дж · с, а момент инерции  $I$  – кг · м<sup>2</sup>, размерность вращательной постоянной в соответствии с формулой (10.18) будет следующей (1 Дж = м<sup>2</sup> · кг · с<sup>-2</sup>):

$$\frac{[\text{Дж}]^2 \cdot [\text{с}^2]}{[\text{кг}] \cdot [\text{м}^2]} = \frac{[\text{Дж}] \cdot [\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}] \cdot [\text{с}^2]}{[\text{м}^2 \cdot \text{кг}]} = \text{Дж}.$$

В спектроскопии вращательную постоянную представляют в единицах, обратных длине волны ( $C$  – скорость света), т. е.

$$\tilde{B} = h / 8\pi^2 C I. \quad (10.19)$$

Размерность вращательной постоянной в этом случае будет выглядеть

$$\frac{[\text{Дж} \cdot \text{с}]}{[\text{кг} \cdot \text{м}^2] \cdot [\text{м} \cdot \text{с}^{-1}]} = \frac{[\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}] \cdot [\text{с}]}{[\text{кг} \cdot \text{м}^2] \cdot [\text{м} \cdot \text{с}^{-1}]} = \text{м}^{-1}.$$

Разность частот соседних полос поглощения вращательных спектров можно связать с вращательной постоянной:

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 I} (j - 1 + j) = \frac{h}{4\pi^2 I} = 2\tilde{B}C. \quad (10.20)$$

С учетом значения вращательной постоянной энергии вращательного движения молекулы равна

$$E_{вр} = \tilde{B} j(j+1). \quad (10.21)$$

В соответствии с формулой (10.20) вращательные спектры состоят из серии линий, отстоящих друг от друга на расстоянии  $\Delta\nu$  или  $2\tilde{B}C$ . Эту величину определяют экспериментально. Затем по формуле (10.20) находят момент инерции

$$I = h / 8\pi^2 \tilde{B}C. \quad (10.22)$$

По величине момента инерции по формуле (10.11) определяют расстояние (или длину связи) между атомами, а именно:

$$r = \sqrt{I / M_{п.}} \quad (10.23)$$

Таким образом, на основе линий спектра, характеризующих вращательное движение молекул, с помощью формул (10.20) – (10.23) можно точно определить один из важнейших структурных параметров молекул – длину связи между атомами.

Покажем возможность подобного определения на примере молекул HCl. Экспериментально найдена разность частот соседних линий поглощения в дальней ИК-области спектра, частота поглощения в молекуле HCl  $\Delta\nu = 2135 \text{ м}^{-1}$ . Эти сведения являются достаточными для определения момента инерции, вращательной постоянной, приведенной массы, межядерного расстояния и энергии вращательного движения молекулы на вращательном квантовом уровне  $j = 6$ .

Воспользуемся формулой (10.19) и с учетом того, что постоянная Планка  $h$  равна  $0,66252 \cdot 10^{-33} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ ,  $\Delta\nu = 2\tilde{B}C$ , а  $2\tilde{B} = 2135$  и скорость света  $C = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ , рассчитаем момент инерции

$$I = \frac{h}{4\pi^2 \Delta\nu} = \frac{0,663 \cdot 10^{-33}}{4 \cdot 3,14^2 \cdot 2135 \cdot 3 \cdot 10^8} = 2,62 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Постоянную величину  $h$  используем с точностью до третьего знака. Согласно формуле (10.18) вращательная постоянная равна

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I} = \frac{(0,662 \cdot 10^{-33})^2}{8 \cdot 3,14^2 \cdot 2,622 \cdot 10^{-47}} = 0,212 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

Приведенную массу рассчитываем по формуле (10.12)

$$M_{п.} = \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2} = \frac{1,66 \cdot 10^{-27}}{1 + 35} = \frac{1 \cdot 35}{1 + 35} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 1,614 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

По формуле (10.11) определим расстояние между ядрами атомов

$$r = \sqrt{\frac{I}{M_n}} = \frac{2,622 \cdot 10^{-47}}{1,614 \cdot 10^{-27}} = 1,274 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,1274 \text{ нм}.$$

Воспользуемся формулой (10.21) для определения энергии вращательного движения молекулы

$$E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = 0,21 \cdot 10^{-21} \cdot 6(6+1) = 8,904 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

Подведем итоги. По экспериментально полученным спектрам определяют параметры, которые позволяют найти момент инерции ( $I$ ). Зная момент инерции, не составляет труда с помощью приведенных формул определить расстояние между атомами, которое соответствует длине химической связи. Таким образом определена длина связи между атомами углерода в виде С-С, С=C, С≡С, которая равна 0,154, 0,134, 0,120 нм соответственно. Двойная, а тем более тройная связь между атомами углерода короче и, тем самым, прочнее, нежели одинарная связь.

Точность определения параметров, полученных при обработке вращательных спектров, достаточно велика: в отношении межъядерного расстояния она составляет  $10^{-4} - 10^{-2}$  нм, углов между связями - не более нескольких десятков минут; при определении изотопного состава отношение их масс определяется с точностью  $10^{-7} - 10^{-6}$ . Кроме того, вращательные спектры дают возможность определить электрический дипольный момент, симметрию расположения ядер в молекуле и ряд параметров, ее характеризующих (спин, квадрупольный момент\* и некоторые другие).

### 10.3. Колебательные и электронные спектры. Спектры комбинационного рассеяния

Колебательные спектры обусловлены колебаниями атомов в молекуле. Простейшее колебательное движение двухатомной молекулы осуществляется вдоль линии, связывающей атомы (рис. 10.4, б), и может вызвать диссоциацию молекул на атомы. По энергии диссоциации определяют энергию связи между атомами в молекуле. За силы притяжения в молекуле ответственно взаимодействие электронов, а за силы отталкивания - взаимодействие атомов.

Квантовое уравнение энергии гармонического колебательно-го движения, когда ядра атомов возвращаются в первоначаль-

ное положение, выглядит следующим образом:

$$E_{\text{кол}} = \left(u + \frac{1}{2}\right) \hbar \nu_{\text{кол}}, \quad (10.24)$$

где  $u$  - колебательное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2, 3 и т. д.

Частота гармонического колебательного движения, или собственная частота колебаний атомов в молекуле  $\nu_{\text{кол}}$ , равна

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{M}}, \quad (10.25)$$

где  $f$  - силовая постоянная данной молекулы.

При больших амплитудах колебания становятся ангармоничными, когда ядра атомов не возвращаются в первоначальное положение. Коэффициент ангармоничности  $X$  равен

$$X = \hbar \nu_{\text{кол}} C / 4D, \quad (10.26)$$

где  $D$  - энергия диссоциации молекул.

С учетом ангармоничности колебательного движения [ $X$ , см. формулу (10.26)] уравнение (10.24) принимает вид

$$E_{\text{кол}} = \left(u + \frac{1}{2}\right) \hbar \nu_{\text{кол}} = \frac{\hbar^2 \nu_{\text{кол}}^2}{4D} \left(u + \frac{1}{2}\right)^2. \quad (10.27)$$

Тогда частота колебаний, соответствующая переходу  $u_0 \rightarrow u$  ( $u_0 = 0; u = 1$ ), равна

$$\nu = \nu_{\text{кол}} [u - X(u+1)]. \quad (10.28)$$

По интенсивности и положению полос поглощения в ИК-спектре определяют  $\nu$  и  $D$ . Энергию диссоциации молекул находят по сжиганию спектральных полос на границе спектра, когда  $\nu = \nu_{\text{кол}}$ . По расположению колебательных спектров в соответствии с формулой (10.28) определяют частоту колебательного движения молекул.

Энергию диссоциации можно определить при помощи следующей формулы:

$$D = E_{\text{макс}} - E_0 = \hbar \nu_{\text{макс}}, \quad (10.29)$$

где  $E_{\text{макс}}$ ,  $E_0$  - энергии молекулы на внешнем и основном колебательных уровнях.

Определенная по формуле (10.29) энергия диссоциации включает энергию возбуждения атома  $E_0$  и собственно энергию диссоциации молекулы на два атома  $D$ .

Максимальное квантовое число определяют с учетом коэффициента ангармоничности

$$u_{\text{макс}} = (1 - X) / 2X. \quad (10.30)$$

\* Совокупность двух противоположных по знаку диполей.

Оно показывает число максимально возможных уровней энергии колебательного движения молекул.

В качестве примера рассмотрим молекулу HF, коэффициент ангармоничности которой составляет 0,02183, а основная частота колебательного движения равна  $4,14 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ . Определим максимальное квантовое число и энергию диссоциации.

Вспользуемся формулой (10.30) и рассчитаем максимальное квантовое число

$$\nu_{\text{макс}} = \frac{1 - X}{2X} = \frac{1 - 0,02183}{2 \cdot 0,02183} = 22,4 \rightarrow 22.$$

Энергию диссоциации можно вычислить по формуле (10.26); в расчете на 1 моль вещества она выглядит следующим образом:

$$D = \frac{h c \nu_{\text{кол}} N_A}{4X} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \cdot 4,14 \cdot 10^5 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{4 \cdot 0,02183} = 567,3 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 567,3 \text{ кДж/моль}.$$

Электронные спектры обусловлены переходами электронов между различными электронными уровнями энергии и позволяют определить строение молекулы. Электронные переходы довольно значительной интенсивности могут осуществляться с одной связывающей молекулярной орбитали на другую, например  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$  (рис. 10.5). Переходы с несвязывающей орбитали на связывающую ( $n \rightarrow \pi^*$ ;  $n \rightarrow \sigma^*$ ) происходят при относительно большей длине волны и характеризуются меньшей интенсивностью.

Электронные спектры дают информацию о расположении электронных уровней молекул, т. е. одного из основных параметров строения молекул.

Молекулы способны не только испускать и поглощать свет, но и рассеивать его. Рассеяние света может быть двух видов: рэлеевским и комбинационным. Когда частоты падающего  $\nu_0$  и рассеянного  $\nu_p$  света равны (соответственно остается без изменения энергия молекул), рассеяние называют *рэлеевским* (по имени физика Дж.У.Рэля), или упругим.

В отличие от рэлеевского при комбинационном рассеянии частота рассеянного света  $\nu_p$  отличается от частоты внешнего электромагнитного излучения  $\nu_0$ , т. е.

$$\nu_p = \nu_0 \pm \Delta\nu_p. \quad (10.1)$$

Комбинационное рассеяние было впервые описано индийским ученым Раманом и по этой причине его называют также рамановским. Независимо от Рамана это рассеяние было открыто и советским физиком Мандельштамом.

По отношению к частоте внешнего электромагнитного излучения частота рассеяемого излучения (света) может быть смещена в более коротковолновую, именуемую *антистоксовой*, и в длинноволновую (*стоксовую*) области.

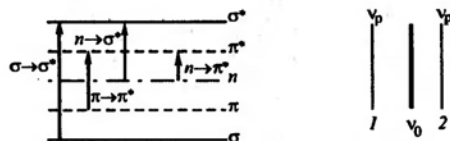


Рис. 10.5. Типы электронных переходов

Рис. 10.6. Схема комбинационного рассеяния:

1 - стоксово; 2 - антистоксово

Стоксовые линии спектра определяются неупругим рассеянием, когда под действием кванта света  $h\nu$  некоторые молекулы из основного состояния переходят в более высокое энергетическое состояние, на что затрачивается часть внешней энергии; поэтому рассеянный свет будет иметь меньшую энергию, т. е.  $\nu_p < \nu_0$ , что соответствует условиям, отраженным в формулах (10.6) и (10.7). Стоксовыми линиями спектра соответствуют частоты  $\Delta\nu_p = \nu_0 - \nu_p$  (рис. 10.6).

Если энергия кванта передается молекулам, находящимся в возбужденном состоянии, то возникает рассеянный квант с энергией, а следовательно, и с частотой, превышающей частоту внешнего излучения, т. е.  $\nu_p > \nu_0$ . Линии спектра с частотой  $\Delta\nu_p = \nu_p - \nu_0$  будут *антистоксовыми*.

Спектры комбинационного рассеяния позволяют проводить расчет длин химических связей, например C-C, C=C, и определять влияние на них внутримолекулярных взаимодействий.

Спектральные методы анализа, основанные на исследовании спектров поглощения, испускания, рассеяния, широко применяют на практике в различных отраслях промышленности, в том числе и в пищевой. Они позволяют определять содержание различных веществ в широком диапазоне концентраций от  $10^{-3}\%$  до 40%.

В зависимости от цели исследований, свойств анализируемых веществ, природы спектров, области длин волн внешнего излучения и других факторов, спектроскопические методы подразделяются на атомно-флуоресцентный анализ, спектрофотометрию, фотометрический анализ, рентгеновскую спектроскопию, ИК-спектроскопию и др.

По спектрам поглощения и испускания в ИК-области (см. табл. 10.1) можно получать сведения об энергии вращательных и колебательных движений молекул, а следовательно, и о свойствах, которые эти движения обуславливают.

Таблица 10.1. Возможности молекулярной спектроскопии для идентификации некоторых веществ

Область спектра	Определяемые вещества
Инфракрасная (ИК)	Пестициды, витамины, пищевые красители, продукты переработки растительного и пищевого сырья
Видимая	Сахара, белки, жиры, углеводы, аминокислоты, примеси сахара, крахмала и муки
Ультрафиолетовая (УФ)	Примеси металлов, железо, медь, кобальт, никель, хром



## РАСТВОРЫ

Некоторые сведения о применении различных видов спектроскопии приведены в табл. 10.1.

Дальнейшее развитие молекулярная спектроскопия нашла в так называемой *Фурье-спектроскопии*. Получение спектров в этом методе происходит в два приема: сначала регистрируется интерферограмма исследуемого излучения, а затем путем ее преобразования вычисляются спектры (в том числе и с помощью ЭВМ). Фурье-спектроскопия обладает большей разрешающей способностью по сравнению с ИК-спектроскопией.

Для изучения свойств органических соединений (строения и реакционной способности) применяют резонансные методы: ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), основанные на резонансном поглощении энергии ядрами атомов или неспаренными электронами в магнитном поле. Спектроскопия комбинационного рассеяния получила бурное развитие благодаря внедрению лазерной техники.

Основными достоинствами спектроскопических методов являются: высокая чувствительность, избирательность и универсальность; во многих методах – простота и доступность измерения спектра и информативность.

В заключение отметим, что материал этого раздела показывает лишь возможности физических методов для определения важнейших параметров молекул, которые характеризуют структуру вещества и его химические свойства (реакционную способность, растворимость и многие другие).

Растворы широко распространены в природе и повсеместно используются на практике. Химически чистые вещества по существу отражают их предельное состояние, которое, строго говоря, не достигается. Даже металлы, получаемые методом вакуумной и зонной плавки, содержат ничтожное количество примесей, достигающее  $10^{-6}\%$ , а значит, являются твердыми растворами.

В жидких растворах существенно изменяются условия протекания химических реакций. Многие технологические процессы протекают только в растворах (разделение промышленных и природных жидких смесей, получение необходимых веществ методом экстракции, ректификации, кристаллизации и т. д.). Исключительная роль во всех биологических процессах и большинстве производственных технологий принадлежит водным растворам. Неводные растворы применяют главным образом при производстве полимеров, красителей, лаков и других веществ.

Технология некоторых отраслей промышленности базируется на твердых растворах, свойства которых, в частности, определяют прочность и работоспособность металлических сплавов и искусственных материалов с заранее заданными характеристиками.

Качественное (фазовое) состояние и количественные характеристики растворов определяются некоторыми константами (например, температурой замерзания и кипения) и параметрами (составом, концентрацией, давлением пара над раствором и др.).

Содержание раздела позволяет:  
уяснить способы выражения концентрации растворенного вещества в жидких растворах [формулы (11.4) – (11.8)] и классификацию растворов на жидкие, твердые и газовые;

рассмотреть термодинамический подход к процессу образования растворов [формулы (11.1) – (11.3)] и соотношение между химическим потенциалом и составом раствора [уравнения (11.9) – (11.11)], а также уяснить отличие идеальных растворов от предельно разбавленных и неидеальных растворов;

показать изменение давления насыщенного пара над раствором (рис. 11.1) по сравнению с чистым растворителем [закон Рауля, формулы (11.16) и (11.17)], общего и парциального давления от содержания растворенных веществ для идеальных и неидеальных растворов [рис. 11.2, формулы (11.18) и (11.19)];

рассмотреть причины повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания (збулоскопия и криоскопия) растворов с учетом положений термодинамики [рис. 11.3 и 11.4, формулы (11.20) – (11.23)] и состава раствора [формулы (11.25) – (11.28)];

получить представления об осмосе и осмотическом давлении [рис. 11.5, формулы (11.31) – (11.37)] и о связи неидеальных растворов с идеальными путем введения понятия об активности [формулы (11.38) – (11.44)];

уяснить суть законов Гиббса–Конвалова [рис. 12.1–12.3, формулы (12.1) – (12.18)] и технологических процессов, которые базируются на практическом применении этих законов, а именно дистилляции, ректификации [рис. 12.4, формулы (12.20) и (12.22)], а также перегонки с водяным паром [рис. 12.5];

обратить внимание на причины образования твердых растворов (разд. 13.1) и на построения диаграмм состояния твердых растворов с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях (рис. 13.1) и с эвтектикой (рис. 13.2);

получить сведения о принципах термического анализа твердых растворов и построения по кривым охлаждения фазовых диаграмм (рис. 13.3 и 13.4);

определить причины растворения газов в жидкостях и количественные характеристики этого процесса через коэффициент растворимости [соотношение (13.2)] на основании закона Генри [формулы (13.3) и (13.4)] и с учетом изменения внешних условий [давления и температуры, формулы (13.5) и (13.7)], а также при наличии в жидкой среде электролитов [формула (13.6)];

ознакомиться с графическим определением состава трехкомпонентных систем (рис. 13.7), распределением концентрации в двух несмешивающихся жидкостях на основании закона распределения [рис. 13.8, формулы (13.8) – (13.10)] и процессом извлечения веществ путем экстракции [формулы (13.11) – (13.17)].

## Глава 11

### КОЛЛЕКТИВНЫЕ (КОЛЛИГАТИВНЫЕ) СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Некоторые свойства растворов обусловлены природой растворителя и концентрацией растворенного вещества и не зависят от свойств растворенного вещества. Их принято называть *коллективными (коллигативными)*. К числу коллективных свойств относятся понижение давления пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания жидких растворов, осмос и осмотическое давление.

Коллективные свойства растворов определяют изменение химического потенциала жидкого растворителя в присутствии растворенного вещества.

#### 11.1. Характеристика и свойства растворов

*Раствором* называют термодинамически устойчивую однородную систему переменного состава, образованную из двух и более компонентов.

Раствор – менее упорядоченная система, чем растворитель и растворенное вещество по отдельности. По этой причине растворение сопровождается значительным увеличением энтропии. В соответствии с условием (5.4)  $\Delta G < \Delta H - T\Delta S$ , когда  $\Delta S > 0$ , энергия Гиббса  $\Delta G < 0$ , т. е. процесс растворения становится самопроизвольным. Кроме того, в большинстве случаев процесс растворения сопровождается выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ), что также способствует более интенсивному протеканию самопроизвольного процесса. Достаточно вспомнить самопроизвольный процесс растворения серной кислоты в воде, который сопровождается бурным выделением теплоты. Реже наблюдается поглощение теплоты, например при растворении нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в воде. Но и в этих условиях энтропийный фактор превышает энтальпийный, и согласно условию (5.4)  $\Delta G < 0$ , т. е. процесс растворения будет также самопроизвольным.

В связи с самопроизвольностью процесса растворения в природе чистые вещества, состоящие из одного компонента, почти не встречаются.

Таким образом, процесс образования растворов происходит самопроизвольно и обусловлен уменьшением энергии Гиббса,  $dG < 0$ . Если химический потенциал растворяемого компонента (твердого, жидкого или газообразного) обозначить через  $\mu_i^k$ , а в растворе через  $\mu_i^p$ , то изменение энергии Гиббса при растворении  $n_i$  числа молей будет следующим:

$$dG = \mu_i^p dn_i - \mu_i^k dn_i \leq 0. \quad (11.1)$$

(Знак меньше соответствует самопроизвольному процессу, а знак равенства – равновесному.)

Растворение возможно, когда выполняется условие

$$\mu_i^k > \mu_i^p. \quad (11.2)$$

После образования раствора и достижения равновесного со-

стояния, когда  $dG = 0$ , из формулы (11.1) следует

$$\mu_i^k = \mu_i^p. \quad (11.3)$$

Условия, выражаемые соотношениями (11.1) – (11.3), справедливы для всех растворов, независимо от агрегатного состояния его компонентов.

Рассмотрим классификацию растворов. Растворы могут быть жидкими, твердыми и газовыми.

В *твердых растворах* происходит образование гомогенной системы из твердых компонентов, подробнее см. разд. 13.1 и 13.2.

*Газовые растворы* – это растворы газов, жидкостей и твердых тел в газах. В пределе при нулевом давлении любой реальный газ представляет систему независимых друг от друга частиц, т. е. обладает признаками идеальной системы. Смесь этих газов, называемая идеальным газом, подчиняется закону Дальтона:  $p = \sum p_i$  (где  $p$  – общее давление;  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -го компонента). С повышением давления появляется взаимодействие между частицами, тогда смесь реальных газов, паров жидкости и твердых тел рассматривают как газовый раствор.

Наибольшее распространение получили *жидкие*, в частности *водные, растворы*. В случае растворов “жидкость – газ” и “жидкость – твердое тело” растворителем принято считать жидкость. У растворов “жидкость – жидкость” растворителем считают компонент, который находится в избытке по сравнению с другими компонентами, именуемыми растворенными веществами.

В зависимости от свойств растворенного вещества различают жидкие растворы *неэлектролитов, электролитов* (см. гл. 12) и *высокомолекулярных соединений* (ВМС). Последние являются предметом рассмотрения в коллоидной химии.

Согласно химической классификации, растворители подразделяются на *неорганические и органические*. Важнейшим неорганическим растворителем является вода. Различают растворители *полярные и неполярные*, низко- и высококипящие и т. д.

По характеру участия в кислотно-основном процессе все растворители можно разделить на две группы – *апротонные и протолитические*. К апротонным растворителям относятся вещества, молекулы которых не способны ни отдавать, ни присоединять протоны – они не вступают в протолитическое взаимодействие с растворенным веществом. К ним относятся углеводы и их галогенопроизводные (бензол, толуол, петролейный эфир, бензин, керосин, дихлорэтан, тетрахлорид углерода и др.). Протолитические растворители – это химические соединения, молекулы которых способны отдавать или принимать протоны. К ним относятся спирты, кетоны, безводные кислоты, жидкий аммиак, пиридин, гидразин, многие амины и др.

Содержание растворенного компонента в растворе оценивают *концентрацией*. (Максимальную равновесную концентрацию называют *растворимостью*.)

Концентрацию компонентов раствора выражают через массу и молярную доли, молярность и моляльность. Рассмотрим

более подробно эти способы выражения концентрации и связь между ними.

*Массовая доля*  $N_M$  компонента равна отношению массы компонента  $M_i$  к общей массе всех компонентов раствора  $\sum M_i$  и является безразмерной величиной:

$$N_M = M_i / \sum_{i=k}^{i=1} M_i. \quad (11.4)$$

Аналогично *молярная доля*  $N$  есть отношение числа молей  $n_i$  одного компонента к суммарному числу молей всех компонентов раствора:

$$N_i = n_i / \sum_{i=1}^{i=k} n_i. \quad (11.5)$$

Сумма молярных долей всех компонентов раствора равна единице:

$$\sum_{i=1}^{i=k} N_i = 1. \quad (11.6)$$

*Молярная концентрация*  $c$  (или *молярность*) определяется числом молей вещества, растворенного в 1 м<sup>3</sup> или литре раствора, т. е.

$$c = n/V \text{ (кмоль/м}^3 \text{ или моль/л)}, \quad (11.7)$$

где  $V$  – объем раствора, м<sup>3</sup> или л.

*Молярная концентрация*  $m$  (или *моляльность*) равна числу молей  $n$  растворенного вещества в 1 кг или 1000 г растворителя (ее размерность соответственно кмоль/кг или моль/г):

$$m = n \cdot 1000/M_p, \quad (11.8)$$

где  $M_p$  – масса растворителя.

На практике обычно пользуются дольными способами выражения состава или молярной концентрацией.

В табл. 11.1 приведены соотношения между различными способами выражения состава растворов, чтобы в случае необходимости по одной известной концентрации определить другие способы выражения состава.

В качестве примера проведем расчет  $c$ ,  $m$  и  $N$  по известной массовой доле серной кислоты  $N_M$ , равной 98%; плотность раствора равна 1,84 г/л, молярные массы компонентов раствора равны  $M = 98$  и  $M_p = 18$  г/моль.

Вспользуемся соотношениями из табл. 11.1.

Молярность раствора равна

$$c = \frac{10 \rho N_M}{M} = \frac{10 \cdot 1,84 \cdot 98}{98} = 18,4 \text{ моль/л} = 18,4 \text{ кмоль/м}^3.$$

Таблица 11.1. Соотношение между различными способами выражения состава растворов

Способ выражения (№ формулы)	Формулы для расчета состава через			
	массовую долю $N_M$	молярность $c$	моляльность $m$	мольную долю $N$
Массовая доля $N_M$ (11.4)	$N_M = N_M$	$N_M = \frac{cM}{10\rho}$	$N_M = \frac{100mM}{mM + 1000}$	$N_M = \frac{100N}{N + (1-N)M_p/M}$
Мольная доля $N$ (11.5)	$N = \frac{N_M}{N_M + (100 - N_M)M/M_p}$	$N = \frac{c}{c + \frac{1000\rho - c}{M_p}}$	$N = \frac{m}{m + \frac{1000}{M_p}}$	$N = N$
Молярность $c$ (11.7)	$c = \frac{10\rho N_M}{M}$	$c = c$	$c = \frac{1000\rho m}{mM + 1000}$	$c = \frac{1000\rho N}{mM + M_p(1-N)}$
Моляльность $m$ (11.8)	$m = \frac{100N_M}{M(100 - N_M)}$	$m = \frac{c}{\rho - c \frac{M}{1000}}$	$m = m$	$m = \frac{1000N}{(1-N)M_p}$

Примечание:  $M, M_p$  – молярные массы растворенного вещества и растворителя соответственно;  $\rho$  – плотность раствора.

Моляльность раствора составляет

$$m = \frac{100N_M}{M(100 - N_M)} = \frac{100 \cdot 98}{98(100 - 98)} = 50 \text{ моль/г} = 50 \text{ кмоль/кг.}$$

Мольная доля серной кислоты равна

$$N = \frac{N_M}{N_M + (100 - N_M)M/M_p} = \frac{98}{98 + (100 - 98)98/18} = 0,90 \text{ или } 90\%.$$

Растворы подразделяют также на *идеальные, предельно разбавленные и концентрированные*\*.

В идеальных растворах энергия взаимодействия молекул разных компонентов одна и та же; все молекулы раствора (растворенных веществ и растворителя) обладают одинаковым силовым полем, а объемы молекул всех компонентов равны. В идеальном жидком растворе, в отличие от идеального газа, между молекулами существует взаимодействие. Одинаковая энергия взаимодействия

всех молекул в растворе приводит к их равномерному распределению в объеме. Поэтому энтропия смешения компонентов идеального раствора  $\Delta S$  равна энтропии смешения идеального газа  $\Delta S_{\text{и.г.}}$ .

Одинаковый объем всех молекул обуславливает неизменность объема системы при образовании идеального раствора. Тепловой эффект при этом образовании идеального раствора равен нулю. В связи с этим можно дать другое определение идеальных жидких растворов. *Идеальными будут такие растворы, образование которых из компонентов, взятых в одинаковом агрегатном состоянии и в любых соотношениях, не сопровождается изменением объема и тепловым эффектом, а изменение энтропии равно изменению энтропии при смешении идеальных газов, т. е.*

$$\Delta V = 0, \Delta H = 0, \Delta S = \Delta S_{\text{и.г.}}$$

Объем и энтальпия идеальных растворов аддитивны и зависят от состава раствора.

Следует иметь в виду, что идеальными могут считаться растворы, когда выполняются все выше перечисленные условия и, кроме того, должны быть равны парциальные давления компонентов, у них должны быть одинаковая температура и одно и то же агрегатное состояние.

Идеальные растворы потому и называются идеальными, что они не существуют в действительности. Однако имеется значительное число растворов, близких по свойствам к идеальным растворам. К ним относятся разбавленные растворы.

Энергия Гиббса  $i$ -го компонента идеального раствора численно равна химическому потенциалу и с учетом формулы (5.4) может быть представлена следующим образом:

$$\Delta G_i = \mu_i = \Delta H_i - T\Delta S_i$$

Когда  $\Delta H_i = 0$ , химический потенциал  $i$ -го компонента в идеальном растворе равен

$$\mu_i^p = \mu_i + RT \ln N_i, \quad (11.9)$$

где  $\mu_i$ ,  $\mu_i^p$  – химические потенциалы  $i$ -го индивидуального компонента в растворе;  $N_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента.

Продифференцируем уравнение (11.9) и получим

$$d\mu_i^p = RT d \ln N_i. \quad (11.10)$$

В связи с тем, что  $d \ln N_i = dN_i/N_i$ , из уравнения (11.10) получаем

$$\left( \frac{\partial \mu_i^p}{\partial N_i} \right)_{p,T} = \frac{RT}{N_i}. \quad (11.11)$$

Уравнение (11.11) показывает соотношение между химическим потенциалом компонентов идеального раствора и его составом, определяемым мольной долей компонентов раствора.

Рассмотрим *предельно разбавленные растворы*, которые часто называют просто *разбавленными*. Концентрация растворенного вещества в разбавленном растворе бесконечно мала, поэтому взаимодействием между его молекулами можно пренебречь.

\* Согласно термодинамической классификации, помимо идеальных различают регулярные и атермические растворы.

Тогда предельно разбавленные растворы можно описать закономерностями и уравнениями, которые справедливы для идеальных растворов.

*Неидеальные растворы* не подчиняются закономерностям идеальных и предельно разбавленных растворов. Однако, введя вспомогательные величины, свойства неидеальных растворов тоже можно выразить через закономерности идеальных растворов (подробнее см. разд. 11.5).

## 11.2. Давление насыщенного пара над раствором

Давление насыщенного пара над раствором ( $p_A$ , рис. 11.1) при нелетучем растворенном веществе В отличается от давления насыщенного пара над чистым растворителем  $p_A^0$ . Для нахождения этого отличия в зависимости от состава идеального раствора рассмотрим условия равновесия  $i$ -го компонента в растворе и в паровом состоянии. По условию (11.3) это равновесие определяется равенством химических потенциалов:

$$\mu_i^p = \mu_i^r, \quad (11.12)$$

где  $\mu_i^p$  и  $\mu_i^r$  — химические потенциалы  $i$ -го компонента в растворе и в паровом состоянии.

Химический потенциал можно выразить через парциальное давление по уравнению (6.17):  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$ . Если  $i$ -й компонент подчиняется законам идеальных газов, то, дифференцируя это уравнение, получим

$$d\mu_i = RT d \ln p_i. \quad (11.13)$$

Из уравнений (11.10) и (11.13) выразим изменение мольной доли растворенного вещества следующим образом:

$$d \ln p_i = d \ln N_i. \quad (11.14)$$

Проведем интегрирование этого уравнения от  $p_A^0$  и  $N_A = 1$  до  $p_A$  и  $N_A$ , изменяющегося в пределах  $1 < N_A < 0$ , где  $N_A$  — мольная доля растворителя в растворе [см. формулу (11.5)]; для чистого растворителя  $N_A = 1$ .

После интегрирования уравнения (11.14) получим

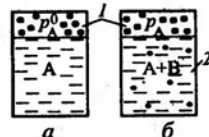
$$\ln(p_A / p_A^0) = \ln N_A. \quad (11.15)$$

Из равенства (11.15) и в соответствии с рис. 11.1 получим

$$p_A / p_A^0 = N_A, \quad p_A = N_A p_A^0. \quad (11.16)$$

Давление насыщенного пара растворителя над раствором равно произведению его давления над чистым растворителем на его мольную долю.

Рис. 11.1. Давление насыщенного пара  $p_A^0$  (а) над чистым растворителем и над раствором  $p_A$  (б)



Согласно равенству (11.6), мольная доля растворенного вещества равна  $N_B = 1 - N_A$ . Тогда уравнение (11.16) трансформируется в

$$p_A / p_A^0 = 1 - N_B, \quad (p_A^0 - p_A) / p_A^0 = N_B. \quad (11.17)$$

Формулы (11.16) и (11.17) отражают различные способы выражения закона Рауля.

Разность  $(p_A^0 - p_A)$  характеризует понижение давления насыщенного пара над раствором, а отношение  $(p_A^0 - p_A) / p_A^0$  — относительное понижение давления насыщенного пара.

Тогда закон Рауля формулируется следующим образом: *относительное понижение давления пара над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.*

Закон Рауля применим к идеальным и сильно разбавленным растворам.

В качестве примера вычислим давление пара при 373 К (100 °С) над водным раствором сахарозы, мольная доля которой составляет  $N_B = 1,01 \cdot 10^{-3}$ ; для воды  $p_A^0 = 1,013 \cdot 10^5$  Па. Согласно уравнению (11.17),

$$p_A = p_A^0 - p_B N_B = 1,013 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5 \cdot 1,05 \cdot 10^{-3} = 1,012 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Как следует из полученных данных, над раствором сахарозы происходит весьма незначительное снижение давления насыщенного пара воды по сравнению с чистой водой.

Для идеальных и разбавленных растворов, когда оба компонента являются летучими, общее давление пара над раствором  $p$  будет равно сумме парциальных давлений его компонентов; для раствора, содержащего компоненты А и В, общее давление  $p = p_A + p_B$ .

На основании уравнения (11.16), как для компонента А, так и для компонента В, можно считать  $p_B = N_B p_B^0$ , а  $N_A = 1 - N_B$ . Общее давление будет равно

$$p = p_A + p_B = N_A p_A^0 + N_B p_B^0 = (1 - N_B) p_A^0 + N_B p_B^0 = p_A^0 + N_B (p_B^0 - p_A^0). \quad (11.18)$$

Уравнение (11.18) характеризует линейную зависимость давления от мольной доли компонента В (рис. 11.2). На рисунке по оси ординат слева отложены парциальные давления компо-

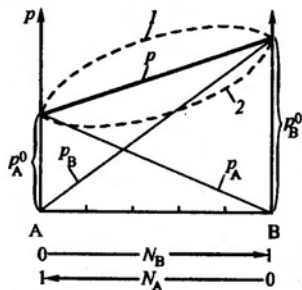


Рис. 11.2. Зависимость общего  $p$  и парциальных давлений пара ( $p_A$ ,  $p_B$ ) от мольной доли компонентов раствора: 1, 2 – положительное и отрицательное отклонения для неидеальных растворов

нента А, которые изменяются от 0 до  $p_A^0$ , а справа – изменения парциального давления компонента В. Общее давление  $p$  изменяется от  $p_A^0$  до  $p_B^0$ . Линейная зависимость общего и парциальных давлений от состава раствора характерна для идеальных и разбавленных растворов.

Практически, идеальными свойствами обладает раствор бензола в толуоле, что объясняется незначительностью сил межмолекулярного взаимодействия между молекулами всех компонентов раствора. Поэтому общее давление над раствором бензола в толуоле равно сумме парциальных давлений каждого из компонентов, что соответствует формуле (11.18) и рис. 11.2.

В случае предельно разбавленных растворов, концентрация растворенного вещества в которых бесконечно мала, давление пара (газа) растворителя выражается в соответствии с законом Рауля (11.16):

$$p_r = p_r^0 N_A = p_r^0 (1 - N_B).$$

Давление паров растворенного вещества, которого в предельно разбавленном растворе ничтожно мало, не подчиняется закону Рауля. В этом случае давление пара над раствором описывается законом Генри, который формулируется следующим образом: при постоянной температуре парциальное давление растворенного вещества  $p_r$  пропорционально его мольной доле.

$$p_r = k_r N_B, \quad (11.19)$$

где  $k_r$  – коэффициент пропорциональности, называемый константой Генри, которая зависит от температуры и природы компонентов раствора, но не зависит от давления.

Для неидеальных растворов в линейная зависимость общего давления от состава раствора нарушается: наблюдаются положительное (кривая 1, рис. 11.1) и отрицательное (кривая 2) отклонения. Причем, как правило, эти отклонения одного знака как для общего давления  $p$ , так и для парциальных давлений  $p_A$  и  $p_B$  компонентов раствора.

В случае положительных отклонений общего давления пара от линейной зависимости неидеальные растворы образуются из чистых компонентов с поглощением теплоты ( $\Delta H > 0$ ), т. е. процесс растворения будет эндотермическим. Причина положительных отклонений заключается в уменьшении размеров частиц вследствие диссоциации молекул компонентов раствора.

В случае отрицательных отклонений общего давления пара от линейной зависимости растворение идет с выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ), процесс экзотермический, что связано с укрупнением частиц, формирующих раствор, вследствие их ассоциации.

### 11.3. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов (эбулиоскопия и криоскопия)

Из опыта известно, что температура замерзания растворов ниже, чем чистого растворителя.

Вспомним, например, мокрые московские тротуары в 20-градусный мороз. Это московские дворники посыпали лед солью и образовался раствор, который при этой температуре еще не замерзает.

В свою очередь температура кипения растворов выше. Разницу этих температур, т. е. понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения, обозначим  $\Delta T_3$  и  $\Delta T_{\text{кип}}$  соответственно. На рис. 11.3 представлены условия равновесия пара над раствором (а) для нелетучего компонента В и твердого тела (б), контактирующего с жидкостью. В отношении компонента А в соответствии с равенством (11.3) равновесное состояние между фазами систем, изображенных на рис. 11.3, будет следующим:

$$\mu_A^{\text{жр}} = \mu_A^{\text{г}}, \quad (11.20) \quad \mu_A^{\text{жр}} = \mu_A^{\text{тв}}, \quad (11.21)$$

где  $\mu_A^{\text{жр}}$ ,  $\mu_A^{\text{г}}$ ,  $\mu_A^{\text{тв}}$  – химические потенциалы компонента А в жидком растворе, в газообразном и твердом состоянии соответственно.

Согласно формуле (11.9), химический потенциал  $\mu_A^{\text{жр}}$  можно выразить следующим образом:

$$\mu_A^{\text{жр}} = \mu_A^{\text{ж}} + RT \ln N_A, \quad \mu_A^{\text{жр}} - \mu_A^{\text{ж}} = RT \ln N_A. \quad (11.22)$$

Уравнение (11.22) показывает изменение химического потенциала растворителя в присутствии растворенного вещества. В связи с тем, что мольная доля растворителя в растворе меньше единицы ( $N_A < 1$ ), а величина  $\ln N_A$  отрицательна ( $\ln N_A < 0$ ), в соответствии с уравнением (11.22) получим

$$\mu_A^{\text{ж}} > \mu_A^{\text{жр}}. \quad (11.23)$$

Из условий (11.22) и (11.23) следует, что химический потенциал чистого компонента превышает химический потенциал его в растворе на величину  $RT \ln N_A$  и зависит от температуры.



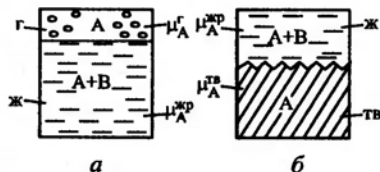


Рис. 11.3. Условия равновесия жидкость-газ (а) и жидкость-твердое тело (б)

При рассмотрении влияния растворенного вещества на изменение температуры кипения  $\Delta T_{\text{кип}}$  и замерзания  $\Delta T_3$  приняты следующие допущения: растворенное вещество считается нелетучим, т. е. отсутствует в газовой фазе, и в жидкости растворенное вещество не образует твердые растворы.

На основе этих допущений и с учетом условия (11.23) определим  $\Delta T_3$ , используя зависимость от температуры химического потенциала чистого растворителя и  $\mu$  растворителя в растворе (рис. 11.4). Для этого следует найти температуру, при которой одна фаза (газовая или твердая) имеет тот же химический потенциал, что и растворитель в растворе, и соблюдаются условия (11.20) и (11.21).

Вспользуемся рис. 11.4 и проведем через точку замерзания чистого растворителя (точка "з" на прямой 1) прямую, параллельную оси абсцисс. В точке "зр" она пересечет прямую 2, характеризующую химический потенциал раствора. Отрезок "зр-з" и будет соответствовать  $\Delta T_3$ .

Отрезок "з'-зр" равен  $\Delta \mu_A^ж = \mu_A^ж - \mu_A^ж$  и показывает на сколько снизился химический потенциал компонента в растворе.

По сравнению с чистым растворителем у раствора наблюдается повышение температуры кипения  $\Delta T_{\text{кип}}$  и снижение температуры замерзания  $\Delta T_3$ , которые равны

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}^P - T_{\text{кип}}, \quad \Delta T_3 = T_3 - T_3^P, \quad (11.24)$$

где  $T_{\text{кип}}^P$ ,  $T_3$  - температуры кипения и замерзания растворителя;  $T_{\text{кип}}^P$ ,  $T_3^P$  - температуры кипения и замерзания раствора соответственно.

Понижение температуры замерзания раствора объясняется тем, что растворенное вещество препятствует кристаллизации растворителя, т. е. переходу из жидкого в твердое состояние.

Повышение температуры кипения происходит вследствие присутствия в растворе нелетучего растворенного вещества, ко-

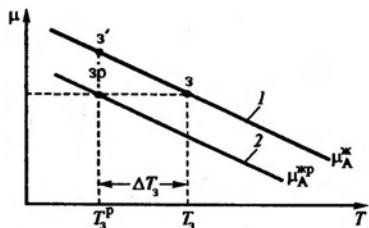
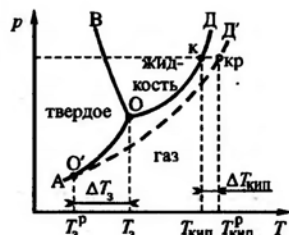


Рис. 11.4. Изменение химического потенциала в зависимости от температуры:

1 - для чистого растворителя  $\mu_A^ж$ ; 2 - для раствора  $\mu_A^ж$

Рис. 11.5. Диаграмма состояния воды и ее водных растворов



торое, как уже отмечалось, понижает давление пара растворителя. По этой причине давление пара над раствором будет достигнуто при более высокой температуре, чем при температуре кипения чистого растворителя.

Условия (11.24), определяющие повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания, можно показать на диаграмме состояния воды. Вернемся к рис. 7.3 и представим его в несколько измененном виде (рис. 11.5 без соблюдения размерности шкалы давления и температуры).

Растворители и растворы, в том числе вода и ее водные растворы, кипят при той температуре, когда давление их насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Температура кипения воды в зависимости от давления представлена кривой ОД рис. 11.5. Над водным раствором в соответствии с законом Рауля [см. формулы (11.16) и (11.17)] давление насыщенного пара снижается по сравнению с давлением пара над чистым растворителем. В отношении водных растворов это снижение характеризуется кривой О'Д'. Если при атмосферном давлении температура кипения воды соответствует точке "к" и равна  $T_{\text{кип}}$ , то для водного раствора она будет в точке "кр". При этом температура кипения увеличится на  $\Delta T_{\text{кип}}$  и будет равной  $T_{\text{кип}}^P$ .

Кривая ОА выражает давление насыщенного пара над льдом в системе твердое - газ. Эта система будет находиться в равновесии только тогда, когда давление насыщенного пара над льдом и над чистым растворителем будет одинаковым, что соответствует точке О для чистой воды. Для водных растворов, как твердых, так и жидких, давление насыщенных паров снижается, и равновесное состояние системы (в данном случае жидкость-твердое-газ) из точки О переместится в точку О'. Температура замерзания раствора будет равна  $T_3^P$  и понизится на величину  $\Delta T_3 = T_3 - T_3^P$ .

Повышение температуры кипения в зависимости от свойств раствора можно количественно определить двумя способами: на основе термодинамических представлений и из фазовых диаграмм состояния. Рассмотрим эти два способа.

Первый способ базируется на использовании уравнений (6.17) и (7.14), которые после некоторых преобразований (здесь опущены) можно представить в виде

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\Delta H_{\text{н}}} M_A m, \quad E = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\Delta H_{\text{н}}} M_A, \quad (11.25)$$

где  $\Delta H_{\text{н}}$  - молярная энтальпия испарения растворителя;  $M_A$  - молярная масса растворителя.

Величина  $E$  является постоянной для данного растворителя. Окончательно повышение температуры кипения можно выразить следующим образом:

$$\Delta T_{\text{кип}} = Et. \quad (11.26)$$

Здесь  $E$  – *эбулиоскопическая постоянная*, или моляльная константа повышения температуры кипения раствора;  $m$  – моляльная концентрация растворенного вещества.

Условие (11.26) можно получить, используя диаграмму фазового состояния. Вернемся к рис. 11.5. Для бесконечно разбавленного раствора и бесконечно малых участков кривой О'Д' можно считать, что эти участки прямолинейны. Отсюда следует, что повышение температуры кипения пропорционально давлению насыщенного пара, которое в свою очередь определяется концентрацией растворенного вещества. Иными словами, повышение температуры кипения пропорционально концентрации растворенного вещества, т. е.  $\Delta T_{\text{кип}} = Et$ , что и отражает уравнение (11.26).

Подчеркнем, что эбулиоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от растворенного вещества. В этом, собственно, и проявляются коллективные свойства раствора.

Согласно уравнению (11.25), эбулиоскопическая постоянная относительно велика для растворителя с высокой температурой кипения  $T_{\text{кип}}$ , со значительной молекулярной массой  $M_A$  и низкой энтальпией испарения  $\Delta H_{\text{и}}$ . Размерность эбулиоскопической постоянной  $E$  –  $\text{К} \cdot \text{кг}/\text{моль}$ . Значения эбулиоскопической постоянной составляют для воды 0,52, сероуглерода – 2,37, фенола – 3,04, бензола – 5,12  $\text{К} \cdot \text{кг}/\text{моль}$ .

В качестве примера рассчитаем температуру кипения раствора, содержащего 3 г глюкозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) в 100  $\text{см}^3$  воды; молекулярная масса глюкозы равна 180.

В 100 г воды (плотность воды 1  $\text{г}/\text{см}^3$ ) растворено 3 г глюкозы, а в 1000 г – 30 г, число молей глюкозы равно  $n = 30/180 = 0,167$ . Тогда в соответствии с формулой (11.5) моляльность глюкозы в расчете на 1 кг воды  $m = 0,167$  моль/кг. С учетом эбулиоскопической постоянной, равной для воды 0,52  $\text{К} \cdot \text{кг}/\text{моль}$ , по формуле (11.25) рассчитаем  $\Delta T_{\text{кип}} = 0,52 \cdot 0,167 = 0,087 \text{ К}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Это означает, что температура кипения этого раствора глюкозы равна 100,087  $^{\circ}\text{C}$ .

По аналогии с определением повышения температуры кипения [см. формулу (11.25)] находят понижение температуры замерзания раствора:

$$\Delta T_3 = \frac{RT_3^2}{\Delta H_3} M_A m, \quad K = \frac{RT_3^2}{\Delta H_3} M_A, \quad (11.27)$$

где  $T_3$  – температура замерзания растворителя;  $\Delta H_3$  – молярная энтальпия замерзания (плавления) растворителя.

Снижение температуры замерзания можно выразить как

$$\Delta T_3 = Kt. \quad (11.28)$$

Здесь  $K$  – *криоскопическая постоянная*, или моляльная константа понижения температуры замерзания (плавления) раствора,  $\text{К} \cdot \text{кг}/\text{моль}$ .

Уравнение (11.28) можно получить, если воспользоваться тем же приемом, что при определении повышения температуры кипения раствора. Считают, что кривая О'Д' рис. 11.5 приближенно отражает линейную зависимость давления от температуры, а следовательно, и от концентрации, т. е.  $\Delta T_3 = Kt$ , что и нашло отражение в уравнении (11.28).

Значения криоскопической постоянной равны: для воды – 1,86, фенола – 7,27, циклогексана – 20,0  $\text{К} \cdot \text{кг}/\text{моль}$ .

Понижение температуры замерзания тоже является коллективным свойством, не зависящим от природы растворенного вещества, оно определяется лишь количеством вещества и природой растворителя.

На основе зависимости  $\Delta T_{\text{кип}}$  и  $\Delta T_3$  от концентрации растворенного вещества разработаны физико-химические методы исследования состава и свойств растворов нелетучих веществ; эти методы по аналогии с эбулиоскопической [формула (11.25)] и криоскопической постоянными [формула (11.28)] получили название *эбулиоскопия* и *криоскопия*.

Рассмотрим, каким образом методами криоскопии и эбулиоскопии определить молекулярную массу растворенного вещества. Моляльность раствора, согласно уравнению (11.8), определяется числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Если в  $G$  г растворителя растворено  $q$  г вещества, молекулярная масса которого равна  $M$ , то в 1000 г растворителя будет  $1000 q/MG$  моль растворенного вещества. Подставляя это выражение в формулы (11.25) и (11.28), получим

$$M = \frac{1000Kq}{G\Delta T_3}, \quad (11.29) \quad M = \frac{1000Eq}{G\Delta T_{\text{кип}}}, \quad (11.30)$$

где  $K$ ,  $E$  – криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные соответственно.

В связи с тем, что экспериментально легче определить понижение температуры замерзания раствора, предпочтительнее следует отдать определению молекулярной массы растворенного вещества через криоскопическую постоянную при помощи формулы (11.29).

Приведем пример расчета молекулярной массы с использованием формулы (11.29). Определим молекулярную массу водного раствора этилового спирта, содержащего 8,74 г спирта на 1000 г воды, если раствор замерзает при температуре  $-0,354 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , а криоскопическая постоянная для воды равна 1,86.

В соответствии с формулой (11.29)

$$M = \frac{1000 \cdot 1,86 \cdot 8,74}{1000 \cdot 0,354} = 45,92 \approx 46.$$

Определим на сколько понизится температура замерзания водного раствора, содержащего 30 г глюкозы (молекулярная масса равна 180) и 50 г воды.

В соответствии с формулой (11.28)  $\Delta T_f = K_f m$ . Молярность раствора, согласно формуле (11.8), с учетом числа молей глюкозы  $n = 30/180$  равна  $m = \frac{n \cdot 1000}{G} = \frac{30 \cdot 1000}{180 \cdot 50} = 3,33$  моль/кг. Тогда  $\Delta T_f = -1,86 \cdot 3,33 = -6,2$  °C, т. е.

температура замерзания водного раствора глюкозы понизится на 6,2 °C.

Оценим  $T_f$  морской воды с увеличением количества соли NaCl (основного компонента):

Молярность раствора NaCl, моль/л .....	0,1	0,3	0,6	0,8	1,0
Температура замерзания, °C .....	-0,36	-1,05	-2,50	-2,69	-3,38

Еще раз подчеркнем, что возможности криоскопии аналогичны возможностям эбулиоскопии, но поскольку точно определить температуру замерзания легче, чем температуру кипения, метод более точен и чаще применяется. Криоскопию используют для определения чистоты органических веществ, растворимости, состава растворов, а чаще всего – молекулярной массы растворенного вещества.

#### 11.4. Осмос и осмотическое давление

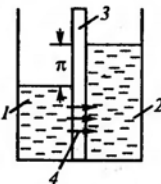
К коллективным свойствам растворов относятся *осмос* и *вызываемое им осмотическое давление*.

В сосуд (рис. 11.6), разделенный полупроницаемой перегородкой 3 (мембраной), помещен раствор 2. С другой стороны мембраны находится жидкость 1, которая является растворителем. Полупроницаемая перегородка способна пропускать растворитель и служит препятствием для растворенных веществ. Концентрация растворителя по обе стороны полупроницаемой перегородки будет неодинакова. В правой части сосуда некоторый объем занимают молекулы растворенного вещества и концентрация растворителя будет меньше, чем в левой части сосуда с чистым растворителем. Растворитель из области более высокой концентрации самопроизвольно будет перемещаться в область меньшей концентрации, т. е. из левой части в правую часть сосуда. Это перемещение, которое называют осмосом, на рис. 11.6 показано стрелками.

\* Слово "мембрана" латинского происхождения и означает "перепонка". Мембрана – это тонкая пористая пленка, пронизанная мельчайшими каналами, диаметр которых не превышает 10 нм. Первыми мембранами, используемыми в технике, были бычьи пузыри. Впоследствии стали широко использовать полимерные (например, из целлофана), керамические и другие искусственно приготовленные мембраны.

Рис. 11.6. Схема осмоса:

1 – растворитель (или менее концентрированный раствор); 2 – раствор (более концентрированный раствор, чем в части 1); 3 – полупроницаемая перегородка (мембрана); 4 – поток растворителя



Осмос – это самопроизвольный процесс переноса растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану) из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный.

Разность между уровнями жидкости 1 и 2, при которой прекращается переход растворителя, определяет величину *осмотического давления*.

Фактором интенсивности осмоса является превышение химического потенциала растворителя А в области 1  $\mu_A^*$  (рис. 11.4, прямая 1) над его химическим потенциалом в растворе в области 2  $\mu_A^{жр}$  (рис. 11.4, прямая 2), т. е.  $\mu_A^* > \mu_A^{жр}$ .

В результате осмоса как самопроизвольного процесса возникает равновесное состояние, а химический потенциал раствора будет равен

$$\mu_A^{жр} = \mu_A^*(\pi, N_B), \quad (11.31)$$

где  $\mu_A^{жр}(\pi, N_B)$  – химический потенциал растворителя с учетом поправок на осмотическое давление и мольную долю растворенного вещества.

Условие (11.31) в соответствии с формулой (11.9) можно представить следующим образом:

$$\mu_A^* = \mu_A^{жр} + RT \ln N_A + \int_p^{p+\pi} V_x^* dp, \quad (11.32)$$

где  $V_x^*$  – мольный объем растворителя.

При равновесии, которое достигается в результате осмоса, химический потенциал растворителя в растворе  $\mu_A^{жр}$  [уравнение (11.31)] становится равным химическому потенциалу чистого растворителя, т. е.  $\mu_A^{жр} = \mu_A^*$ . Тогда уравнение (11.32) упрощается:

$$-RT \ln N_A = \int_p^{p+\pi} V_x^* dp. \quad (11.33)$$

Для разбавленных растворов уравнение (11.33) можно подвергнуть дальнейшему упрощению:

$$\ln N_A = \ln(1 - N_B) \approx -N_B. \quad (11.34)$$

В связи с тем, что мольный объем растворителя практически не изменяется под действием осмотического давления, т. е. можно считать его постоянным, после интегрирования уравнения (11.33) с учетом упрощения (11.34) получим

$$RTN_B = \pi V_x^*. \quad (11.35)$$

Поскольку согласно формуле (11.5) молярная доля растворенного вещества, когда  $n_A \gg n_B$ , равна  $N_B = n_B/n_A$ , а  $V_{\text{факт}} = V$  (где  $V$  - фактический объем растворителя), упростим уравнение (11.35).

Осмотическое давление можно выразить следующим образом:

$$\pi V = nRT, \quad (11.36)$$

где  $n$  - число молей растворенного вещества.

Уравнение (11.41) по имени автора называется *уравнением Вант-Гоффа*.

Для молярной концентрации ( $c = n/V$ )

$$\pi = cRT. \quad (11.37)$$

Уравнение Вант-Гоффа показывает, что *осмос* и вызванное им *осмотическое давление зависят только от количества растворенного вещества*, а не от его природы, т. е. обусловлены коллективными свойствами раствора.

Уравнение Вант-Гоффа в виде (11.36) и (11.37) напоминает уравнение состояния идеального газа. Подобное совпадение неслучайно - оба уравнения отражают фундаментальное сходство систем на молекулярном уровне. В условиях равновесия осмотической системы растворенное вещество аналогично атомам идеального газа. Растворитель является лишь носителем растворенного вещества подобно роли вакуума для идеального газа.

Уравнение (11.37) позволяет рассчитывать осмотическое давление. Оно численно равно избыточному внешнему давлению, которое следует приложить к раствору, чтобы предотвратить осмос и восстановить одинаковый уровень жидкости раствора и растворителя, разделенных между собой полупроницаемой перегородкой.

Проведем расчет осмотического давления водного раствора, в 1000 г ( $G$ ) воды которого растворено  $q = 68,4$  г сахарозы (молекулярная масса 342); плотность раствора при 20 °C равна  $\rho = 1,024 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Выразим концентрацию  $c = q/MG$ , воспользуемся формулой (11.37) (все величины - в единицах СИ) и получим

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{q\rho}{MG} RT = \frac{68,4 \cdot 10^{-3} \cdot 1,024 \cdot 10^3}{342(1 + 0,0684)} = 8,314 \cdot 10^3 \cdot 293 = \\ &= 4,6528 \cdot 10^5 \text{ Па, т. е. примерно 4 атм.} \end{aligned}$$

Сравним расчетные значения осмотического давления, полученные при помощи формулы (11.37), для водного раствора сахарозы с экспериментальными данными.

В зависимости от концентрации сахарозы осмотическое давление равно:

Концентрация, моль/л	0,097	1,41	2,61
Осмотическое давление, МПа:			
экспериментальное	2,47	58,4	232,3
расчетное по (11.37)	2,40	35,1	67,6

Из приведенных данных следует, что расчеты по формуле (11.37) совпадают с экспериментальными лишь при относительно малых концентрациях. Следует обратить внимание на величину осмотического давления, которая может достигать десятков мегапаскалей.

Осмоз и осмотическое давление играют существенную роль в жизни растений и живых организмов. Так, оболочка клеток выполняет роль полупроницаемой мембраны.

Осмотическое давление крови, лимфы и тканевых жидкостей человека при 37 °C равно 0,77 МПа; у лягушек оно меньше, а у морских животных - больше. В тканях растений осмотическое давление составляет 0,5 - 2 МПа, а у растений в пустынной местности оно достигает 17 МПа.

Нарушение величины осмотического давления в организме ведет к нежелательным последствиям. Понижение осмотического давления при введении большого количества воды или в результате потери солей (например, с потом) вызывает рвоту, судороги и может в тяжелых случаях привести к гибели организма. Введение больших количеств солей приводит к перераспределению воды и к повышению осмотического давления, в результате чего в тканях скапливаются избыток солей и возникают отеки.

Осмотическое давление является одной из причин движения воды в растениях и ее подъема от корней к листьям. С листьев растений вода испаряется; ее потери компенсируются осмотическим всасыванием из клеток стебля, которые в свою очередь пополняют запасы воды за счет осмоса из корневой системы.

## 11.5. Неидеальные растворы.

### Активность

Большинство реальных жидких растворов не обладают свойствами идеальных. У неидеальных растворов концентрация перестает адекватно отражать состояние системы. Поправки, которые вводят для учета отличия реальных растворов от идеальных, часто не приводят к удовлетворительным результатам вследствие множества действующих факторов и, следовательно, сложности их корректного учета, а лишь значительно усложняют полученные закономерности.

Как отмечалось в разд. 6.3, предложено концентрацию неидеальных растворов заменять на активность. Уточним понятие "активность" применительно к неидеальным растворам неэлектролитов (активность электролитов будет рассмотрена в разд. 14.4).

Активность, или термодинамическая активность, является условной эффективной концентрацией, которая позволяет уравнения, характеризующие термодинамические свойства идеальных растворов, использовать для реальных растворов. Для растворов неэлектролитов активность формально учитывает взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества, а также другие факторы, по которым реальные

растворы отличаются от идеальных (например, сольватацию, ассоциацию молекул и т. п.). Причем эти факторы учитываются в активности суммарно.

Активность раствора определяется природой компонентов раствора и их концентраций. Кроме того, активность зависит от температуры и давления.

Введение понятия об активности является лишь удобным приемом, позволяющим описывать свойства неидеальных растворов.

Как уже отмечалось [см. равенство (6.32)], активность связана с концентрацией посредством коэффициента активности. В зависимости от способа выражения концентрации [формулы (11.5), (11.7) и (11.8)] следует напомнить варианты выражения коэффициента активности:

$$\gamma_a = a/c, \quad a = \gamma_a c, \quad (11.38) \quad \gamma_m = a_m/m, \quad a_m = \gamma_m m \quad (11.39)$$

$$\gamma_N = a_N/N, \quad a_N = \gamma_N N, \quad (11.40)$$

где  $c$ ,  $m$ ,  $N$  — концентрации растворенного вещества, выраженные через молярность, моляльность и мольную долю соответственно.

Для разбавленных растворов коэффициенты активности  $\gamma_a$ ,  $\gamma_m$  и  $\gamma_N$ , которые являются безразмерными величинами, примерно равны. Так, при концентрации различных веществ, равной  $0,1 M$ , разница между этими коэффициентами не превышает  $0,3\%$ . По этой причине для разбавленных растворов активность чаще определяют при помощи уравнения (11.38).

Рассмотрим более подробно активность и коэффициент активности неидеальных растворов. Подчеркнем еще раз, что коэффициент активности характеризует степень отклонения свойств реальных растворов от идеальных, для которых он равен единице.

Коллективные свойства раствора выражают через изменение химического потенциала. Вернемся к уравнению (6.33) и с учетом выражения (11.40) выразим химический потенциал компонента раствора:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i + RT \ln \gamma_N^i. \quad (11.41)$$

В соответствии с уравнениями (6.33) и (11.41) химический потенциал реального раствора отличается от химического потенциала идеального раствора [формула (6.14), когда  $p = c$ ] на последнее слагаемое, т.е. на величины  $RT \ln \gamma_a^i$  или  $RT \ln \gamma_N^i$ .

Коэффициент активности соответствует дополнительной работе, которую необходимо затратить при  $p$ ,  $T = \text{const}$  для преодоления взаимодействия между частицами

раствора при переносе одного моля компонента идеального раствора в реальный раствор той же концентрации. Менее концентрированному раствору неэлектролита отвечает и меньшая работа переноса. Для идеального раствора, в соответствии с уравнением (6.14), она обращается в нуль.

Итак, активность, как аналог концентрации, следует подставить в выражение для химического потенциала компонента идеального раствора, чтобы получить выражение для химического потенциала реального раствора.

Для определения стандартного химического потенциала  $\mu^0$  [формулы (6.33) и (11.41)] неидеальных растворов важное значение приобретает выбор стандартного состояния. При выборе исходят из соображений удобства и обычно осуществляют его отделею для растворителя и растворенного вещества.

В качестве стандартного состояния растворителя обычно принимают состояние, когда  $a = 1$  и  $N = 1$  при температуре и давлении, определяющих химический потенциал  $\mu^0(T, p)$ . Тогда в соответствии с уравнением (11.41)  $\mu = \mu^0(T, p)$ .

За стандартное состояние растворенного вещества принимают такое, при котором его активность равна концентрации, а коэффициент активности в соответствии с (11.40) равен единице;  $\gamma_N = 1$ . В этих условиях на основании формулы (11.41) можно записать

$$\mu = \mu^0 + RT \ln N. \quad (11.42)$$

Уравнение (11.42) фиксирует тот факт, что раствор ведет себя как идеальный. Уравнения (11.42) и (11.41) отличаются друг от друга на величину  $RT \ln \gamma_N$ . Эта величина, как уже отмечалось, и показывает отклонение реального раствора от идеального, т.е.

$$\mu - \mu^{\text{ид}} = RT \ln \gamma_N. \quad (11.43)$$

Знак разности  $\mu - \mu^{\text{ид}}$  определяет характер отклонений реального раствора от идеального. При  $\gamma_N < 1$  ( $\ln \gamma_N < 0$ ) эти отклонения отрицательные: химический потенциал идеального раствора превышает химический потенциал реального раствора  $\mu^{\text{ид}} > \mu$ . Если  $\gamma_N > 1$ , а  $\ln \gamma_N > 0$ , то эти отклонения положительные ( $\mu^{\text{ид}} < \mu$ ); они наблюдаются чаще.

Понятия об активности и о коэффициенте активности являются одними из фундаментальных и основных в физической химии. Активность выражает все термодинамические свойства растворов: для идеальных растворов она совпадает с концентрацией, а для реальных растворов показывает степень их отклонения от идеальных. Коэффициент активности устанавливает непосредственную связь активности с концентрацией. Коэффициент активности может быть как больше, так и меньше единицы, а следовательно, согласно уравнениям (11.38)–(11.40), активность может быть меньше или больше концентрации.

Для оценки порядка величин рассмотрим два метода определения активности и коэффициента активности.

Выразим химический потенциал при помощи формулы (6.14) и заменим это уравнение для реального раствора в любом состоянии и в стандартном состоянии ( $\mu_{сг}$ ) для растворителя:

$$\mu_i(\text{ж}) = \mu_i(r) = \mu_i^{\circ}(r) + RT \ln p_i$$

$$\mu_{сг}^{\circ}(r) = \mu_i^{\circ}(r) + RT \ln p_i^{\circ}$$

где  $p_i$ ,  $p_i^{\circ}$  – парциальные давления паров над раствором и растворителем.

Вычтем из первого уравнения второе и с учетом условия (6.33), когда  $p = c$ , получим

$$\mu_i(r) - \mu_{сг}^{\circ}(r) = RT \ln(p_i/p_i^{\circ}) = RT \ln a_i \quad (11.44)$$

т. е.  $a_i = p_i/p_i^{\circ}$ .

В соответствии с (11.44) активность компонента в растворе равна отношению парциального давления пара над раствором к давлению паров растворителя.

Расчитаем активность и коэффициент активности в стандартном состоянии водного раствора, содержащего 80 г этилового спирта и 20 г воды. Давление паров этилового спирта и воды при 20 °С в этом растворе равны  $p_{сп} = 12,6$  мм рт. ст. ( $1,68 \cdot 10^3$  Па) и  $p_{в}^{\circ} = 15,9$  мм рт. ст. ( $2,12 \cdot 10^3$  Па). Известны давления пара чистых веществ – воды  $p_{в}^{\circ} = 17,5$  мм рт. ст. ( $2,33 \cdot 10^3$  Па) и спирта  $p_{сп}^{\circ} = 43,6$  мм рт. ст. ( $5,81 \cdot 10^3$  Па). Определим также химический потенциал воды в растворе.

По уравнению (11.44)

$$a_{в} = \frac{p_{в}}{p_{в}^{\circ}} = \frac{15,9}{17,5} = 0,91 \text{ и } a_{сп} = \frac{p_{сп}}{p_{сп}^{\circ}} = \frac{12,6}{43,6} = 0,29.$$

С учетом молекулярной массы воды и спирта (соответственно 18 и 46) находим числа молей воды  $n_{в}$  и спирта  $n_{сп}$ ;  $n_{в} = 80/18 = 4,44$ ;  $n_{сп} = 20/46 = 0,43$ .

Мольные доли воды  $N_{в}$  и спирта  $N_{сп}$

$$N_{в} = \frac{n_{в}}{n_{в} + n_{сп}} = \frac{4,44}{4,44 + 0,43} = 0,91, \quad N_{сп} = \frac{n_{сп}}{n_{в} + n_{сп}} = \frac{0,43}{4,44 + 0,43} = 0,09.$$

По формуле (11.40) определим коэффициенты активности воды и спирта

$$\gamma_{в}^{\text{в}} = \frac{a_{в}}{N_{в}} = \frac{0,91}{0,91} = 1,0, \quad \gamma_{сп}^{\text{сп}} = \frac{a_{сп}}{N_{сп}} = \frac{0,29}{0,09} = 3,22.$$

Формула (11.44) позволяет рассчитать химический потенциал воды в растворе:

$\mu_{в} = \mu_{в}^{\circ} + RT \cdot 2,3 \lg a_{в} = -237,19 + 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 293 \lg 0,91 = -237,41$  кДж/моль (по таблицам находим  $\mu_{в}^{\circ} = -237,19$  кДж/моль).

Второй метод нахождения коэффициента активности основан на определении понижения температуры замерзания раствора. Вернемся к формуле (11.28), которую представим в виде  $\Delta T_{з}/Kt = 1$ . Опытным путем определяют коэффициент  $j$ , который характеризует, насколько повышается температура замерзания раствора:

$$j = 1 - \Delta T_{з}/Kt. \quad (11.45)$$

Для разбавленных растворов можно использовать приближенную формулу для расчета коэффициента активности:

$$\ln \gamma_m = -2j. \quad (11.46)$$

Расчитаем активность и коэффициент активности 3,5-моляльного водного

раствора глицерина, если его температура замерзания  $-7,5$  °С, а криоскопическая постоянная воды равна  $1,86$  К·кг/моль.

Расчитаем коэффициент

$$j = 1 - \frac{\Delta T_{з}}{Kt} = 1 - \frac{7,5}{1,86 \cdot 3,5} = -0,152.$$

Затем по (11.46) определим коэффициент активности  $\ln \gamma_m = -2(-0,152) = 0,304$ ;  $\gamma_m = 1,355$ . Активность найдем по формуле (11.39):  $a_m = \gamma_m m = 1,355 \cdot 3,5 = 4,742$  моль/кг.

По аналогии с коэффициентом активности для расчета по формулам (11.37) осмотического давления реальных растворов используют осмотический коэффициент:

$$\phi = \pi/\pi_{ид}, \quad \pi = \phi \pi_{ид} \quad (11.47)$$

где  $\pi$ ,  $\pi_{ид}$  – осмотические давления реального и идеального растворов.

Осмотический коэффициент так же, как и коэффициент активности [см. уравнения (11.38)–(11.40)], показывает степень отклонения реального раствора от идеального.

Осмотическое давление идеального раствора в соответствии с уравнениями (11.33)–(11.35) равно:

$$\pi_{ид} = -\frac{RT}{V_{ж}} \ln N_A. \quad (11.48)$$

Осмотическое давление реального раствора, согласно равенству (11.47) и с учетом формулы (11.48), составляет

$$\pi = -\phi \frac{RT}{V_{ж}} \ln N_A. \quad (11.49)$$

Для реального (неидеального) раствора, когда  $a_N = \gamma_N N_A$ , вместо уравнения (11.48) можно записать

$$\pi = -\frac{RT}{V_{ж}} \ln a_N = -\frac{RT}{V_{ж}} \ln \gamma_N N_A. \quad (11.50)$$

Левые части уравнений (11.49) и (11.50) равны, а следовательно, равны и правые:

$$-\phi \frac{RT}{V_{ж}} \ln N_A = -\frac{RT}{V_{ж}} (\ln \gamma_N + \ln N_A), \quad \ln \gamma_N = (\phi - 1) \ln N_A. \quad (11.51)$$

Уравнение (11.51) связывает коэффициент активности с осмотическим коэффициентом.

Покажем соотношение коэффициента активности воды как растворителя и осмотического коэффициента для водных растворов сахарозы при 25 °С в зависимости от мольной доли воды  $N_{H_2O}$ :

$N_{H_2O}$ .....	0,9982	0,9652	0,9328	0,9025
$\gamma_{H_2O}$ .....	1,0	0,9926	0,9709	0,9410
$\phi_{H_2O}$ .....	1,014	1,208	1,424	1,592

Из приведенных данных следует, что при изменении мольной доли воды коэффициент активности изменяется (по сравнению с осмотическим коэффициентом) в меньшей степени. Подобное различие еще более существенно для растворов электролитов.

Обратим внимание еще на одну важнейшую особенность; все коллективные свойства в а и м о с в я з а н ы : по известному



одному коллективному свойству можно определить другие. Так, по известной температуре повышения кипения раствора определенной концентрации можно подсчитать температуру заморзания, относительное понижение давления пара и осмотическое давление раствора.

Если, например, водный раствор какого-либо неэлектролита имеет температуру кипения 100,129 °С, то по формуле (11.26) можно определить его моляльность, которая равна

$$m = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{E} = \frac{0,129}{0,52} = 0,25 \text{ моль/кг.}$$

Для определения понижения температуры заморзания воспользуемся формулой (11.28)

$$\Delta T_3 = K_m = 1,85 \cdot 0,25 = -0,426 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Число молей воды равно  $n_b = 1000/18 = 55,6$ , а молярная доля неэлектролита составляет

$$N_{\text{нэ}} = \frac{n_{\text{нэ}}}{n_{\text{нэ}} + n_b} = \frac{0,25}{0,25 + 55,6} = 4,448 \cdot 10^{-3}.$$

По закону Рауля в соответствии с формулой (11.17) определим давление насыщенного пара над раствором  $p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^0 (1 - N_{\text{нэ}}) = 1,013 \cdot 10^5 (1 - 0,004485) = 1,009 \cdot 10^5 \text{ Па.}$

Для определения осмотического давления концентрацию необходимо выразить через молярность; рассчитаем молярность по известной молярности при помощи формулы из табл. 11.1.

$$c = \frac{1000\rho m}{mM + 1000}$$

В связи с тем, что  $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$ , а  $1000 \gg mM$ , молярность приблизительно равна  $c = \rho m = 10^3 \cdot 0,25 = 250 \text{ моль/м}^3$ .

Согласно формуле (11.37) осмотическое давление  $\pi = cRT = 250 \cdot 8,314 \cdot 298 = 0,62 \cdot 10^6 \text{ Па} = 0,62 \text{ МПа.}$

## Глава 12

### РАЗДЕЛЕНИЕ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ

На практике возникает необходимость не только перевести вещества в растворенное состояние, но и разделить жидкие растворы на составляющие их компоненты.

Наиболее распространенные методы разделения жидких однородных растворов, состоящих из летучих компонентов, — это перегонка и ректификация. Их широко применяют в промышленности, в том числе в таких отраслях пищевой промышленности, как спирто-водочная, производство ароматических веществ и др. Теоретической основой процесса разделения жид-

ких растворов, состоящих из летучих компонентов, являются законы Гиббса–Коновалова\*.

#### 12.1. Законы Гиббса–Коновалова

Законы Гиббса–Коновалова устанавливают связь между составом жидкого раствора смеси летучих компонентов и составом насыщенного равновесного с ним пара в зависимости от температуры и давления.

В равновесной двухкомпонентной системе сумма молярных долей компонентов в жидкой ( $N_A^{\text{ж}}, N_B^{\text{ж}}$ ) и паровой ( $N_A^{\text{п}}, N_B^{\text{п}}$ ) фазах равна единице, т. е.

$$N_A^{\text{ж}} + N_B^{\text{ж}} = 1 \text{ и } N_A^{\text{п}} + N_B^{\text{п}} = 1. \quad (12.1)$$

Подчеркнем, что условия (12.1) и весь ход дальнейших рассуждений справедливы для жидких растворов двух летучих компонентов, причем пар, находящийся в равновесии с жидким раствором, содержит оба компонента. *Летучим компонентом* называют жидкость, которая при данной температуре имеет достаточно высокое давление пара. К числу жидких растворов из летучих компонентов относятся продукты перегонки нефти (бензин, керосин и др.), промежуточные продукты технологического процесса спирто-водочного производства (при отделении этилового спирта от бражки и очистке спирта путем его ректификации) и др.

Условия (12.1) не означают, что составы жидкости и находящегося в равновесии с ней пара совпадают, т. е.  $N_A^{\text{ж}} \neq N_A^{\text{п}}$  и  $N_B^{\text{ж}} \neq N_B^{\text{п}}$ . Эти неравенства отражают суть первого закона Гиббса–Коновалова. Для уяснения особенностей этого закона обратимся к рис. 12.1.

В соответствии с правилом фаз Гиббса [см. формулу (7.8)] в двухкомпонентной равновесной системе из четырех параметров (температура, давление, составы обеих фаз) только два являются независимыми ( $T$  и  $p$ ). При заданных значениях  $T$  и  $p$  в равновесии находятся жидкость и пар фиксированного состава. Если же из двух независимых величин одна не изменяется ( $p = \text{const}$  или  $T = \text{const}$ ), то температура в первом случае и давление во втором однозначно определяются составом любой из сосуществующих фаз.

\* Эти законы были основаны теоретически Дж. Гиббсом и независимо открыты экспериментально Д.П. Коноваловым.

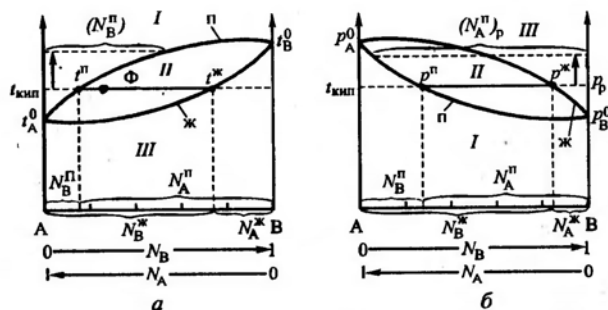


Рис. 12.1. Диаграммы состава жидкость-пар двухкомпонентной системы при постоянном давлении (а) и постоянной температуре (б) (ж, п - кривые состава жидкости и пара соответственно; Г - паровая фаза; II - пар + жидкость; III - жидкая фаза)

Равновесие между раствором и паром удобно рассматривать в виде диаграмм, выражающих зависимость от состава системы температуры кипения жидкости (при  $p = \text{const}$ , рис. 12.1, а) или давления пара (при  $T = \text{const}$ , рис. 12.1, б). На диаграмме состояния по оси абсцисс справа налево отложена мольная доля компонента, имеющего в чистом виде более низкую температуру кипения (на рис. 12.1, а - компонент А более летуч, т. е.  $t_A^0 < t_B^0$ ) и более высокое давление насыщенного пара (на рис. 12.1, б  $p_A^0 > p_B^0$ ).

Концевые точки оси абсцисс соответствуют чистым компонентам  $N_A = 1$ ,  $t_A^0$ ,  $p_A^0$  и  $N_B = 1$ ,  $t_B^0$ ,  $p_B^0$ . У раствора мольная доля компонентов А и В изменяется в диапазоне  $0 < N < 1$ .

На рис. 12.1 следует различать кривую пара, обозначенную "п", и кривую жидкости - "ж". Фигуративные точки\*, лежащие на кривой жидкости, характеризуют состав кипящей при данной температуре жидкости (рис. 12.1, а) или состав жидкости, кипящей при данном давлении (рис. 12.1, б). Фигуративные точки на кривой пара позволяют определить состав пара при тех же условиях.

Кривые пара и жидкости разделяют диаграмму состояния системы на три области. Две из них, области пара I и жидкости

\*Фигуративной точкой называют любую точку на диаграмме состояния системы, которая определяет состав, фазовое состояние и параметры (температуру, давление) системы.

III, являются гомогенными, а область II отражает гетерогенное состояние системы. В гомогенных областях, согласно правилу фаз Гиббса  $C = K - \Phi + 2$  [см. формулу (7.8)], двухкомпонентная система имеет две степени свободы: состав-температура (при  $p = \text{const}$ , рис. 12.1, а) и состав-давление (при  $t = \text{const}$ , рис. 12.1, б).

Воспользуемся диаграммами рис. 12.1 и определим состав жидкости и пара. Для этой цели проведем на диаграмме прямые  $t^I - t^II$  и  $p^I - p^II$ , параллельные оси абсцисс и характеризующие температуру кипения и парциальное давление насыщенного пара системы. Фигуративные точки пересечения этих прямых с кривыми пара и жидкости ( $t^I$  и  $p^I$  и соответственно  $t^II$  и  $p^II$ ) будут определять равновесный состав пара и жидкости двухкомпонентной системы.

По оси абсцисс рис. 12.1 зафиксированы составы жидкой и парообразной фаз этой системы, а именно:

$$N_A^{II} > N_B^{II}, N_A^{JK} < N_B^{JK}. \quad (12.2)$$

Условия (12.2) отражают первый закон Гиббса-Коновалова, который имеет несколько формулировок. Приведем некоторые из них: в условиях равновесия относительное содержание компонента в паровой фазе отличается от содержания этого компонента в жидком растворе;

в паре содержится больше того компонента, добавление которого в раствор понижает температуру кипения или повышает давление насыщенных паров;

пар обогащается более летучим компонентом.

Если повысить температуру кипения (это повышение на рис. 12.1, а показано стрелкой), то в паре повышается мольная доля компонента  $B [(N_B^{II})_{\text{пар}} > N_B^{II}]$ , т. е. того компонента, которого в составе пара меньше, чем в жидком растворе. При увеличении давления пара (это увеличение до  $p_p$  на рис. 12.1, б показано стрелкой) возрастает мольная доля компонента А  $[N_A^{II}]_p > N_A^{II}]$ , т. е. того компонента, которого в паровой фазе больше.

На основании этих соображений помимо приведенных формулировок суть первого закона Гиббса-Коновалова можно представить следующим образом:

при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ , что соответствует рис. 12.1, а) температура кипения раствора возрастает при увеличении концентрации компонента, содержание которого в паре меньше, чем в растворе;

при постоянной температуре ( $t = \text{const}$ , рис. 12.1, б) давление пара над раствором возрастает при увеличении концентрации компонента, содержание которого в паре больше, чем в растворе.

Диаграммы, представленные на рис. 12.1, справедливы для растворов, подчиняющихся закону Рауля (см. разд. 11.2) или, по крайней мере, при незначительных отклонениях от этого

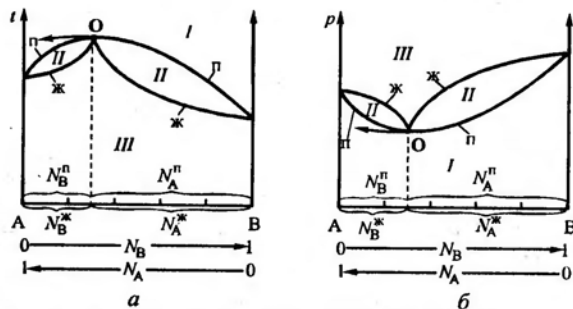


Рис. 12.2. Диаграммы состава “жидкость–пар” двухкомпонентной системы с азеотропными точками при постоянном давлении (а) и постоянной температуре (б) (обозначения см. рис. 12.1)

закона. Причем, зависимости температуры кипения и давления пара от состава системы имеют противоположный вид, являясь зеркальным изображением.

У приведенных на этом рисунке диаграмм отсутствуют максимумы и минимумы, что характерно для идеальных растворов. В случае больших отклонений от закона Рауля [см. рис. 12.2] на диаграммах состояния появляются максимумы и минимумы.

Экстремумы соответствуют точкам О (рис. 12.2), в которых состав жидкости и пара одинаков. В этих точках, называемых *азеотропными*, пересекаются кривые жидкости и пара:

$$N_A^п = N_A^ж, N_B^п = N_B^ж \quad (12.3)$$

На рис. 12.2, а приведена диаграмма, соответствующая максимуму температуры кипения в азеотропной точке, а на рис. 12.2, б – минимуму давления пара; максимум на диаграмме  $t-N$  отвечает минимуму на диаграмме  $p-N$ . Возможен и другой вариант, когда минимуму на кривой температуры кипения соответствует максимум на кривой давления. В любых вариантах на подобных диаграммах имеются азеотропные точки, которые согласно условию (12.3) соответствуют *нераздельнокипящим смесям*.

Приведем сведения о составе (в %) некоторых систем в азеотропных точках и температуре кипения растворов азеотропного состава: вода (4,43) – этиловый спирт (95,57) – 78,13 °С; вода (12,10) – изопропиловый спирт (87,90) – 80,37 °С; этиловый спирт (32,37) – бензол (67,63) – 68,24 °С; сероуглерод (66,0) – ацетон (34,0) – 39,25 °С.

Диаграмма состояния, характеризующаяся наличием азеотропной точки, отвечает *второму закону Гиббса–Коновалова*. Как

и первый закон, имеет несколько формулировок. Приведем лишь одну из них, наиболее часто встречающуюся и более общую:

*Точки экстремума (см. рис. 12.2) на кривых температуры кипения (при  $p = \text{const}$ ) или на кривых давления (при  $t = \text{const}$ ) соответствуют растворам, состав жидкости которых одинаков с составом равновесного с ней пара.*

В условиях равновесия азеотропная смесь испаряется как чистое вещество.

Законы Гиббса–Коновалова справедливы вдали от *критического состояния* (оно соответствует точке к рис. 7.3, а) двухфазной системы, когда находящиеся в равновесии жидкость и ее насыщенный пар становятся тождественными по всем параметрам.

К параметрам, которые характеризуют критическое состояние и называются критическими, относятся температура, давление, состав системы и объем. За пределами критических параметров равновесие фаз системы нарушается, и она из гетерогенной превращается в гомогенную. Для воды, например, критическими параметрами являются температура 647,3 К, давление  $221,206 \cdot 10^5$  Па и мольный объем  $56 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль.

Первоначально законы Гиббса–Коновалова рассматривались применительно к двухкомпонентным системам, образующим жидкую и паровую фазы. Впоследствии было установлено, что эти законы при определенных условиях можно распространить и на многокомпонентные системы. Закономерности, определяемые ими, можно применить к равновесному состоянию твердое тело – пар и твердый раствор – жидкий раствор. В последнем случае диаграмма состояния рассматривается в координатах температура – состав системы; подробнее см. разд. 13.1.

Помимо законов Гиббса–Коновалова в основе термодинамической теории и свойств двойных систем типа жидкий раствор–пар лежат *законы Вревского*.

Если законы Гиббса–Коновалова определяют состав находящегося в равновесии жидкой и паровой фаз двухкомпонентной системы в зависимости от температуры и давления, то законы Вревского описывают влияние температуры и давления на состав пара и азеотропной смеси в зависимости от мольной теплоты испарения компонентов раствора.

*Первый закон Вревского можно сформулировать следующим образом: при фиксированном составе жидкой фазы равновесия с ней газовой (паровой фазы) обогащается с увеличением температуры (давления) тем компонентом, для которого больше мольная теплота испарения.* Первый закон Вревского напоминает закономерности, связанные с повышением температуры и давления; эти закономерности в соответствии с первым законом Гиббса–Коновалова показаны вертикальными стрелками на рис. 12.1, а и 12.1, б.

Первый закон Вревского справедлив для любых летучих смесей, независимо от того, образуют ли или не образуют они азеотропные смеси.

*Второй закон Вревского гласит, что при повышении температуры (давления) в азеотропной смеси с максимумом температуры кипения (рис. 12.2,а) и минимумом давления пара (рис. 12.2,б) увеличивается содержание компонента, обладающего*

меньшей мольной теплотой испарения (это увеличение на рис. 12.2 показано стрелками); в азеотропной смеси с минимумом температуры кипения (максимумом давления пара) с повышением температуры возрастает относительное содержание компонента с большей мольной теплотой испарения.

Последний вариант поясним на примере содержания воды в азеотропной смеси вода-этиловый спирт, которое при росте температуры с 34,2 °С до 100 °С повышается с 0,4 до 4,4% – так как теплота испарения воды из смеси больше, чем спирта.

## 12.2. Термодинамическое обоснование законов Гиббса–Коновалова

Как уже отмечалось, эти законы были открыты Коноваловым экспериментальным путем, а Гиббс дал им теоретическое обоснование.

Для идеальных жидких растворов из двух компонентов (А и В), пар которых также можно считать идеальным газом, согласно закону Рауля и формуле (11.17) можно записать

$$p_A = p_A^0 N_A^{\text{ж}}; p_B = p_B^0 N_B^0 = p_B^0 (1 - N_A^{\text{ж}}), \quad (12.4)$$

где  $p_A, p_B, p_A^0, p_B^0$  – парциальное давление компонентов А и В раствора и чистых веществ соответственно;  $N_A^{\text{ж}}, N_B^{\text{ж}}$  – мольные доли компонентов А и В соответственно в жидком растворе.

Поделим уравнения (12.4) друг на друга и получим

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{p_A^0 N_A^{\text{ж}}}{p_B^0 (1 - N_A^{\text{ж}})}. \quad (12.5)$$

Из уравнения состояния можно определить мольную долю компонента А в паровой фазе:

$$p_A V = N_A^n RT, p_B V = N_B^n RT = (1 - N_A^n) RT,$$

т. е.

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{N_A^n}{1 - N_A^n}. \quad (12.6)$$

где  $N_A^n$  – мольная доля компонента А в паровой фазе.

Приравняв правые части уравнений (12.5) и (12.6), получим

$$\frac{N_A^n}{1 - N_A^n} = \frac{p_A^0 N_A^{\text{ж}}}{p_B^0 (1 - N_A^{\text{ж}})}. \quad (12.7)$$

Отношение между мольными долями компонентов в паровой и жидкой фазах можно выразить следующим образом:

$$\frac{N_A^n}{N_B^n} = \frac{p_A^0 N_A^{\text{ж}}}{p_B^0 (1 - N_A^{\text{ж}})}. \quad (12.8)$$

Уравнение (12.8) показывает изменение состава жидкости и пара в соответствии с законами Гиббса–Коновалова. Действи-

тельно, если  $p_A^0 > p_B^0$  (см. рис. 12.1,б), то

$N_A^n / N_B^n > N_A^{\text{ж}} / N_B^{\text{ж}}, N_A^n > N_A^{\text{ж}}$  и подтверждается условие (12.2), характеризующее первый закон Коновалова. Если  $p_A^0 = p_B^0$ , то правая и левая части уравнения (12.7) равны и становится справедливым равенство (12.3). Условие равенства парциальных давлений компонентов А и В соответствует азеотропной точке О рис. 12.2, б, что фиксируется вторым законом Коновалова.

К термодинамическому обоснованию законов Гиббса–Коновалова можно подойти, используя уравнение Дюрема–Маргулиса.

Поясним суть уравнения Дюрема–Маргулиса. Напомним, что закон Рауля (см. разд. 11.2) справедлив только для идеальных растворов. В то же время для любого неидеального раствора существует определенная зависимость между составом пара и жидкого раствора. При данной температуре в равновесном состоянии число степеней свободы двухкомпонентной системы, согласно правилу Гиббса [см. формулу (7.8)], равно единице ( $C = K + \Phi - 2 = 2 + 1 - 2 = 1$ ). Это означает, что каждому составу раствора будет отвечать одно фиксированное давление насыщенного пара. Соотношение между составом системы и давлением насыщенного пара можно выразить, если воспользоваться следующим выражением:

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0, \quad (12.9)$$

где  $n_A, n_B$  – числа молей компонентов А и В;  $\mu_A, \mu_B$  – химические потенциалы этих компонентов.

Уравнение (12.9) выводится на основе равенства (6.11) для двухкомпонентной системы.

Разделим члены уравнения (12.9) на суммарное число молей компонентов раствора ( $n_A + n_B$ ) и в соответствии с равенством (11.5) получим

$$N_A^{\text{ж}} d\mu_A + N_B^{\text{ж}} d\mu_B = 0. \quad (12.10)$$

Химический потенциал можно выразить через парциальное давление компонентов раствора, если продифференцировать формулу (6.14)  $\mu = \mu^0 + RT \ln p$ :

$$d\mu = RT dp. \quad (12.11)$$

В уравнении (12.10) заменим величину  $d\mu$  из формулы (12.11), тогда оно приобретет вид

$$N_B^{\text{ж}} dp_B = -N_A^{\text{ж}} dp_A. \quad (12.12)$$

или

$$(1 - N_A^{\text{ж}}) \frac{dp_B}{p_B} = -N_A^{\text{ж}} \frac{dp_A}{p_A}.$$

Окончательно имеем

$$dp_B = -\frac{N_A^{\text{ж}}}{1 - N_A^{\text{ж}}} \cdot \frac{p_B}{p_A} dp_A. \quad (12.13)$$

Уравнение (12.13) по имени авторов называют уравнением Дюрема–Маргулиса. Оно позволяет определить связь между

изменением парциального давления компонентов ( $p_A, p_B$ ) и составом раствора ( $N_A^*$ ). С его помощью можно рассчитать давление пара одного из компонентов раствора, если известны давление пара другого компонента и состав раствора. При его выводе не делалось никаких допущений относительно свойств жидкости и паровой фазы. В связи с этим уравнение Дюрема-Маргулиса выражает коллективные свойства раствора и справедливо для любого неидеального двухкомпонентного жидкого раствора, образованного летучими компонентами. Использование уравнения (12.13) позволяет определить изменение общего давления системы в зависимости от мольной доли более летучего компонента, которое равно

$$\frac{dp}{dN_A^*} = \frac{N_A^{\text{II}} - N_A^*}{(1 - N_A^*)N_A^{\text{II}}} \frac{dp_A}{dN_A^*} \quad (12.14)$$

Проведем анализ уравнения (12.14). С ростом концентрации компонента А его парциальное давление, согласно условию (12.4), всегда растет и увеличивается на  $dp_A/dN_A^*$ . Одновременно растет общее давление  $p$  за счет более летучего компонента А. При  $dp/dN_A^* > 0$  согласно уравнению (12.8)

$N_A^{\text{II}} > N_A^*$ , и подтверждается условие (12.2), а пар обогащается более летучим компонентом, что соответствует первому закону Гиббса-Коновалова.

Для определения экстремума на кривой, описываемой уравнением (12.18), необходимо предположить, что  $dp/dN_A^* = 0$ . Это означает  $N_A^{\text{II}} = N_A^*$  и выполнение условия (12.3), характерное для азеотропных точек в соответствии со вторым законом Гиббса-Коновалова.

### 12.3. Перегонка (дистилляция) и ректификация

Законы Гиббса-Коновалова являются необходимой теоретической основой процесса разделения летучих компонентов жидких растворов. Состав жидкой и паровой фаз определяется температурой при постоянном давлении или давлением при постоянной температуре (см. рис. 12.1).

Соотношение между жидкой и паровой фазами в гетерогенной области II диаграммы состава двухкомпонентной системы (см. рис. 12.1, а) находят по правилу рычага.

При температуре  $t$  состав пара будет определяться фигуративной точкой  $\phi^{\text{II}}$ , а жидкости —  $\phi^{\text{I}}$ . Состав гетерогенной системы, состоящей в равновесном состоянии из жидкости и пара, определяется точками, расположенными на прямой  $\phi^{\text{II}}-\phi^{\text{I}}$ . Когда обе фазы взяты в одинаковых количествах, точка, определяющая состав фаз, находится точно посередине прямой  $\phi^{\text{II}}-\phi^{\text{I}}$ . Если количество жидкой фазы превышает, например три раза, количество паровой, точка  $\phi$  на рис. 12.1, а смещается ближе к  $\phi^{\text{I}}$  так, что ее расстояние до  $\phi^{\text{I}}$  будет в три раза больше, чем до  $\phi^{\text{II}}$ .

В общем случае, когда число молей компонентов в паровой и жидкой фазах равно  $n^{\text{II}}$  и  $n^{\text{I}}$ , отношение отрезков  $\phi^{\text{II}}\phi$  и  $\phi\phi^{\text{I}}$ , отсекаемых точкой  $\phi$ , обратно пропорционально числу молей паровой и жидкой фаз, т. е.

$$\frac{\phi^{\text{II}}\phi}{\phi\phi^{\text{I}}} = \frac{n^{\text{I}}}{n^{\text{II}}} \quad (12.15)$$

Равенство (12.15) и отражает *правило рычага*, которое формулируется следующим образом: *отрезки на прямой, соединяющей на диаграмме состава двухкомпонентной системы паровую и жидкую фазы, отсекаемые определенной точкой на этой прямой, обратно пропорциональны числу молей каждой из фаз.*

Название "правило рычага" обусловлено формальным сходством уравнения (12.15) с уравнением, характеризующим правило рычага в механике, если отрезок  $\phi^{\text{II}}\phi$  отождествить с рычагом с опорой в точке  $\phi$ , а температуры  $t^{\text{II}}$  и  $t^{\text{I}}$  — с массой груза на конце рычага.

В нашем примере, в соответствии с рис. 12.1, а,  $\phi^{\text{II}}\phi = 1$ ,  $\phi\phi^{\text{I}} = 3$ , т. е.  $n^{\text{I}}/n^{\text{II}} = 1/3$ . В точке  $\phi$  гетерогенная система по правилу рычага [уравнение (12.15)] состоит из одного моля жидкости ( $n^{\text{I}} = 1$ ) и трех молей пара ( $n^{\text{II}} = 3$ ).

Перейдем к рассмотрению процессов дистилляции и ректификации, основанных на законах Гиббса-Коновалова. *Дистилляцией, или дробной перегородкой*, называют разделение жидких растворов, основанное на отличии состава жидкости от состава образующегося из нее пара. Дистилляция осуществляется путем частичного испарения и последующей конденсации пара. Отогнанная фракция (*дистиллят*) обогащена более летучим (низкокипящим) компонентом, а неотогнанная жидкость, называемая *кубовым остатком* (конденсатом) — менее летучим (высококипящим) компонентом.

Рассмотрим дистилляцию системы без экстремумов, диаграмма которой соответствует рис. 12.3. Нагреваем жидкий раствор до температуры  $t'$ , в конденсате остается компонент В, мольная доля которого составляет ( $N_B^*$ ). Если увеличить температуру и нагревать конденсат до температуры  $t''$ , то мольная доля компонента В увеличится и будет составлять ( $N_B^*$ ), а при  $t''' - (N_B^*)'''$ . При дальнейшем увеличении температуры до  $t_B$

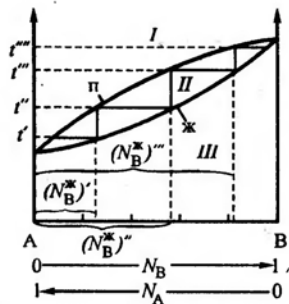


Рис. 12.3. Изменение состава жидкой и паровой фаз в процессе дистилляции

в процессе дистилляции мольная доля высококипящего компонента В в конденсате все время будет увеличиваться, пока не достигнет единицы, т. е.

$$(N_B^ж)' < (N_B^ж)'' < (N_B^ж)''' < 1. \quad (12.16)$$

Условие (12.16) означает, что окончательно кубовый остаток будет состоять из одного высококипящего компонента В, а низкокипящий компонент А полностью перейдет в дистиллят.

Таким образом, жидкий раствор удастся разделить на два компонента. Возможность подобного разделения определяется первым законом Гиббса-Коновалова, а количественные характеристики – диаграммой состава жидкого раствора из двух летучих компонентов.

Количественно оценку дистилляции проводят при помощи коэффициента разделения, который на основании управления (12.7) можно представить в виде

$$\alpha = \frac{(1 - N_A^ж)N_A^п}{N_A^ж(1 - N_A^п)} = \frac{N_B^ж N_A^п}{N_A^ж N_B^п}. \quad (12.17)$$

Для простейших систем коэффициент разделения не зависит от состава системы и равен

$$\alpha = p_A^0 / p_B^0. \quad (12.18)$$

Коэффициент разделения определяет содержание компонента в паровой фазе относительно его содержанию в жидкой фазе. В соответствии с рис. 12.1,6 компонент А является легколетучим.

Приведем расчет коэффициента разделения жидкого раствора хлороформа  $\text{CHCl}_3$  (более летучий, соответствует компоненту А) и тетрахлорида углерода  $\text{CCl}_4$ , близкого к идеальному и содержащего 1 моль  $\text{CCl}_4$  ( $n_{\text{CCl}_4} = 1$ ) и 3 моль  $\text{CHCl}_3$  ( $n_{\text{CHCl}_3} = 3$ ). Мольная доля компонента

$\text{CCl}_4$  ( $N_{\text{CCl}_4}^ж$ ) в паровой фазе равна 0,193. При 25 °С давление пара  $p_{\text{CCl}_4}^0$  равно 0,1907·10<sup>5</sup> Па, а для хлороформа  $p_{\text{CHCl}_3}^0 = 0,2653 \cdot 10^5$  Па (табличные данные).

Проведем расчет коэффициента разделения для системы, которую можно считать простейшей и идеальной, по формуле (12.18):

$$\alpha = \frac{p_{\text{CHCl}_3}^0}{p_{\text{CCl}_4}^0} = \frac{0,2653 \cdot 10^5}{0,1907 \cdot 10^5} = 1,391.$$

Мольная доля компонентов системы в соответствии с уравнениями (11.5) и (11.6) равна

$$N_{\text{CCl}_4}^к = \frac{n_{\text{CCl}_4}}{n_{\text{CCl}_4} + n_{\text{CHCl}_3}} = \frac{1}{4} = 0,25, \text{ а } N_{\text{CHCl}_3}^к = 1 - N_{\text{CCl}_4}^к = 1 - 0,25 = 0,75.$$

Мольная доля хлороформа в паровой фазе равна  $N_{\text{CHCl}_3}^п = 1 - N_{\text{CCl}_4}^п = 1 - 0,193 = 0,807$ .

Коэффициент разделения с учетом состава системы по формуле (12.17) равен

$$\alpha = \frac{N_{\text{CHCl}_3}^к N_{\text{CCl}_4}^п}{N_{\text{CCl}_4}^к N_{\text{CHCl}_3}^п} = \frac{0,25 \cdot 0,807}{0,75 \cdot 0,193} = 1,394.$$

Компонента А (в данном случае хлороформа  $\text{CHCl}_3$ ) в паровой фазе в 1,394 раза больше, чем в жидкой. Как видно из приведенного примера, для простейшей системы и раствора, близкого к идеальному, коэффициент разделения, рассчитанный без учета и с учетом состава жидкости, имеет практически одно и то же значение.

Таким образом, дистилляция (перегонка) основана на закономерностях изменения давления пара, который находится в равновесии с жидким раствором; при этом давление одного компонента должно быть выше давления другого. Дистилляцию называют *простой*, если из исходной смеси отгоняется одна фракция, и *фракционной (дробной)*, если отгоняются несколько фракций.

Дистилляция азеотропных систем (рис. 12.4) имеет свои особенности. Эти особенности прежде всего определяются положением температуры кипения азеотропной смеси. В системах с максимальной температурой кипения азеотропной смеси, что соответствует рис. 12.4, в паровую фазу уходит чистый компонент, которым богаче исходный раствор, а оставшийся кубовый остаток будет представлять азеотропную смесь.

Разберем процесс дистилляции более подробно. При повышении температуры  $t' < t'' < t'''$  (рис. 12.4) кубовый остаток будет обогащаться компонентом В, мольная доля которого увеличивается и достигает максимума при составе, соответствующем азеотропному ( $N_B^к$ ):

$$(N_B^к)' < (N_B^к)'' < (N_B^к)''' < (N_B^к)_a. \quad (12.19)$$

Жидкий раствор из двух компонентов (А, В) можно дистилляцией разделить на чистый компонент В, который составляет кубовый остаток, и паровую фазу азеотропного состава ( $N_A^к$ )<sub>а</sub> + ( $N_B^к$ )<sub>а</sub> = 1. Примером жидкого раствора азеотропного состава с максимумом на кривой температуры кипения является водный раствор хлороводородной кислоты, азеотропная смесь которого при температуре кипения 383,15 К состоит из 20,3% HCl и 79,7% H<sub>2</sub>O.

В системах с минимальной температурой кипения раствора азеотропного состава в пар уходит азеотропная смесь, а остав-



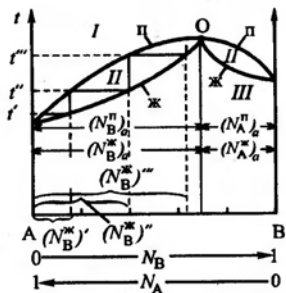


Рис. 12.4. Изменение состава жидкой и паровой фаз. в процессе дистилляции азеотропной смеси

шийся кубовый остаток представляет собой чистый компонент, которого в исходной жидкости больше, чем в азеотропном растворе.

Примером жидкого раствора азеотропного состава, характеризуемого минимумом на кривой температуры кипения, может служить система вода-этиловый спирт состава: 96,5%  $C_2H_5OH$  и 3,5%  $H_2O$ . Температура кипения этого состава равна 351,30 К, а температура кипения этанола – 351,45 К. (Чистый абсолютный этиловый спирт дистилляцией в атмосферных условиях получить невозможно.)

Рассмотренный нами процесс фракционной дистилляции (см. рис. 12.3 и 12.4) предусматривает осуществление ряда последовательных стадий, связанных с нагреванием, испарением и конденсацией. Все эти стадии можно осуществить в непрерывном автоматическом режиме. Подобный метод разделения жидких растворов летучих компонентов называют *ректификацией*.

На рис. 12.5, б приведена схема разделения в ректификационной колонне. Элементарной ячейкой этой колонны являются специальные устройства, именуемые *тарелками I* (температуру, устанавливающуюся на средней тарелке, обозначим через  $t$ ). На каждой тарелке пар (поток пара обозначен цифрой 2) пробулькивает через слой жидкости и несколько охлаждается. При этом часть менее летучего компонента В (рис. 12.5, а) конденсируется, а часть более летучего компонента А переходит из жидкости в пар (его поток на рис. 12.5, б обозначен через  $2'$  и  $2''$ ). Мольная доля компонента А на тарелке при температуре  $t$  равна  $N_A^n$  (рис. 12.5, а) и  $N_A^n > N_B^n$ .

По мере течения процесса верхние тарелки все время обогащаются более летучим компонентом. Жидкость, содержащая значительную часть менее летучего компонента, последовательно минует нижележащие тарелки (цифрой 3 обозначен поток менее летучего компонента), теряет легколетучий компонент и попадает в нижнюю часть ректификационной колонны.

Процесс взаимодействия пара и жидкости происходит в противотоке. В каждой тарелке пар конденсируется, а жидкость частично испаряется за счет теплоты конденсации пара. В результате многократного взаимодействия пара и жидкости дистиллят, который скапливается в верхней части колонны, содержит почти чистый легколетучий компонент, а в нижней части колонны собирается кубовый остаток, содержащий почти чистый труднолетучий компонент.

Некоторые вещества при атмосферном давлении в процессе нагревания разлагаются уже при температуре ниже температуры кипения. Тогда дистилляцию проводят в вакууме или путем перегонки с жидкостью, в которой эти вещества нерастворимы. Чаще всего в качестве подобной жидкости используют воду. Обычно этот метод, называемый *перегонкой с водяным паром*, применяют для перегонки совместно с водой нерастворимых в ней органических веществ.

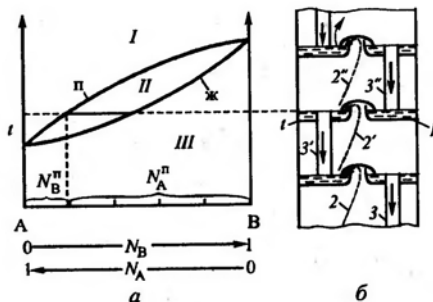


Рис. 12.5. Диаграмма состояния жидкого раствора неазеотропного состава (а) и схема ректификации (б)

Водяной пар пропускают через раствор, содержащий высококипящую жидкость, с которой вода практически не смешивается. Часть воды конденсируется, и образуется двухслойная система из воды и высококипящей жидкости. Эта система кипит при температуре ниже 100 °С. Вместе с парами воды в дистиллят переходят пары высококипящей жидкости. Смесь паров поступает в холодильник и расщепляется на воду и отогнанную жидкость. Далее высококипящая жидкость отделяется и высушивается.

## Глава 13

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРОВ

Помимо жидких существуют твердые растворы и растворы газов в жидкостях, специфические свойства которых рассматриваются в этой главе. Подобные растворы имеют важное значение в различных отраслях промышленности (в производстве искусственных материалов, керамики, стекла, в металлургии, легкой и пищевой промышленности, и др.) и во многих случаях определяют специфику технологического процесса и свойства выпускаемой продукции.

Знакомство с особенностями трехкомпонентных систем (определением их состава, условиями распределения третьего компонента между двумя, извлечением из смеси необходимых веществ) расширяет представление о растворах.

#### 13.1. Твердые растворы

*Твердыми растворами* называют однородные системы, состоящие из двух и более твердых компонентов. При рассмотрении под микроскопом структура кристаллических твердых

растворов представляется гомогенной – в виде однородных кристаллических элементов.

Способность образовывать твердые растворы свойственна всем кристаллическим твердым телам. В большинстве случаев она ограничена узким интервалом концентрации растворенного твердого вещества, значительно реже – при любых концентрациях.

Примером последних является золото, используемое для ювелирных украшений; фактически это золото представляет твердый раствор состава Au-Cu с практически любым сочетанием компонентов раствора. Все кристаллические твердые вещества, считающиеся чистыми, являются твердыми растворами с относительно небольшим, а иногда и ничтожно малым содержанием твердых примесей.

В зависимости от способов получения, а также от особенностей взаимодействия компонентов твердые растворы могут быть *растворами замещения, внедрения и вычитания*. В *твердых растворах замещения* сохраняется структура кристаллической решетки растворителя. Молекулы, атомы или ионы растворенного вещества помещаются в узлах кристаллической решетки растворителя, как бы замещают его атомы. Образованию подобных растворов способствуют близость строения кристаллических решеток растворенного вещества и растворителя, а следовательно, и близость кристаллохимических свойств.

Согласно полуэмпирическому правилу твердые растворы замещения образуются лишь теми элементами, атомные радиусы которых отличаются не более чем на 15%, и элементы стоят не слишком далеко друг от друга в электрохимическом ряду напряжений (см. главу 15). При образовании твердых растворов сохраняется неизменным тип кристаллической решетки, хотя изменяются ее объем и плотность. Идентичность кристаллических решеток растворенного вещества и растворителя определяет возможность образования твердых растворов замещения любого состава.

Рассмотрим в качестве примера твердый раствор замещения, образованный двумя металлами – медью и никелем. Атомы никеля занимают места в кристаллической структуре меди. Причем подобное замещение происходит статистически неупорядоченно: атомы никеля могут занять любое место в кристаллической структуре меди.

Если атомы компонентов твердого раствора существенно отличаются по размерам, то возможно внедрение атомов одного элемента между узлами кристаллической решетки другого, и образуются так называемые *твердые растворы внедрения*.

Подобные системы образуются при растворении неметаллов (бора, водорода, кислорода, азота, углерода) в металлах. Внедрение инородных атомов в промежутках между атомами металлов приводит к росту напряжения в кристаллической решетке. В связи с этим концентрация растворенного вещества в этих растворах относительно невелика. Наиболее распространенным твердым раствором внедрения является раствор углерода в железе – различные композиции чугуна и легированной стали – это твердые растворы внедрения.

Рис. 13.1. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов А и В в жидком и твердом состояниях:

1 – линия ликвидуса; 2 – линия солидуса

В *твердых растворах вычитания*, которые образуются сравнительно редко, происходит “выпадение” атомов из кристаллической решетки. Такие системы иногда называют *твердыми растворами с дефектами решетки*.

Взаимная растворимость компонентов в твердом растворе может быть либо неограниченной (*непрерывные твердые растворы*), либо ограниченной (*твердые растворы с разрывом сплошности*). Наиболее распространенными являются твердые растворы с ограниченной растворимостью.

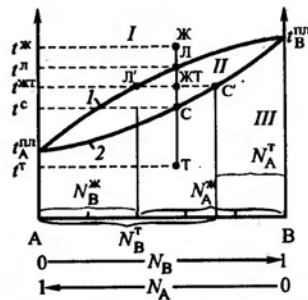
Твердые растворы широко распространены среди природных и искусственно получаемых веществ. Важнейшие природно-образующие минералы (слода, полевые шпаты, роговые обманки и др.) являются твердыми растворами. К искусственным твердым растворам относятся сплавы, керамика, ферриты и др. Твердыми растворами являются и конструкционные, и нержавеющие стали, чугун, латунь и др. Из неметаллических растворов следует упомянуть стекло.

Наиболее распространенным способом получения твердых растворов является затвердевание расплавов или жидких растворов разнородных компонентов. Кроме того, твердые растворы образуются при диффузии компонентов, находящихся в твердой смеси при повышенной температуре, а также вследствие конденсации газообразных веществ.

В зависимости от растворимости компонентов раствора различают системы, компоненты которых взаимно неограниченно растворимы в жидком и твердом состоянии, и системы, компоненты которых растворимы лишь в жидком состоянии, а в твердом состоянии не образуют растворы. Это так называемые *растворы с эвтектикой*. Мы ограничимся рассмотрением твердых растворов, между компонентами которых ни в жидком, ни в твердом состоянии нет химического взаимодействия.

Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью двух компонентов в жидком и твердом состояниях приведена на рис. 13.1. По аналогии с рис. 12.1 на оси абсцисс отложены мольные доли компонентов раствора А и В ( $N_A$ ,  $N_B$ ). (Часто вместо мольных долей состав твердых растворов выражают при помощи массовой доли или процентного содержания.) По оси ординат отложена температура системы. Для чистых компонентов системы температура плавления компонента В превышает температуру плавления компонента А, т.е.  $t_B^{пл} > t_A^{пл}$  – компонент В является более тугоплавным по сравнению с компонентом А.

В зависимости от фазового состава следует различать три области: I – жидкий раствор (расплав); II – равновесное сосуществование жидкого и твердого



растворов; III – твердый раствор. Кривую 1, определяющую начало перехода жидкого раствора в твердый, называют *линией ликвидуса*, или просто *ликвидус* (от латинского слова liquidus – жидкость). Кривая 2, которая характеризует переход всей системы в состояние твердого раствора, называют *линией солидуса*, или просто *солидус* (от латинского слова solidus – твердый).

Для систем, компоненты которых представляют конденсированные фазы (жидкие или твердые растворы), число внешних условий, определяющих состояние и вид системы, снижается на единицу – давление не оказывает практического влияния на состояние системы. Поэтому для определения числа степеней свободы следует воспользоваться формулой (7.7):  $C = K - \Phi + 1$ . В областях I и III система является гомогенной, состоит из одной фазы, и число степеней свободы равно двум ( $C = 2 - 1 + 1 = 2$ ), а в области II – единице ( $C = 2 - 2 + 1 = 1$ ). Если число степеней свободы равно единице, то каждой температуре соответствует определенный состав жидкого и твердого растворов.

Проследим изменение фазового состояния системы фиксированного состава при охлаждении расплава от температуры  $t^{\text{ж}}$  до  $t^{\text{т}}$  (фигуративные точки от Ж до Т на диаграмме рис. 13.1).

При снижении температуры от  $t^{\text{ж}}$  до  $t^{\text{л}}$  в точке Л начинается образование твердого раствора, который находится в равновесии с жидким раствором, т. е. система из однофазной переходит в двухфазную. В точке С при температуре  $t^{\text{с}}$  завершается образование твердого раствора; при дальнейшем охлаждении (в точке Т при температуре  $t^{\text{т}}$ ) сохраняются свойства твердого раствора как однофазной гомогенной системы.

Нетрудно заметить, что диаграмма состояния системы Ж–Т (см. рис. 13.1) аналогична диаграмме состояния системы Г–Ж (рис. 12.1, а). В точке ЖТ при температуре  $t^{\text{жт}}$  сосуществуют две фазы. Состав этих фаз определяется аналогично составу фаз на диаграмме системы Г–Ж. Из точки ЖТ проведем прямую, параллельную оси абсцисс, которая при пересечении с линией ликвидуса (точка Л') будет определять состав жидкой фазы, а при пересечении с линией солидуса (точка С) – твердой фазы.

По правилу рычага [см. формулу (12.15)] отношение между числом молей компонентов в жидкой  $n^{\text{ж}}$  и твердой  $n^{\text{т}}$  фазах обратно пропорционально длине отрезков, лежащих на прямой, параллельной оси абсцисс между линиями ликвидуса и солидуса, т. е.

$$\frac{C' - \text{ЖТ}}{\text{ЖТ} - \text{Л}'} = \frac{n^{\text{ж}}}{n^{\text{т}}} \quad (13.1)$$

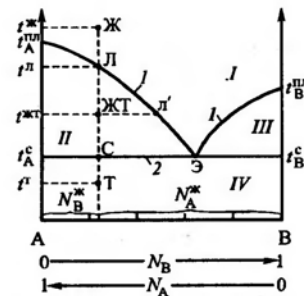
Для системы Ж–Т помимо диаграммы, представленной на рис. 13.1, возможна диаграмма, соответствующая рис. 12.3 с экстремальными точками, когда состав жидкой и твердой фаз растворов совпадает.

### 13.2. Растворы с эвтектикой

При отверждении расплава, который состоит по крайней мере из двух компонентов и является жидким раствором, не

Рис. 13.2 Диаграмма состояния системы с эвтектикой, образующей жидкие и не образующей твердые растворы:

1 – линия ликвидуса; 2 – линия солидуса (эвтектическая прямая)



обязательно образуются твердые растворы. Диаграмма состояния системы, жидкая фаза которой образует раствор, а твердая – не образует, представлена на рис. 13.2.

Следует различать четыре области: I – жидкий раствор; II – жидкий раствор компонентов А и В и твердых кристаллов вещества А; III – жидкий раствор компонентов А и В и кристаллов вещества В; IV – два твердых компонента А и В, не образующие твердый раствор.

Линия ликвидуса (кривая 1) характеризует переход жидкой фазы в твердую. Температура плавления компонентов А и В равна соответственно  $t_{\text{А}}^{\text{пл}}$  и  $t_{\text{В}}^{\text{пл}}$ . Отрезок  $t_{\text{А}}^{\text{пл}} - \text{Э}$  линии ликвидуса соответствует составу системы, когда начинается выпадение кристаллов твердого вещества А в растворе (расплаве), содержащем вещества А и В, т. е. началу образования двухфазной системы, а отрезок  $\text{Э} - t_{\text{В}}^{\text{пл}}$  началу выпадения кристаллов вещества В.

Линия солидуса (прямая 2) характеризует переход жидкой фазы в твердую и образование системы из двух твердых компонентов, не образующих твердый раствор. Линия солидуса в этих диаграммах выполняет роль *эвтектической прямой*.

Разберем более подробно фазовое состояние системы и число степеней свободы в четырех областях на основании правила фаз Гиббса для конденсированных систем [см. формулу (7.7)].

В области I система образует жидкий раствор и число степеней свободы равно двум [ $C = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$ ], т. е. можно произвольно в определенных пределах изменять температуру и состав системы, не изменяя числа и вида фаз. В области II система двухфазная, состоящая из раствора компонентов А и В и твердых кристаллов компонента А. Число степеней свободы равно единице [ $C = 2 - 2 + 1 = 1$ ], т. е. можно изменять в пределах этой области лишь температуру, а состав при данной температуре определяется отрезком линии ликвидуса (отрезок  $t_{\text{А}}^{\text{пл}} - \text{Э}$ ). В области III так же, как и в области II,

число степеней свободы равно единице, так как система двух-фазная, а ее состав зафиксирован отрезком Э -  $t_B^{пл}$  линии ликвидуса.

В области IV система состоит из двух фаз, а число степеней свободы становится равным единице. Это дает возможность произвольно изменять температуру, а состав фаз перестает быть переменным, поскольку всегда система состоит из двух чистых твердых веществ А и В.

Точка Э - *эвтектическая точка*; она соответствует такому составу системы, когда в равновесии находятся жидкие компоненты системы, образующие расплав, с твердыми кристаллами компонента А и компонента В. Число фаз равно трем, а число степеней свободы равно нулю [ $C = 2 - 3 + 1 = 0$ ]. Образуется безвариантная трехфазная система, в которой нельзя менять ни температуру, ни состав системы. Три фазы могут находиться в равновесии только в том случае, когда температура системы равна эвтектической, и система имеет эвтектический состав, определяемый точкой Э на диаграмме рис. 13.2.

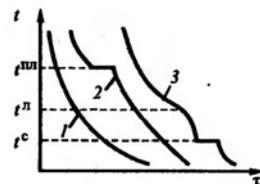
Рассмотрим изменение фазового состава системы при охлаждении расплава от температуры  $t^*$  до  $t^*$ , т. е. от фигуративной точки ж до т. В точке ж система данного состава находится в виде жидкого раствора. После понижения температуры от  $t^*$  до  $t^*$  (точнее, до температура немного ниже этой точки) начинают выпадать твердые кристаллы вещества А. При дальнейшем снижении температуры до  $t^*$  будут выпадать кристаллы компонента А, а жидкий раствор (расплав) — обогащаться компонентом В. Если через точку жт провести линию, параллельную оси абсцисс, то ей соответствует температура  $t^*$ , а твердая фаза будет состоять из одного компонента А. Точка л позволяет определить состав жидкого раствора (расплава) в соответствии с рис. 13.2 ( $N_A^*$  и  $N_B^*$ ).

В результате дальнейшего охлаждения системы до температуры  $t^c$  в фигуративной точке с — начинается выпадение твердой эвтектики в виде смеси кристаллов А и В. Каждая точка прямой  $t_A^* - t_B^*$  линии солидуса определяет состав системы, включающей соответствующую эвтектическую точку и две твердые фазы А и В.

Процесс перехода расплава в твердое состояние происходит в интервале температур от  $t^*$  до  $t^c$ , который сокращается по мере приближения состава системы к эвтектическому. Только при эвтектическом составе, соответствующем точке Э рис. 13.2, наблюдается отверждение раствора при определенной фиксированной температуре  $t^c$  без температурного интервала.

Диаграммы, приведенные на рис. 13.1 и 13.2, характерны для систем, в которых не происходит химического взаимодействия между компонентами ни в твердом, ни в жидком состоянии, а также в случаях, когда образующиеся соединения частично или полностью разлагаются при определенной температуре.

Рис. 13.3. Кривые охлаждения



Такие диаграммы получают при помощи физико-химических методов анализа. В основе таких методов лежит связь между каким-либо из физических свойств равновесной системы и факторами, которые обуславливают фазовое равновесие. В качестве физических свойств системы могут фигурировать тепловые, оптические, электрические, механические и некоторые другие свойства.

Получение диаграмм состояния с использованием физико-химических свойств системы складывается на принципе непрерывности. Принцип непрерывности означает, что при непрерывном изменении параметров состояния системы (например, температуры, давления, состава) свойства отдельных фаз системы изменяются также непрерывно до тех пор, пока не изменятся число и характер фаз. В противном случае при появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы изменяются скачкообразно.

Наиболее распространенным и доступным методом исследования фазового состояния системы и построения диаграмм состояния является *термический анализ*. Этот метод основан на изменении температуры при охлаждении (или нагревании) системы с течением времени. В системах, компоненты которых прозрачны, термический анализ основан на визуальном (зрительном) наблюдении за расплавом при медленном остывании (реже при медленном нагревании). Для расплава известного состава фиксируют температуру, при которой возникают фазовые переходы, при остывании — это появление твердой фазы из расплава. Этот метод позволяет получить достоверные результаты, поскольку возможна фиксация температуры с точностью до 0,1 °С, но практически осуществим только в случае, когда температура расплава не слишком высока и не слишком низка.

Рассмотрим применение термического анализа, основанного на получении кривых охлаждения расплавов, представляющих собой жидкий раствор.

Для проведения термического анализа по кривым охлаждения необходимо предварительно нагреть вещество, получить расплав, а затем в процессе охлаждения расплава измерять его температуру через равные промежутки времени. Температуру вещества в зависимости от времени охлаждения представляют в виде графика. В результате получают кривые охлаждения, серия которых приведена на рис. 13.3.

В отсутствие фазовых переходов получают плавную кривую охлаждения без изгибов и ступенек (кривая 1). Если происходит фазовое превращение, например отверждение одного компонента при температуре  $t^*$  (рис. 13.2), то на кривой охлаждения (кривая 2) появляются горизонтальные участки. Когда вещество состоит из нескольких компонентов и происходит фазовый переход одного

из этих компонентов в твердое состояние, то на кривой охлаждения возникает точка разрыва непрерывности (перегиб кривой), в которой изменяется кривизна кривой охлаждения и ступеньки (кривая 3).

Перегиб связан с началом образования кристаллов из компонентов системы при температуре  $t^L$ . Этот процесс сопровождается выделением теплоты и замедлением изменения температуры, а следовательно, и снижением наклона кривой 3 без образования горизонтальной площадки. При достижении эвтектической температуры  $t^C$  образуется горизонтальная площадка, так как кристаллизуются одновременно два компонента, а в этот период температура остается постоянной. В дальнейшем будет наблюдаться плавное изменение температуры.

По ступенькам и изменениям кривизны кривых охлаждения фиксируют фазовый переход и его температуру (соответственно  $t^M$ ,  $t^L$  и  $t^C$ , рис. 13.2 и 13.3).

Для обеспечения высокой точности и достоверности результатов термического анализа необходимо создать условия охлаждения или нагревания, соответствующие, или по крайней мере близкие, равновесным. Для этого необходимо исключить возникновение градиента концентрации и температуры. Поэтому следует поддерживать минимальную скорость охлаждения (или нагревания), вести постоянное перемешивание расплава и принимать другие меры.

В настоящее время применяют более совершенные методы термического анализа с использованием аппаратуры, позволяющей автоматически фиксировать изменения температуры образца во времени.

Покажем методику построения диаграмм состояния системы при помощи термического анализа для двухкомпонентной системы с эвтектикой. Обратимся к рис. 13.4, где представлены кривые охлаждения шести различных композиций вещества; две из них (1 и 6) состоят из чистых компонентов А и В, а четыре (2-5) - из смеси двух компонентов известного состава. При охлаждении однокомпонентных композиций (1 и 6) получают характерные для фазового перехода ступеньки (аналогично кривой 2 рис. 13.3). Температура, соответствующая этим ступенькам - это температура перехода расплава в твердое состояние. Значение этой температуры переносят на фазовую диаграмму, характеризующую зависимость температуры системы от ее состава (рис. 13.4, б). Причем масштаб температуры на оси ординат графика охлаждения и фазовой диаграммы должен быть одним и тем же. На двух осях ординат диаграммы (левой и правой) получают точки: 1 и 6 линии ликвидуса для чистых компонентов, т. е. для однокомпонентной системы.

На примере смеси 2 компонентов А и В покажем нахождение точки 2 на линии ликвидуса Л. На кривой охлаждения 2 наблюдается перегиб кривой и наличие ступеньки (аналогично кривой 3 рис. 13.3), и образец, соответствующий кривой охлаждения, содержит 60% (или 0,6 мольных долей) компонента А и 40% (или 0,4 мольных долей) компонента В.

На оси абсцисс фазовой диаграммы откладываем мольную долю или процентное содержание одного из компонентов. Из точки на оси абсцисс, соответствующей составу второго образца (2) фазовой диаграммы, восстанавливаем перпендикуляр до пересечения с прямой, параллельной оси абсцисс, которая проходит через точку перегиба кривой охлаждения (фазовый переход одного из компонентов системы из жидкого в твердое состояние). Пересечение двух прямых дает точку 2, принадлежащую линии ликвидуса Л и фиксирующую эту

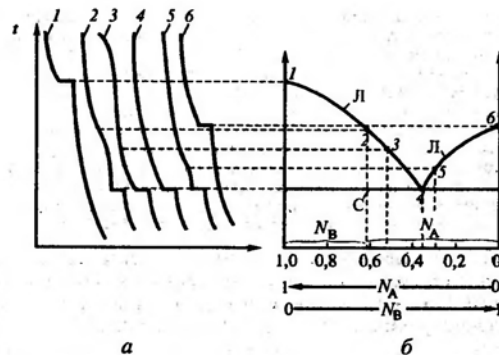


Рис. 13.4. Построение по кривым охлаждения (а) фазовой диаграммы (б) (диаграммы плавкости) двухкомпонентной системы (Л - линия ликвидуса, С - солидуса)

линию на диаграмме состояния. Ступеньки на кривых охлаждения 2-5 определяют положение линии солидуса С, или эвтектической прямой. Из кривых охлаждения только кривая 4 не имеет перегиба, а характеризуется лишь одной ступенькой, так как состав этого образца соответствует эвтектическому.

Подобным образом по кривым охлаждения строят фазовые диаграммы и для более сложных систем, где два компонента растворены и в жидкой и в твердой фазах (рис. 13.1), или систем, компоненты которых вступают в химическое взаимодействие.

### 13.3. Растворы газов в жидкостях

Газы могут растворяться в жидкостях, образуя жидкие растворы. В связи с незначительной растворимостью газов их растворы можно отнести к разбавленным:

Коллечно растворение газов в жидкостях можно выразить различным способом: при помощи мольной доли [см. формулу (11.5)] растворенного газа  $V_f$  или концентрации, а также при помощи коэффициента растворимости.

Коэффициент растворимости равен отношению объема растворенного газа  $V_f$  [л или м<sup>3</sup>], приведенного к давлению 1,013·10<sup>5</sup> Па (1 атм), к объему растворителя  $V_p$  [л или м<sup>3</sup>]:

$$\alpha = V_f/V_p \quad (13.2)$$

Коэффициент растворимости зависит от температуры и для некоторых газов в воде составляет:

Газ	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	HCl	NH <sub>3</sub>
Коэффициент растворимости при 0 °С	0,0215	0,0230	0,490	1,713	507	1300
при 25 °С	0,0182	-	0,031	0,878	-	702



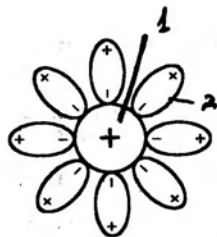


Рис. 13.5. Образование сольватной оболочки:  
1 - ион в растворе; 2 - ориентированные полярные молекулы растворителя, образующие сольватную оболочку

Как видно, коэффициент растворимости (а следовательно, и растворимость газов) уменьшается с ростом температуры и изменяется в довольно широких пределах, что объясняется различием в механизмах растворения разных газов.

Растворение газа в жидкости происходит либо в результате межмолекулярного взаимодействия (см. разд. 4) молекул газа и жидкости, либо является следствием химической реакции между молекулами растворителя и растворенного вещества.

Кислород растворяется в воде в результате межмолекулярного взаимодействия, что объясняет его относительно плохую растворимость в воде. Подобная незначительная растворимость в воде характерна для многих, в том числе и благородных, газов (He, Ne, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и др.).

Даже такое незначительное содержание кислорода в воде играет громадную роль в жизни подводного мира, поскольку обеспечивает процесс дыхания рыб и других его обитателей. В зимнюю стужу, когда водоемы покрыты ледовым панцирем, поступление кислорода в воду и содержание его в воде резко снижается, что может привести к гибели рыб. В этих условиях нередко стайки рыб устремляются к проруби, чтобы восполнить недостающий для их организма кислород.

Высокая растворимость некоторых газов в воде объясняется химическим взаимодействием; для аммиака это взаимодействие происходит следующим образом:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ . Кроме того, молекулы аммиака сольватируются молекулами воды. Сольватация — это ориентация полярных молекул растворителя (в данном случае молекул воды) вокруг ионов растворенного вещества (при растворении аммиака это ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{OH}^-$ ). В результате образуется сольватная (гидратная применительно к воде) оболочка из ориентированных молекул воды (рис. 13.5). Такая сольватация значительно увеличивает растворимость аммиака по сравнению с растворимостью кислорода.

Растворению диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) способствует межмолекулярное взаимодействие в сочетании с химической реакцией, приводящей к образованию угольной кислоты ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ ).

Растворимость газов зависит не только от природы растворимого вещества, но и от свойств растворителя. Так, растворимость азота в этаноле и ацетоне почти в 10 раз превышает его растворимость в воде. Согласно ранее приведенным данным, коэффициент растворимости аммиака в воде в десятки тысяч раз превышает коэффициент растворимости кислорода.

Равновесие в системе жидкость-газ динамическое: какое-то количество молекул газа испаряется из раствора, такое же ко-

личество растворяется. При установлении подобного равновесия при определенных температуре и давлении жидкость насыщена газом.

Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна парциальному давлению газа над поверхностью жидкости  $p_T$ . В соответствии с законом Генри [см. формулу (11.19)] для разбавленных растворов, к которым относятся растворы газов, можно записать

$$p_T = k_T N_T \quad (13.3)$$

где  $k_T$  — коэффициент пропорциональности, или константа Генри, в данном случае для растворов газов;  $N_T$  — мольная доля растворенного газа.

Константа Генри измеряется в Па и так же, как и коэффициент растворимости, определяет содержание газа в растворе.

Ниже приведены значения некоторых газов при 25 °С:

Газ	Ar	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Константа Генри · 10 <sup>9</sup> , Па	3,20	4,19	4,40	8,66	16,66

Обратим внимание на то, что константа Генри постоянна при данной температуре, а при изменении температуры ее значение изменяется.

Используя соотношение (13.3), получаем выражение для определения мольной доли растворенного газа:

$$N_T = p_T / k_T \quad (13.4)$$

На основании уравнений (13.3) и (13.4) можно дать следующие две формулировки закона Генри применительно к раствору газов в жидкостях: *парциальное давление газа над поверхностью его раствора прямо пропорционально мольной доле растворенного газа;*

*мольная доля растворенного газа (или концентрация растворенного газа) пропорциональна парциальному давлению газа над раствором.*

Приведем пример расчета концентрации растворенного в воде кислорода при давлении 2 атм (2,026 · 10<sup>5</sup> Па). Воспользуемся значением константы Генри для кислорода  $k_{\text{O}_2} = 4,40 \cdot 10^9$  Па. В соответствии с уравнением (13.4) определим мольную долю кислорода в растворе, которая равна

$$N_{\text{O}_2} = p_T / k_{\text{O}_2} = \frac{2,026 \cdot 10^5}{4,40 \cdot 10^9} = 4,6 \cdot 10^{-5}$$

Согласно условию (11.5), мольная доля кислорода в водном растворе

$$N_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ а число молей воды в 1 литре раствора равно}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100[\text{мл}] \rho_{\text{H}_2\text{O}} [\text{г/мл}]}{M_{\text{H}_2\text{O}} [\text{г/моль}]} = \frac{1000 \cdot 0,997}{18,02} = 55,33 \text{ моль,}$$

где  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  — плотность воды.



Поскольку число молей растворенного в воде кислорода пренебрежимо мало по сравнению с числом молей воды ( $4,6 \cdot 10^{-5}$  и 55,33 соответственно), т. е.  $n_{\text{H}_2\text{O}} \gg n_{\text{O}_2}$ , можно считать, что молярная доля кислорода будет составлять

$$N_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = 4,6 \cdot 10^{-5}.$$

Число молей растворенного кислорода равно

$$n_{\text{O}_2} = N_{\text{O}_2} n_{\text{H}_2\text{O}} = 4,6 \cdot 10^{-5} \cdot 55,33 = 2,56 \cdot 10^{-3} \text{ моль } \text{O}_2/\text{л}.$$

Таким образом, концентрация кислорода в воде при 25 °С и 2 атм равна  $2,56 \cdot 10^{-3}$  моль/л, т. е. очень незначительна.

Рассмотрим другой пример. Определим объемную концентрацию в воде основных компонентов воздуха – кислорода и азота, если при 0 °С их коэффициенты растворимости равны 0,049 и 0,023; объемная концентрация кислорода в воздухе составляет 20, а азота – 80%; давление равно 1 атм =  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

В соответствии с коэффициентами растворимости в 1 л воды может быть растворено 49 мл кислорода и 23 мл азота. Примем общее давление газовой смеси за единицу и выразим объемы кислорода и азота, приведенные к этому давлению:  $V_{\text{O}_2} = 49 \cdot 0,2 = 9,8$  мл и  $V_{\text{N}_2} = 23 \cdot 0,8 = 18,4$  мл. Общий объем растворенных газов составит  $\Sigma V = 9,8 + 18,4 = 28,2$  мл. Находим объемную концентрацию газов в воде в процентах:

$$c_V^{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{\Sigma V} = \frac{9,8 \cdot 100}{28,2} = 35\% \text{ и } c_V^{\text{N}_2} = \frac{V_{\text{N}_2}}{\Sigma V} = \frac{18,4 \cdot 100}{28,2} = 65\%.$$

Объемная концентрация азота в воде почти в 2 раза превышает объемную концентрацию кислорода.

Согласно закону Генри, с увеличением давления растут растворимость и концентрация растворенного газа. Возвращаясь к ранее рассмотренным примерам, отметим, что увеличение концентрации кислорода в воде происходит с одновременным увеличением концентрации азота, который также содержится в воздухе. Для азота константа Генри примерно в два раза выше по сравнению с кислородом, а поэтому по мере повышения давления в воде происходит увеличение содержания растворенного азота относительно кислорода.

Увеличение растворимости азота при росте давления является причиной кессонной болезни (точнее, декомпенсационных заболеваний). Эта болезнь часто встречается у водолазов и летчиков. Причина ее – в избыточном насыщении крови и тканей организма азотом в период пребывания человека в зоне повышенного давления.

При нормальном атмосферном давлении в 100 мл крови растворено около 1 мл азота, а при давлении 3 атм – 3 мл. При 10 атм пересыщение организма азотом может привести к потере сознания. Кроме того, возможна закупорка кровяных сосудов, так как при переходе из зоны повышенного давления в зону нормального давления растворимость азота резко снижается и образуются пузырьки азота.

Кессонная болезнь может возникнуть и у рыб, резко поднимающихся на поверхность водоема из его глубины.

Обратимся к другому, более приятному примеру, демонстрирующему закон Генри. Содержимое бутылки шампанского находится под давлением, что, в соответствии с уравнением (13.3), способствует повышению концентрации растворенного газа, главным образом  $\text{CO}_2$ . Стоит откупорить бутылку, как давление резко падает, растворимость газа снижается и наблюдается обильное выделение пузырьков газа – шампанское пенится.

Закон Генри [формулы (13.3) и (13.4)] справедлив для сильно разбавленных растворов газов, близких к идеальным. Так, при растворении даже таких плохо растворимых в воде газов, как аргон, закон Генри остается справедливым для относительно низких температур и давлений до 5 атм. Для умеренно растворимых газов, к которым можно отнести  $\text{CO}_2$ , постоянное значение константы Генри  $k_T = p_i/N_i$  наблюдается только при повышенной температуре. В области высоких давлений и сравнительно больших концентраций закон Генри вместо формулы (13.4) можно выразить следующим образом:

$$N_i = \frac{1}{k_T} f_i, \quad (13.5)$$

где  $f_i$  – фугитивность, или летучесть, газа, определяемая в соответствии с формулой (6.27).

Растворимость газов снижается в присутствии электролитов. Так, при 25 °С и давлении 1 атм в 1 м<sup>3</sup> воды растворяется 0,01915 м<sup>3</sup> водорода, а в 1 м<sup>3</sup> 3 н. раствора NaOH – 0,0072 м<sup>3</sup>, т. е. примерно в три раза меньше.

Снижение растворимости газов в растворах электролитов объясняется процессом сольватации, схематически изображенным на рис. 13.5. Молекулы растворителя прочнее связываются с ионами электролитов, нежели с растворенными молекулами газа; значительная часть молекул растворителя используется для создания сольватной оболочки и выключается из участия в растворении газов.

Количественно снижение растворимости газов в присутствии электролитов определяется выражением

$$\ln \frac{x_0}{x} = k_3 c \text{ или } \lg x = \lg x_0 - \frac{k_3 c}{2,3}, \quad (13.6)$$

где  $x_0$  и  $x$  – растворимости газа в воде и растворе электролита, выраженные в одних и тех же единицах;  $k_3$  – эмпирический коэффициент, зависящий от природы газа и электролита, а также от температуры;  $c$  – концентрация электролита.

Отношение  $x_0/x$  показывает во сколько раз снизилась растворимость газа в растворе электролита относительно его растворимости в воде.

Снижение растворимости газа в присутствии солей и выделение при этом пузырьков газа называют *высаливанием*.

Примером высаливания служит выделение пузырьков газа при добавлении в пиво щепотки соли.

В отличие от жидких растворов растворимость газов снижается при нагревании и увеличивается при охлаждении.

Коэффициент растворимости  $\alpha$  [см. условие (13.2)] кислорода в воде в зависимости от температуры изменяется следующим образом:

$t, ^\circ\text{C}$	0	20	60	100
$\alpha$	0,04889	0,03103	0,01946	0,01720

Причину изменения растворимости газов в зависимости от температуры можно уяснить, если обратиться к уравнению Клаузиуса–Клапейрона [см. формулу (7.17)].

Равновесное состояние между газом и его раствором в жидкости можно рассматривать как равновесие между раствором и насыщенным паром растворенного вещества, которое, в свою очередь, зависит от температуры. Представим уравнение (7.17) в виде

$$p = \frac{RT^2}{\Delta H_p} \frac{dp}{dT}, \quad (13.7)$$

где  $\Delta H_p$  – тепловой эффект процесса растворения газа в жидкости.

При переходе молекул из газообразной формы в жидкую газ конденсируется и выделяется теплота испарения. Если между молекулами газа и жидкости возникает сильное взаимодействие, то выделяется еще дополнительное количество теплоты, т. е.  $\Delta H_p < 0$ .

С увеличением температуры, а она в уравнении (13.7) – в квадрате, отрицательное значение  $\Delta H_p$  растет, а это означает снижение давления газа  $p$  над раствором. Последнее в соответствии с законом Генри [формула (13.3)] свидетельствует о снижении растворимости газа (снижается мольная доля растворенного газа).

Следует отметить, что фазовое равновесие между газом и жидкостью существует в ограниченной области температур и давлений.

### 13.4. Трехкомпонентные системы.

#### Экстракция

Состав двухкомпонентных систем описывается диаграммами состава (рис. 12.1–12.4, 13.1 и 13.2) и определяется значениями мольных долей компонентов, отлагаемых на оси абсцисс. Состав трехкомпонентной системы изображают в виде графиков. Наиболее распространенный из них – равносторонний треугольник (рис. 13.6).

Каждая вершина треугольника (А, В и С) соответствует составу однокомпонентной системы. Естественно, что мольная доля этого компонента равна единице. Если содержание компонента в системе дается в процентах, то в вершинах треугольника оно составляет 100%.

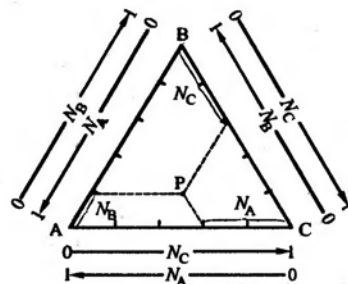
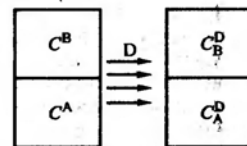


Рис. 13.6. Графическое изображение состава трехкомпонентной системы

Рис. 13.7. Распределение третьего компонента в двухслойной жидкой системе



Каждая сторона этого треугольника отражает состав двухкомпонентной системы аналогично оси абсцисс рис. 12.1–12.4, 13.1 и 13.2. Любая точка внутри треугольника характеризует состав трехкомпонентной системы, и наоборот, определенному составу системы соответствует одна точка внутри треугольника.

Рассмотрим в качестве примера состав системы в точке Р. Для этой цели из точки Р проведем три прямые, параллельные сторонам треугольника. Эти прямые на сторонах треугольника будут отсекал отрезки, длина которых в соответствии с принятым масштабом определяет содержание каждого компонента. В соответствии с рис. 13.6  $N_A = 0,4$ ;  $N_B = 0,2$  и  $N_C = 0,4$ , или в процентах 40 20 и 40%.

Третий компонент D может быть введен в двухкомпонентную систему из двух несмешивающихся жидкостей А и В (рис. 13.7). Когда вводится относительно небольшое количество третьего компонента и он распределяется в обеих фазах одинаково, а диссоциации и ассоциации молекул не происходит, то третий компонент распределяется в двух жидких фазах в определенной пропорции, т. е.

$$c_A^D / c_B^D = k_p, \quad (13.8)$$

где  $c_A^D, c_B^D$  – концентрации компонента D в жидкости А и В соответственно.

Уравнение (13.8) отражает закон распределения, который можно сформулировать следующим образом:

*отношение концентраций третьего компонента в двух равновесных жидких фазах является величиной постоянной при данной температуре и не зависит от концентрации вводимого компонента.*

Постоянную  $k_p$  в уравнении (13.8) называют коэффициентом распределения.

В случае диссоциации (распада молекул) или ассоциации (образования ассоциатов из молекул) размеры частиц в разных растворителях будут различными. В подобных случаях уравнение (13.8) теряет смысл, и можно воспользоваться более общим

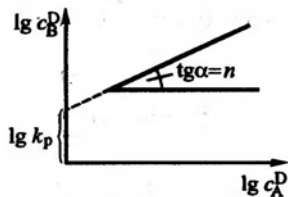


Рис. 13.8. Графический метод определения  $\lg k_p$  и  $n$  в соответствии с уравнением (13.10)

выражением для коэффициента распределения:

$$(c_A^D)^n / c_B^D = k_p, \quad (13.9)$$

где  $n$  – постоянная для данного растворителя.

Если размер частиц в растворителе А вдвое больше, чем в растворителе В, то  $n = 2$ .

После логарифмирования уравнения (13.9) получим

$$\lg c_B^D = n \lg c_A^D - \lg k_p. \quad (13.10)$$

Закон распределения в логарифмической форме (13.10) позволяет по известным значениям  $c_A^D$  и  $c_B^D$  графическим путем определить  $\lg k_p$  и  $n$ . Если на оси абсцисс отложить  $\lg c_A^D$ , а на оси ординат –  $\lg c_B^D$ , то графически это уравнение представляет уравнение прямой линии (рис. 13.8), тангенс угла наклона которой равен  $n$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, –  $\lg k_p$ .

В производстве часто возникает необходимость извлечь вещество из раствора, удалить из него примеси или повысить концентрацию растворенного вещества. В этих случаях прибегают к экстракции.

Экстракцией называют извлечение из многокомпонентного раствора одного или нескольких компонентов с помощью растворителя, обладающего избирательной способностью растворять только подлежащие экстрагированию компоненты. Экстракцию широко применяют в промышленности, в том числе и пищевой. При помощи экстракции происходит извлечение необходимых веществ: сахара из свеклы, растительного масла из семечек и др.

На основе закона распределения можно рассчитать эффективность экстракции в зависимости от свойств растворителя и экстрагируемого вещества. Коэффициент распределения в уравнениях (13.8) и (13.9) характеризует возможность выделения растворенного вещества.

Коэффициент распределения в соответствии с формулой (13.8) будет равен

$$k_p = c_1/c_2, \quad (13.11)$$

где  $c_1$  – концентрация вещества, оставшегося в системе после первой экстракции;  $c_2$  – концентрация вещества, удаляемого из системы в результате экстракции.

Концентрации  $c_1$  и  $c_2$  можно выразить следующим образом:

$$c_1 = m_1/V_1, \quad c_2 = (m_0 - m_1)/V_2, \quad (13.12)$$

где  $m_0, m_1$  – массы экстрагируемого вещества до и после экстракции;  $m_0 - m_1$  – масса вещества, удаляемого в результате первой экстракции;  $V_1, V_2$  – объем раствора, подвергнутого экстракции, и объем растворителя, используемого для экстракции.

Подставляя в уравнение (13.11) значения концентраций из формул (13.12), получим

$$k_p = \frac{m_1 V_2}{V_1 (m_0 - m_1)}. \quad (13.13)$$

Из формулы (13.13) можно получить выражение для определения массы вещества  $m_1$ , оставшейся после первой экстракции

$$m_1 = m_0 k_p V_1 / (k_p V_1 + V_2). \quad (13.14)$$

Повторив ту же операцию со свежей порцией растворителя  $V_2$  (вторая экстракция), в соответствии с формулой (13.14) получим уравнение для определения массы вещества  $m_2$ , извлекаемого после второй экстракции:

$$m_2 = m_1 \frac{k_p V_1}{k_p V_1 + V_2} = m_0 \left( \frac{k_p V_1}{k_p V_1 + V_2} \right)^2. \quad (13.15)$$

Если провести цикл экстракций одним и тем же растворителем, используя его в количестве, соответствующем объему  $V_2$ , то массу оставшегося после экстракции вещества  $m_n$  можно определить по формуле

$$m_n = m_0 \left( \frac{k_p V_1}{k_p V_1 + V_2} \right)^n, \quad (13.16)$$

где  $n$  – число циклов экстракции.

Количество экстрагируемого вещества  $m_3 = m_0 - m_n$  согласно уравнению (13.16) будет равно

$$m_3 = m_0 \left[ 1 - \left( \frac{k_p V_1}{k_p V_1 + V_2} \right)^n \right]. \quad (13.17)$$

Формула (13.17) позволяет рассчитать число циклов экстракции для требуемой полноты извлечения экстрагируемого вещества. Причем для более полного извлечения экстрагируемого вещества при ограниченном объеме растворителя экстракцию следует проводить не сразу всем количеством растворителя, а несколькими малыми порциями примерно одного и того же объема.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия является одним из разделов физической химии и изучает процессы, которые сопровождаются появлением электрического тока или, наоборот, происходят под действием тока. Речь идет о процессах, протекающих в ионных системах (растворы электролитов, расплавы, твердые электролиты), и о явлениях на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов).

Наибольшее практическое значение имеют широко распространенные водные растворы электролитов. В той или иной мере их используют в любом технологическом процессе.

Растворы электролитов способны проводить электрический ток, а при их контакте с металлами возникает электрический потенциал. Этот потенциал, с одной стороны, определяет электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента (устройства для получения электрического тока), а с другой – является причиной такого нежелательного явления, как коррозия металлов.

Помимо водных растворов электролитов в некоторых промышленных процессах используют неводные растворы электролитов, расплавы и твердые электролиты.

Закономерности электрохимии необходимо знать специалистам, работающим в химической, текстильной, пищевой, лесной, бумажной и других отраслях промышленности.

Содержание раздела позволяет:

уяснить причины электролитической диссоциации [уравнения (14.1) и (14.2)] и количественно охарактеризовать ее через степень диссоциации [равенство (14.3)];

определить значения изотонического коэффициента, отражающего коллективные свойства растворов электролитов [формулы (14.4)–(14.10)];

выразить количественно способность растворов электролитов проводить электрический ток через удельную и омльную электропроводность, которая зависит от концентрации электролита (с учетом особенностей слабых и сильных электролитов) [формулы (14.11)–(14.17), рис. 14.1 и 14.2];

охарактеризовать способность растворов электролитов проводить электрический ток при помощи абсолютной скорости движения ио-

нов, подвижности ионов и чисел переноса [формулы (14.19)–(14.22), (14.26) и (14.27)];

уяснить закон независимости движения ионов при бесконечном разбавлении электролитов [закон Кольрауша, формула (14.24)];

выразить степень и константу диссоциации через мольную электропроводность для слабых электролитов [формулы (14.30)–(14.37)], а особенности электропроводности сильных электролитов – посредством коэффициента электропроводности [формулы (14.38)–(14.40)], при этом учесть релаксационные и электрофоретические эффекты [формулы (14.41) и (14.42), рис. 14.3];

показать способы выражения активности растворов электролитов и определения коэффициента активности через ионную силу [формулы (14.43)–(14.49), табл. 14.1];

рассмотреть причины возникновения электрического потенциала и охарактеризовать его значение на границе раздела следующих фаз: металл – металл [рис. 15.1, формула (15.1)], металл – раствор электролита [рис. 15.2, формула (15.2)], растворов двух электролитов [рис. 15.3, формула (15.3)];

уяснить на примере гальванического элемента Якоби–Даниэля условия преобразования химической энергии в электрическую, принцип работы гальванического элемента и формирования его ЭДС [рис. 15.4, формулы (15.4)–(15.8)];

выразить посредством уравнения Нернста, основанного на рассмотрении термодинамики обратимых и равновесных процессов, ЭДС гальванического элемента с использованием активности растворов электролитов [формулы (15.10)–(15.17)];

определить термодинамические параметры, характеризующие работу гальванического элемента [формулы (15.18)–(15.20)], а также константу равновесия [формула (15.15)];

выразить значения электродных потенциалов по отношению к водородному, потенциал которого принят за нуль [рис. 15.5 и 15.6, формулы (15.21)–(15.28)];

классифицировать (с определенной степенью условности) электроды на электроды первого, второго и третьего рода, а также окислительно-восстановительные, показать особенности устройства некоторых электродов, принцип их действия и метод определения потенциала этих электродов [рис. 15.7, формулы (15.29)–(15.36)];

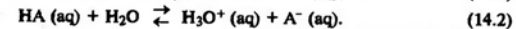
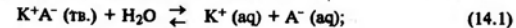
рассмотреть особенности и виды электрохимических цепей и химических источников тока [рис. 15.4, формулы (15.6)–(15.8)].

Наиболее распространенным растворителем является вода. Особенности большинства технологических процессов определяются свойствами именно водных растворов электролитов. При этом не следует игнорировать и неводные растворы, хотя их применяют значительно реже. Неводные растворы преобладают, в частности, в технологии нефтеперерабатывающей и лакокрасочной отраслей промышленности. Уяснив свойства водных растворов электролитов, нетрудно перенести их и на неводные, поскольку закономерности одни и те же.

### 14.1. Особенности водных растворов электролитов

*Электролиты* – это вещества, которые в жидком растворе\* подвергаются при взаимодействии с растворителем *электролитической диссоциации* – распаду на электрически заряженные частицы (ионы), способные к самостоятельному существованию. Чаше других имеют дело с водными растворами электролитов.

Ионы могут существовать уже в исходном твердом веществе [ $K^+A^-$  (тв.)], если это ионный кристалл, или образовываться в результате взаимодействия растворенного вещества  $HA$  с растворителем ( $aq$  – от *aqua* – вода). Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



Подобный процесс может быть обратим, что и отражают двойные стрелки. Поясним уравнение (14.1) на примере хлорида натрия  $NaCl$ , ионы которого уже существуют в кристалле (ионный кристалл). В процессе растворения ионы лишь отделяются от решетки (друг от друга) за счет энергии образования сольватной оболочки (в случае воды – гидратной) из полярных молекул воды (см. рис. 13.5). Иными словами, согласно уравнению (14.1), в водный раствор переходят ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$ .

Уравнение (14.2) соответствует растворению неионных соединений, например хлорида водорода. Хлорид водорода в обычных условиях является газом с ковалентно связанными атомами в молекуле. При растворении газообразного  $HCl$  в воде молекулы  $HCl$  распадаются на протон  $H^+$ , который тут же гидратирует, образуя ион гидроксония  $H_3O^+$  и хлорид-ион  $Cl^-$ .

Диссоциация электролитов наблюдается, как правило, в полярных растворителях и зависит от их диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Чем выше значение диэлектрической проницаемости, тем полнее диссоциация.

\* К электролитам относят также расплавы твердых веществ, обладающие ионной проводимостью.

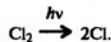
Большая диэлектрическая проницаемость наблюдается для воды: при 25 °С  $\epsilon = 78,3$ . Диэлектрическая проницаемость этанола при той же температуре ниже и равна 24,3. Лишь незначительное число неводных растворителей, например формамид, имеют диэлектрическую проницаемость, превышающую диэлектрическую проницаемость воды ( $\epsilon_{\text{HCONH}_2} = 109,0$ ). Растворы электролитов в полярных растворителях обладают высокой электрической проводимостью.

В неполярных растворителях, таких, как, например, тетрагалирид углерода ( $\epsilon_{\text{CCl}_4} = 2,238$  при 20 °С), электролитической диссоциации практически не происходит.

Помимо электролитической диссоциации различают термическую и фотодиссоциацию.

Под *термической диссоциацией* подразумевают обратимое разложение веществ под действием сообщаемой им теплоты. Например,  $\text{CaCO}_3 (\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{CaO} (\text{тв.}) + \text{CO}_2 (\text{г.})$ ;  $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{г.}) + \text{I}_2 (\text{г.})$ . Термическая диссоциация нейтральных частиц в плазме приводит к образованию положительно заряженных ионов и свободных электронов.

*Фотодиссоциация* сводится к разложению веществ под действием ионизирующего излучения, например



Ограничимся рассмотрением электролитической диссоциации, основные теоретические представления которой разработаны Аррениусом.

В зависимости от числа образующихся в результате электролитической диссоциации катионов и анионов различают *симметричные* и *несимметричные электролиты*. У симметричных электролитов число катионов равно числу анионов. Они могут быть 1,1-валентными, 2,2-валентными и т. д. (например,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ). У несимметричных электролитов число катионов не равно числу анионов. Эти электролиты могут быть 1,2-валентными, 2,1-валентными и т. д. (например,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ).

При растворении не все молекулы электролитов распадаются на ионы. Доля молекул, распадающихся на ионы, оценивается *степенью электролитической диссоциации*, или просто *степенью диссоциации*, которую обычно обозначают  $\alpha$ . Степень диссоциации равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к числу молекул растворенного вещества:

$$\alpha = \frac{\text{Число молекул, распавшихся на ионы}}{\text{Число молекул растворенного вещества}}. \quad (14.3)$$

Степень диссоциации выражают в долях или процентах. Ее значение зависит от природы растворителя и электролита: в большинстве случаев чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем больше степень диссоциации.

По степени диссоциации все электролиты делятся на *сильные* и *слабые*. Принято считать *сильными электроли-*

*тами* те, у которых степень диссоциации превышает 0,3, т. е.  $\alpha > 0,3$ , а *слабыми* — когда  $\alpha < 0,03$ . Электролиты, степень диссоциации которых лежит в пределах  $0,3 < \alpha < 0,03$ , относят к электролитам средней силы. Следует иметь в виду, что приведенные значения степени диссоциации относятся к децимолярным (0,1 M) растворам электролитов. (Более подробно признаки сильных и слабых электролитов с использованием таких параметров, как константа диссоциации, молярная электропроводность и коэффициент электропроводности, будут рассмотрены в разд. 14.3 и 14.4.)

В результате электролитической диссоциации в растворе увеличивается число частиц — к молекулам растворенного вещества прибавляются ионы, а в тех случаях, когда степень диссоциации равна единице, в растворе будут находиться одни ионы.

Число частиц в растворе учитывается при помощи *изотонического коэффициента*  $i$ , который равен отношению числа частиц  $\Sigma n$  (ионов и молекул) в растворе к числу растворенных молекул  $n_0$ . В отличие от степени диссоциации изотонический коэффициент можно представить в следующем виде:

$$i = \Sigma n / n_0. \quad (14.4)$$

Рассмотрим способ определения изотонического коэффициента для 0,2 M раствора электролита, если установлено, что в 1 л данного раствора содержится  $2,18 \cdot 10^{23}$  частиц  $\Sigma n$  (ионов и молекул) растворенного вещества.

Число растворенных молекул электролита  $n_0$ , исходя из 0,2 M раствора, составляет  $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,2 = 1,20 \cdot 10^{23}$ , т. е. число Авогадро, уменьшенное на число молей. В соответствии с условием (14.4) изотонический коэффициент

$$i = \frac{\Sigma n}{n_0} = \frac{2,18 \cdot 10^{23}}{1,20 \cdot 10^{23}} = 1,82.$$

Если число ионов, на которые диссоциирует электролит, обозначить через  $m$ , то изотонический коэффициент можно связать со степенью диссоциации при помощи следующего уравнения:

$$i = 1 + \alpha(m - 1). \quad (14.5)$$

Отсюда следует, что изотонический коэффициент всегда больше единицы, т. е.  $i > 1$ . При полной диссоциации на два иона бинарного симметричного электролита ( $\alpha = 1$ ,  $m = 2$ ) изотонический коэффициент должен быть равен 2.

Подобное значение изотонического коэффициента может наблюдаться лишь для идеальных растворов.

Для всех реальных растворов сильных бинарных симметричных электролитов изотонический коэффициент меньше двух. Так, для 0,5 M раствора  $\text{KCl}$   $i = 1,80$ . Для раствора несимметричных электролитов, к которым относится  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при одномолярной концентрации  $i = 1,47$  [в соответствии с формулой (14.5) он должен быть равным 3]. Подобное заниженное значение изотонического коэф-



фициента по сравнению с коэффициентом для идеального раствора объясняется взаимодействием между разноименно заряженными ионами раствора электролита (подробнее см. разд. 14.4).

В растворах слабых электролитов изотонический коэффициент незначительно превышает единицу. Так, в одномолярном растворе уксусной кислоты он равен 1,004, а сероводородной – 1,0025 [в соответствии с формулой (14.5) при  $\alpha = 1$  он должен быть равным 2 и 3].

Таким образом, изотонический коэффициент определяет эффективное число частиц в растворе электролита, которое оказывает влияние на процессы в растворах электролитов.

Изотонический коэффициент характеризует такие коллективные свойства растворов электролитов, как повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление и давление пара растворителя над раствором.

Для растворов электролитов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания вместо уравнений (11.30) и (11.28) будут описываться следующими выражениями:

$$\Delta T_{кз} = iEm \quad (14.6), \quad \Delta T_{зз} = iKm, \quad (14.7)$$

где  $m$  – моляльность раствора.

Понижение температуры замерзания 1  $M$  раствора NaCl в соответствии с формулой (14.7) и значением изотонического коэффициента, рассчитанного по формуле (14.5), должно составлять  $-3,72$  °C. Действительное понижение температуры замерзания составляет  $-3,38$  °C. Изотонический коэффициент, рассчитанный по формуле (14.5), должен быть равен 2, а фактическое его значение составляет 1,8; степень диссоциации вместо единицы равна 0,8. Однако молекулы хлорида натрия, как и все соли сильных кислот, диссоциируют полностью. Снижение изотонического коэффициента и степени диссоциации объясняется вторичным процессом притяжения противоположно заряженных ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$  (их в растворе много, поскольку электролит диссоциирован полностью).

Вант-Гофф обнаружил повышение осмотического давления у растворов электролитов по сравнению с расчетным значением по формуле (11.42) и ввел для растворов электролитов поправочный коэффициент  $i$ , который получил название *коэффициента Вант-Гоффа*. С этим коэффициентом уравнение (11.42) для осмотического давления растворов электролитов приобретает вид

$$\pi = icRT. \quad (14.8)$$

На основании формул (11.42) и (11.48) коэффициент Вант-Гоффа (он же изотонический коэффициент)

$$i = \pi_0/\pi, \quad (14.9)$$

где  $\pi$  и  $\pi_0$  – расчетные значения осмотического давления для растворов неэлектролитов и электролитов соответственно.

Коэффициент Вант-Гоффа в соответствии с равенством (14.9) показывает, во сколько раз осмотическое давление рас-

творов электролитов больше давления раствора того же вещества при отсутствии электролитической диссоциации.

Коэффициент Вант-Гоффа определяется природой и концентрацией электролита:

Электролит.....	KCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> S
Концентрация, моль/л.....	0,5	1,0	1,0	1,0
Коэффициент $i$ .....	1,8	1,47	1,004	1,00025

Отсюда следует, что коэффициент  $i$  близок к единице для слабых электролитов, к которым относятся CH<sub>3</sub>COOH и H<sub>2</sub>S.

Закон Рауля [см. формулы (11.16) и (11.17)] для растворов электролитов можно записать следующим образом:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = iN_B. \quad (14.10)$$

Для всех четырех явлений, которые описываются уравнениями (14.7)–(14.10), изотонический коэффициент определяет коллективные свойства растворов электролитов и является одним и тем же для одного и того же раствора фиксированной концентрации. По мере разбавления растворов солей, кислот и оснований степень диссоциации и изотонический коэффициент могут увеличиться.

## 14.2. Электропроводность растворов электролитов

Растворы электролитов способны проводить электрический ток; они характеризуются определенным удельным электрическим сопротивлением  $\rho$  ( $\rho$  – это сопротивление проводника длиной 1 м с поперечным сечением 1 м<sup>2</sup>). Величина, обратная удельному электрическому сопротивлению, есть *удельная электропроводность* растворов электролитов, она обозначается через  $\kappa$  (каппа)

$$\kappa = 1/\rho. \quad (14.11)$$

*Удельная электропроводность характеризует электропроводность раствора электролита объемом 1 м<sup>3</sup>, заключенного между двумя электродами, которые расположены на расстоянии 1 м и имеют площадь 1 м<sup>2</sup>.*

Удельное сопротивление любого проводника, в том числе и растворов электролитов, определяется следующим образом:

$$\rho = RB/l, \quad (14.12)$$

где  $R$  – общее сопротивление проводника (раствора электролита), Ом;  $B$ ,  $l$  – поперечное сечение и длина проводника.

\* Иногда вместо термина “электропроводность” применяют термин “электрическая проводимость”.

В соответствии с формулой (14.12) единицей измерения удельного электрического сопротивления будет  $\text{Ом} \cdot \text{м}$ , а удельной электропроводности —  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ . Единицу, обратную ому, называют сименсом  $[\text{См}]$ , тогда удельная электропроводность будет измеряться в  $\text{См}/\text{м}$ .

Удельное электрическое сопротивление, например  $0,0025 \text{ М}$  раствора сульфата калия ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), измеренное с помощью мостика Уинстона, в котором известное электрическое сопротивление уравновешивается известным, составляет  $0,143 \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . В соответствии с формулой (14.11) удельная электропроводность равна

$$\kappa_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 1/\rho_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 1/0,143 \cdot 10^2 = 6,993 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = 6,993 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Физический смысл удельной электропроводности можно уяснить, если обратиться к закону Ома, который представляем в следующем виде:

$$I = UR, \quad (14.13)$$

где  $I$  — сила тока;  $U$  — напряженность электрического поля,  $\text{В}/\text{м}$ .

Подставим в (14.13) значение сопротивления  $R$  из уравнения (14.12):

$$I = UB/\rho l. \quad (14.14)$$

Если  $B = 1 \text{ м}^2$ ,  $l = 1 \text{ м}$ , а  $U = 1 \text{ В}/\text{м}$ , то из уравнения (14.14) с учетом равенства (14.11) получим

$$I = \frac{1}{\rho} = \kappa. \quad (14.15)$$

В соответствии с равенством (14.15) удельная электропроводность численно (подчеркнем, что лишь численно) равна силе тока  $I$ , создаваемого ионами в  $1 \text{ м}^2$  раствора электролита и проходящего через сечение в  $1 \text{ м}^2$  при напряженности внешнего электрического поля, равной  $1 \text{ В}/\text{м}$ .

Удельная электропроводность растет в определенных пределах (рис. 14.1) с ростом концентрации электролитов. (Для водных  $1 \text{ М}$  растворов  $\text{KCl}$  она составляет  $11,19 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ .)

В  $1 \text{ м}^3$  раствора разных электролитов при определении удельной электропроводности содержится различное количество растворенного вещества, что исключает возможность сопоставления значений удельной электропроводности растворов разных электролитов. По этой причине введено понятие о *мольной (молярной) электропроводности  $\lambda$  (лямбда): это электропроводность 1 моля раствора электролита, заключенного между двумя пластинами, расположенными на расстоянии 1 м. Значения мольной электропроводности разных электролитов можно сопоставлять.*

Иногда пользуются понятием об *эквивалентной электропроводности*, под которой подразумевают электропроводность 1 моль-эквивалента раствора электролита, находящегося между пластинами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Эквивалентная электропроводность измеряется в  $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль-экв}$ .

Следует различать условия, когда мольная  $\lambda$  и эквивалентная  $\lambda_0$  электропроводности совпадают и не совпадают. Для 1-1-электролитов  $\lambda = \lambda_0$ . Для разновалентных электролитов  $\lambda_0 = \lambda/\nu$ , где  $\nu$  — число эквивалентов электролита, равное числу ионов  $\text{H}^+$ .

Рис. 14.1. Зависимость удельной электропроводности от концентрации следующих электролитов:

1 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 —  $\text{HClO}_4$ ; 3 —  $\text{KOH}$ ; 4 —  $\text{MgSO}_4$ ; 5 —  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Заметим, что значениями эквивалентной электропроводности пользуются для определения закономерностей электролиза на основе законов Фарадея.

Между мольной и удельной электропроводностью существует связь:

$$\lambda = \kappa/c. \quad (14.16)$$

Мольная электропроводность измеряется в  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$  или  $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

На практике нередко концентрацию раствора электролита относят не к  $1 \text{ м}^3$ , а к  $1 \text{ л}$ . В этом случае единицы измерения в электропроводности будут следующими: удельной  $[\text{См}/\text{см}]$ , мольной  $[\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}]$ , а связь между ними будет

$$\lambda = 1000\kappa/c. \quad (14.17)$$

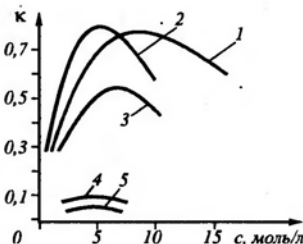
Определим мольную и эквивалентную электропроводность  $0,0025 \text{ М}$  ( $2,5 \text{ моль}/\text{м}^3$ ) водного раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , удельная электропроводность которого составляет, как мы определяли,  $6,993 \cdot 10^{-2} \text{ См}/\text{м}$ . Воспользуемся формулой (14.16), а значения всех величин, в нее входящих, выразим в единицах СИ, тогда получим

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{6,993 \cdot 10^{-2} \text{ См}/\text{м}}{2,5 \text{ моль}/\text{м}^3} = 2,797 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

Эквивалентная электропроводность равна  $\lambda_0 = \kappa/2 = 1,398 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль-экв}$ .

Следует заметить, что обычная вода является по существу разбавленным раствором электролита. Удельная электропроводность наиболее чистой дистиллированной воды равна  $5 \cdot 10^{-6} \text{ См}/\text{м}$ . Такую воду трудно получить, а тем более сохранить вследствие поглощения ею диоксида углерода и других газов из воздуха, а также из-за возможного поступления щелочей (выщелачивания) и других электролитов из материала сосуда. Удельная электропроводность обычной дистиллированной воды около  $10^{-3} \text{ См}/\text{м}$ .

Электропроводность зависит от температуры и концентрации раствора электролита. При повышении температуры увеличивается скорость движения ионов, и возрастает электропроводность. Опытным путем установлено, что с ростом температуры на один градус удельная электропроводность увеличивается примерно на 2–2,5%.



Более точно зависимость удельной электропроводности от температуры описывается следующим уравнением:

$$\kappa_2 = \kappa_1 [1 + a_3(T_2 - T_1)],$$

где  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  – удельная электропроводность при температурах  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ );  $a_3$  – температурный коэффициент, учитывающий электрическую проводимость и зависящий от природы электролита; он равен для водных растворов кислот – 0,016, сильных оснований – 0,019, сильных солей – 0,022.

Зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита можно проиллюстрировать относительно водных растворов KCl при температуре 25 °С:

Концентрация, моль/л.....	0,0001	0,001	0,01	0,1	1
моль/м <sup>3</sup> .....	10 <sup>-1</sup>	1	10	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>
$\kappa$ , См/м.....	0,001489	0,01469	0,1413	1,282	11,19

Для сильного электролита, к которому относится KCl, в области небольших концентраций наблюдается увеличение удельной электропроводности по мере роста концентрации растворенного вещества. Подобный рост, однако, не безграничен (см. рис. 14.1). Для сильных электролитов (кривые 1–3) по мере увеличения концентрации электролита к достижению максимума, а затем начинает падать. Казалось бы, что чем больше концентрация электролита, тем большее число ионов поступает в раствор и тем больше должна быть удельная электропроводность, но подобная закономерность не соблюдается. При достижении относительно большой концентрации электролита (примерно 5 моль/л) электропроводность снижается. В растворах сильных электролитов образуется большое число ионов, в том числе противоположного знака, взаимное влияние которых препятствует движению ионов и снижает электропроводность (подробнее см. разд. 14.4).

Для слабых электролитов, в водных растворах которых ионов относительно мало, резкого изменения удельной электропроводности в зависимости от концентрации не наблюдается (кривые 4 и 5 рис. 14.1).

Приведенные сведения об изменении удельной электропроводности с концентрацией получены опытным путем и не позволяют определить закономерности ее изменения. Кроме того, как отмечалось ранее, существуют известные неопределенности в самом понятии об удельной электропроводности, которая определяется объемом, а не концентрацией электролита, т. е. не содержанием в нем растворенного вещества.

Обратимся к закономерностям, которые характеризуют изменения мольной электропроводности в зависимости от концентрации.

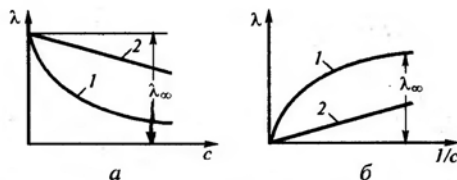


Рис. 14.2. Зависимость мольной электропроводности от концентрации (а) и разбавления (б) для слабых (1) и сильных (2) электролитов

Проследим за изменением мольной электропроводности водных растворов NaCl (сильный электролит) и CH<sub>3</sub>COOH (слабый электролит) при 25 °С:

Концентрация электролита $c$ , моль/л.....	0,0005	0,005	0,05	0,10
Разбавление $1/c$ , л/моль.....	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10$	10
$\lambda \cdot 10^4$ , См · м <sup>2</sup> /моль				
NaCl.....	124,5	120,6	111,1	106,5
CH <sub>3</sub> COOH.....	67,7	22,9	7,4	5,2

В противоположность удельной мольная электропроводность с ростом концентрации сильных электролитов изменяется незначительно, однако в растворах слабых электролитов эти изменения довольно существенные.

Зависимость мольной электропроводности от концентрации и разбавления приведена на рис. 14.2. В растворах слабых (кривая 1) электролитов изменение  $\lambda$  объясняется следующим: по мере увеличения концентрации снижается степень диссоциации, что обуславливает снижение числа ионов в растворе, а следовательно, и мольной электропроводности.

Увеличение концентрации сильных электролитов вследствие взаимного влияния ионов не так значительно сказывается на мольной электропроводности.

Таким образом, изменения мольной электропроводности в зависимости от концентрации для сильных и слабых электролитов неодинаковы (см. рис. 14.2). Увеличение концентрации сильных электролитов приводит к почти линейному и относительно небольшому снижению мольной электропроводности (прямая 2 рис. 14.2, а). В растворах слабых электролитов по мере роста концентрации растворенного вещества сначала происходит резкое снижение мольной электропроводности, затем она становится практически постоянной и равной  $\lambda_{\infty}$ . Смысл этой величины легче уяснить из графика зависимости  $\lambda$  от  $1/c$  (рис. 14.2, б). Для слабых электролитов значения  $\lambda_{\infty}$  до-

\*Эту величину называют разбавлением или разведением.

стигаются при значительном разбавлении, когда оно стремится к бесконечности (кривая 1 рис. 14.2, б). Ионов в растворе очень мало ( $c \rightarrow 0$  и  $1/c \rightarrow \infty$ ).

Итак, молярная электропроводность при бесконечном разбавлении

$$\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}, \text{ когда } 1/c \rightarrow \infty. \quad (14.18)$$

Величина  $\lambda_{\infty}$  – это предельная минимальная электропроводность; она характерна для предельно разбавленных слабых и сильных электролитов.

### 14.3. Подвижность ионов и числа переноса

Молярная электропроводность определяется ионами, которые образуются в растворе электролитов в результате электролитической диссоциации. Она складывается из молярных проводимостей катионов  $\lambda^+$  и анионов  $\lambda^-$ . Эти величины называют также *подвижностью ионов* или *ионной электропроводностью*. Подвижность ионов пропорциональна абсолютной скорости движения катионов  $v^+$  и анионов  $v^-$  (иногда их называют абсолютными подвижностями ионов).

Молярную электропроводность можно представить следующим образом:

$$\lambda = \alpha F(v^+ + v^-), \quad (14.19)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации;  $F$  – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль.

Абсолютная подвижность ионов характеризует скорость движения ионов под действием внешнего электрического поля в расчете на единицу напряженности этого поля, ее единица измерения равна  $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Рассмотрим особенности выражения свойств электролитов при бесконечном разбавлении. Молярную электропроводность электролита  $\lambda_{\infty}$  следует рассматривать как электрическую проводимость предельно разбавленного раствора в условиях полной (или почти полной) диссоциации электролита, когда степень диссоциации приближается к единице ( $\alpha \rightarrow 1$ ) и в отсутствие электростатического взаимодействия между ионами. С учетом этого уравнение (14.19) для определения молярной электропроводности при бесконечном разбавлении

$$\lambda_{\infty} = F(v_{\infty}^+ + v_{\infty}^-), \quad (14.19a)$$

где  $v_{\infty}^+$ ,  $v_{\infty}^-$  – абсолютные подвижности ионов при бесконечном разбавлении.

Абсолютную скорость движения ионов можно выразить через ионную электропроводность

$$\lambda^+ = Fv^+, \quad \lambda^- = Fv^-. \quad (14.20)$$

Из уравнений (14.20) следует, что ионные электропроводности  $\lambda^+$  и  $\lambda^-$  прямо пропорциональны абсолютной скорости

движения ионов под действием внешнего электрического поля. Скорость движения ионов зависит от размеров ионов и окружающей ионы сольватной оболочки (см. рис. 13.5). С ростом размеров ионов и по мере повышения степени их сольватации подвижность ионов снижается.

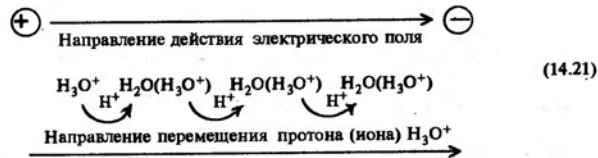
Установлено, что подвижность многовалентных ионов зависит от их валентности. Поэтому принято подвижность многовалентных ионов относить к единице валентности.

Подвижность ионов, так же как и молярная электропроводность, измеряется в единицах  $[\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}]$ . Для катионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  и  $1/2 \text{Mg}^{2+}$  при 298 К она равна соответственно  $73,5 \cdot 10^4$ ;  $60,9 \cdot 10^4$  и  $53,0 \cdot 10^4$ , а для анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $1/2 \text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  –  $76,4 \cdot 10^4$ ,  $80,0 \cdot 10^4$  и  $40,9 \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Обращает на себя внимание относительно высокая подвижность у ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  и гидроксил-ионов  $\text{OH}^-$ , которая составляет соответственно  $349,8 \cdot 10^4$  и  $198,3 \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ , т. е. примерно в 3–8 раз больше, чем для приведенных выше ионов.

Более высокая подвижность ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  (и соответственно их высокая ионная электропроводность) объясняется тем, что движению ионов сопутствует так называемый *эстафетный механизм перемещения  $\text{H}^+$*  или  $\text{OH}^-$ .

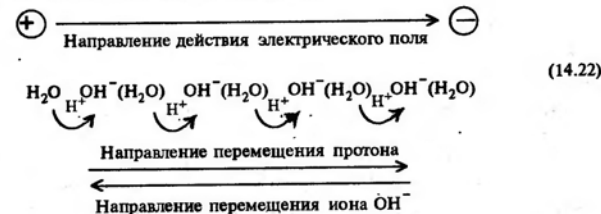
Под действием внешнего электрического поля происходит перемещение протона  $\text{H}^+$  по направлению электрического поля от одной молекулы воды к другой. Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



где  $\oplus$  и  $\ominus$  – положительный и отрицательный электроды источника тока.

В скобках показаны ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , образующиеся после перехода протона  $\text{H}^+$ . Подсчитано, что от иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  к молекуле воды  $\text{H}_2\text{O}$  протон проходит расстояние 0,086 нм, что соответствует перемещению  $\text{H}_3\text{O}^+$  в электрическом поле на 0,31 нм. Иными словами, скорость перемещения заряда за счет эстафетного механизма (путем перехода протона) больше, чем скорость движения самого иона под действием электрического поля.

Переход протона от молекулы воды к иону  $\text{OH}^-$  аналогичен:



В скобках обозначено образование молекулы воды после перехода протона от  $\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{OH}^-$ .

Энергия отрыва протона от молекулы воды  $E'$  ( $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \rightarrow \text{OH}^-$ ) больше энергии отрыва  $E''$  протона от иона гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ), т. е.  $E' > E''$ . По этой причине подвижность ионов  $\text{OH}^-$  меньше подвижности ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Эстафетный механизм не является единственным. Существуют и другие объяснения, которые объясняют повышенную электропроводность ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Повышенная подвижность этих ионов сказывается на скорости их движения. Если в водных растворах при бесконечном разбавлении абсолютная скорость движения всех ионов колеблется в пределах  $4 \cdot 10^{-8}$ – $8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , то для иона гидроксония она составляет  $v_{\text{H}_3\text{O}^+}^+ = 36,3 \cdot 10^{-8}$ , а  $v_{\text{OH}^-}^- = 20,5 \times 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В} \cdot \text{с}^{-1}$ . Обмен протонами происходит почти мгновенно – среднее время существования иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  исчисляется  $10^{-11} \text{ с}$  – отсюда и значительная скорость движения этих ионов.

С учетом условия (14.20) мольную электропроводность вместо уравнения (14.19а) можно представить следующим образом:

$$\lambda = \alpha(\lambda^+ + \lambda^-). \quad (14.23)$$

В предельно разбавленных растворах, когда ионов так мало, под действием внешнего электрического поля движение ионов одного знака не мешает движению ионов другого знака, а степень диссоциации стремится к единице,  $\alpha \rightarrow 1$ , имеем

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-, \quad (14.24)$$

где  $\lambda_{\infty}^+$ ,  $\lambda_{\infty}^-$  – подвижность катионов и анионов при бесконечном разбавлении.

Уравнение (14.24) выражает закон Кольрауша, согласно которому при бесконечном разбавлении мольная электропроводность равна сумме ионных электропроводностей, или подвижности: ионов. Закон Кольрауша называют еще законом независимости движения ионов при бесконечном разбавлении. Этот закон справедлив как для слабых, так и для сильных электролитов и отражает аддитивность ионной проводимости. Закон Кольрауша дает возможность по известному значению  $\lambda_{\infty}$  для некоторых электролитов расчетным путем найти значение  $\lambda_{\infty}$  для данного электролита, если он состоит из тех же ионов.

Проведем расчет мольной электропроводности уксусной кислоты при бесконечном разбавлении и температуре  $25^\circ\text{C}$  по известным значениям электропроводности  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и  $\text{NaCl}$ , которые соответственно равны  $0,0426$ ,  $0,0091$  и  $0,126 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

$$\lambda_{\text{HCl}} = \lambda_{\infty}^{\text{H}^+} + \lambda_{\infty}^{\text{Cl}^-} = 0,0426, \quad (14.24а)$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \lambda_{\infty}^{\text{Na}^+} + \lambda_{\infty}^{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,0091, \quad (14.24б)$$

$$\lambda_{\text{NaCl}} = \lambda_{\infty}^{\text{Na}^+} + \lambda_{\infty}^{\text{Cl}^-} = 0,126. \quad (14.24в)$$

После сложения уравнений (14.24а) и (14.24б) и вычитания уравнения (14.24в) получим

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}} &= \lambda_{\infty}^{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\infty}^{\text{H}^+} = \lambda_{\infty}^{\text{HCl}} + \lambda_{\infty}^{\text{CH}_3\text{COONa}} - \lambda_{\infty}^{\text{NaCl}} = \\ &= 0,0426 + 0,0091 - 0,126 = 0,0391 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

В связи с разной скоростью движения ионов доля электричества, переносимая ими, будет различной. Подобную долю называют *числом переноса*. Число переноса есть отношение абсолютной скорости движения катиона (или аниона) к суммарной скорости движения катиона и аниона, т. е.

$$t^+ = \frac{v^+}{v^+ + v^-}, \quad t^- = \frac{v^-}{v^+ + v^-}, \quad (14.25)$$

где  $t^+$ ,  $t^-$  – числа переноса катионов и анионов.

Подставляя в уравнения (14.25) и (14.26) значения подвижностей ионов [формула (14.20)], получим

$$t^+ = \frac{\lambda^+}{\lambda^+ + \lambda^-}, \quad t^- = \frac{\lambda^-}{\lambda^+ + \lambda^-}. \quad (14.27)$$

Уравнения (14.27) также справедливы для предельно разбавленных растворов; в связи с этим с учетом закона Кольрауша можно записать

$$t^+ = \frac{\lambda_{\infty}^+}{\lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-} = \frac{\lambda_{\infty}^+}{\lambda_{\infty}}, \quad t^- = \frac{\lambda_{\infty}^-}{\lambda_{\infty}}. \quad (14.28)$$

Числа переноса фиксируют различия в абсолютных скоростях движения катиона и аниона и неодинаковое количество электричества, переносимое ионами противоположного знака. Суммарная доля электричества, переносимая электролитом, остается неизменной:

$$t^+ + t^- = 1. \quad (14.29)$$

Числа переноса катионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$  соответственно в  $0,1 \text{ M}$  растворах  $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{LiCl}$  составляют  $0,831$ ,  $0,490$  и  $0,317$ . Наибольшую долю электричества переносят катионы  $\text{H}^+$  в растворе  $\text{HCl}$ , а наименьшую –  $\text{Li}^+$  в растворе  $\text{LiCl}$ .

Вспользуемся полученными соотношениями и покажем возможность их использования на следующем примере: в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  число переноса  $\text{Cl}^-$  равно  $t^{\text{Cl}^-} = 0,491$ . Определить абсолютную скорость движения ионов  $\nu_{\text{NH}_4^+}$  и ионную электропроводность  $\lambda_{\infty}^{\text{NH}_4^+}$  катиона, если мольная электропроводность при бесконечном разбавлении равна  $14,9 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . В соответствии с формулой (14.28)

$$\begin{aligned} t^{\text{Cl}^-} &= \frac{\lambda_{\infty}^{\text{Cl}^-}}{\lambda_{\infty}}, \quad \lambda_{\infty}^{\text{Cl}^-} = t^{\text{Cl}^-} \lambda_{\infty} = 0,491 \cdot 14,9 \cdot 10^{-3} = \\ &= 7,32 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

По закону Кольрауша  $\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\infty}^{\text{Cl}^-}$ , тогда  $\lambda_{\infty}^{\text{NH}_4^+} = \lambda_{\infty} - \lambda_{\infty}^{\text{Cl}^-} = (14,9 - 7,32)10^{-3} = 7,58 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Из формулы (14.20) получим

$$\nu_{\text{NH}_4^+} = \frac{\lambda_{\infty}^{\text{NH}_4^+}}{F} = \frac{7,58 \cdot 10^{-3}}{96485} = 0,786 \cdot 10^{-7} \text{ м/с.}$$

#### 14.4. Сильные и слабые электролиты

Значение степени диссоциации, позволяющее разделить электролиты на сильные и слабые, не является единственным признаком подобного разграничения. Полученные выше сведения о растворах электролитов позволяют прибегнуть к другим параметрам, на основе которых можно более точно разграничить электролиты на слабые и сильные. К числу этих параметров следует отнести мольную электропроводность.

Для слабых электролитов, когда ионов в растворе мало, значения ионной электропроводности при определенной концентрации ( $\lambda$ ) и бесконечном разбавлении ( $\lambda_{\infty}$ ) в соответствии с формулами (14.23) и (14.24) (в этих условиях  $\alpha \rightarrow 1$ ) сближаются, и можно записать

$$\lambda^+ = \lambda_{\infty}^+, \quad \lambda^- = \lambda_{\infty}^- \quad (14.30)$$

или

$$\lambda^+ + \lambda^- = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-.$$

После сопоставления между собой уравнений (14.23) и (14.30) получим

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty} \quad (14.31)$$

В соответствии с равенством (14.31) для слабых электролитов степень диссоциации равна отношению мольной электропроводности при данной концентрации к мольной электропроводности при бесконечном разбавлении.

По изменению мольной электропроводности можно определить степень диссоциации электролита. Предельная электропроводность  $\lambda_{\infty}$  слабого электролита есть величина постоянная (рис. 14.2), а мольная электропроводность  $\lambda$  изменяется в зависимости от концентрации электролита. В соответствии с равенством (14.31) это означает изменение и степени диссоциации. Причем чем меньше концентрация, тем в меньшей степени  $\lambda$  отличается от  $\lambda_{\infty}$ , а степень диссоциации приближается к единице.

При диссоциации слабых электролитов в растворе устанавливается равновесие. Для бинарного симметричного электролита это равновесие можно предста-

вить в следующем виде:



На основании закона действующих масс (см. разд. 6.2), который применим к разбавленным растворам слабых электролитов, можно выразить константу равновесия в условиях диссоциации электролита по уравнению (14.32). В этих условиях равновесие диссоциации выражается посредством константы диссоциации:

$$K_{\text{дис}} = [\text{K}^+][\text{A}^-]/[\text{KA}]. \quad (14.33)$$

Если первоначальную, до диссоциации, концентрацию электролита выразить через  $c$ , то после диссоциации его концентрация уменьшится на  $\alpha c$  – концентрацию продуктов диссоциации. На основе уравнения (14.32) константу диссоциации можно представить в виде

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 c^2 / c(1 - \alpha). \quad (14.34)$$

Константа диссоциации в отличие от степени диссоциации и электропроводности есть величина постоянная при данной температуре. Она более точно и определеннее характеризует диссоциацию слабых электролитов.

Решая квадратное уравнение (14.34) и отбрасывая отрицательные значения  $\alpha$  как лишние физического смысла, получим выражение для определения степени диссоциации слабого электролита:

$$\alpha = \frac{K_{\text{дис}}}{2c} \left( \sqrt{1 + \frac{4c}{K_{\text{дис}}}} - 1 \right). \quad (14.35)$$

Для слабых электролитов, когда  $\alpha \ll 1$ , можно считать  $1 - \alpha \approx 1$ , тогда вместо уравнения (14.34) получим

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 c, \quad \alpha = \sqrt{K_{\text{дис}} / c}. \quad (14.36)$$

Уравнение (14.35) и его упрощенный вариант (14.36) выражают закон разбавления *Оствальда*, характеризующий зависимость степени диссоциации от концентрации электролита. Согласно уравнению (14.36), с уменьшением концентрации электролита (ростом разбавления) степень диссоциации увеличивается.

Так, для водного  $M$  раствора (1 моль/л) уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\alpha = 0,0038$  (0,38%). При стократном разбавлении этого раствора степень диссоциации увеличивается до 0,041 (4,1%), а тысячекратное разбавление приводит к дальнейшему росту  $\alpha$ , которая принимает значение 0,306 (30,6%).

Приведем в качестве примеров значения констант диссоциации при 25 °С водных растворов следующих электролитов: HF –  $6,3 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  –  $1,8 \cdot 10^{-5}$ ; HCN –  $4,9 \cdot 10^{-10}$ . Для подавляющего большинства слабых электролитов константа диссоциации  $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$ . При концентрации  $c = 0,1$  моль/л в соответствии с формулой (14.36)  $\alpha < 0,03$  (3%), что и определяет принадлежность электролитов к слабым.

Для слабых электролитов степень диссоциации  $\alpha$  в соответствии с равенством (14.31) можно выразить через мольную электропроводность. Если в уравнениях (14.34) и (14.36) заменить степень диссоциации на отношение мольных электропро-



водностей, получим следующие формулы:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)} \quad \text{или} \quad K_{\text{дис}} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_{\infty}^2} \quad (14.37)$$

По значению электропроводности, которая поддается довольно точному экспериментальному определению, можно определить константу диссоциации слабых электролитов.

Покажем возможность расчета константы диссоциации по формуле (14.37) для водного раствора уксусной кислоты. Ее молярная электропроводность  $\lambda$  при 25 °С и концентрации 0,00102 М равна 4,815 См · м<sup>2</sup>/моль; молярная электропроводность при бесконечном разбавлении  $\lambda_{\infty}$  равна 39,06 См · м<sup>2</sup>/моль.

В соответствии с формулой (14.37) константа диссоциации

$$K_{\text{дис}} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)} = \frac{4,815^2 \cdot 0,00102}{39,06(39,06 - 4,815)} = 1,768 \cdot 10^{-5} \approx 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Можно определить константу диссоциации по формуле (14.34), предварительно рассчитав степень диссоциации. Согласно уравнению (14.31) степень диссоциации

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{4,815}{39,06} = 0,1233.$$

Тогда

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c = \frac{0,1233^2}{1 - 0,1233} \cdot 0,00102 = 1,768 \cdot 10^{-5}.$$

Значение  $K_{\text{дис}}$  определяется характером химической связи в молекуле электролита. Повышение константы диссоциации в ряду уксусной кислоты и ее хлорзамещенных аналогов  $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{CH}_2\text{ClCOOH} < \text{CHCl}_2\text{COOH}$  обусловлено оттягиванием электронов от гидроксильной группы ОН электроотрицательным атомом хлора.

Так же как константа равновесия (см. разд.6.5), константа диссоциации неоднозначно реагирует на изменение температуры. Для значительной части слабых электролитов, таких как  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , значение констант диссоциации водных растворов сначала растет примерно до температуры 20 °С, а затем снижается. Это вызвано изменением теплового эффекта процесса диссоциации  $\Delta H$  в связи с различной степенью гидратации ионов и недиссоциированных молекул.

Поведение сильных электролитов в растворе резко отличается от поведения слабых электролитов. В растворах сильных электролитов образуется много ионов. В связи с этим возникает взаимодействие между противоположно заряженными ионами за счет электростатических сил.

Каждый ион в растворе окружен ионами противоположного знака, при этом одноименно заряженные ионы отталкиваются друг от друга. Одновременно ионы сольватируются (см. рис. 13.5), т. е. вокруг ионов возникает сольватная, а в случае воды

– гидратная оболочка из полярных молекул растворителя. Кроме того, в растворах сильных электролитов при повышенной концентрации может происходить ассоциация ионов.

Условие (14.30) для растворов сильных электролитов не соблюдается, а отношение  $\lambda/\lambda_{\infty}$  вместо равенства (14.31) правильно представить с учетом формул (14.19) и (14.19а), т. е.

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{\alpha(\nu^+ + \nu^-)}{\nu_{\infty}^+ + \nu_{\infty}^-} = \alpha f_{\lambda}$$

подобное соотношение можно получить из формул (14.23) и (14.24):

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{\alpha(\lambda^+ + \lambda^-)}{\lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-} = \alpha f_{\lambda} \quad (14.38)$$

где  $f_{\lambda}$  – коэффициент электропроводности, который равен

$$f_{\lambda} = \frac{\nu^+ + \nu^-}{\nu_{\infty}^+ + \nu_{\infty}^-}, \quad f_{\lambda} = \frac{\lambda^+ + \lambda^-}{\lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-} \quad (14.39)$$

В разбавленных растворах сильных электролитов, когда ионов в растворе мало, ионная проводимость (абсолютная скорость движения ионов) становится равной ионной проводимости при бесконечном разбавлении ( $\nu^+ = \nu_{\infty}^+$  и  $\nu^- = \nu_{\infty}^-$ ). Тогда коэффициент электропроводности становится равным единице,  $f_{\lambda} = 1$ , а отношение  $\lambda/\lambda_{\infty}$  определяется равенством (14.31).

Для сильных электролитов, диссоциирующих полностью ( $\alpha = 1$ ), справедливо равенство

$$\lambda/\lambda_{\infty} = f_{\lambda} \quad (14.40)$$

Равенство (14.40) по сравнению с равенством (14.31) определяет принципиальное отличие растворов сильных электролитов от растворов слабых.

Молярная электропроводность сильных электролитов (прямая 2 рис. 14.2) сравнительно медленно изменяется с изменением концентрации электролита. Это вызвано торможением ионов во внешнем электрическом поле вследствие электростатического взаимодействия ионов. Торможение обусловлено двумя эффектами – релаксационным и электрофоретическим, которые отражаются на величине коэффициента электропроводности ( $f_{\lambda}$ ).

Для оценки действия этих эффектов обратимся к теории Дебая–Хюккеля, характеризующей свойства растворов сильных электролитов. В основе теории лежит ряд допущений, которые справедливы лишь для разбавленных растворов. К числу важнейших из них относятся: ионы рассматриваются как точки и их размеры пренебрегают; учитывается лишь кулоновское взаимодействие ионов и игнорируются другие виды взаимодействий (например, ион-дипольное), принимается во внимание лишь электростатическое взаимодействие между центрами ионов и окружающей их ионной атмосферой.

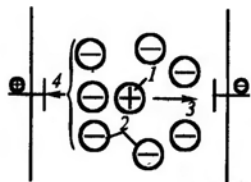


Рис. 14.3. Схема релаксационного и электрофоретического эффектов (объяснение см. в тексте)

Каждый ион 1 (рис. 14.3) окружен ионами противоположного знака 2, которые образуют вокруг иона ионную атмосферу. Под действием внешнего электрического поля 3 центральный ион 1 выходит из ионной атмосферы, которая вновь воссоздается для нового положения иона. Образование и разрушение ионной атмосферы протекает с относительно большой, но конечной скоростью, которая определяется временем релаксации. Время релаксации для бинарного симметричного электролита можно определить при помощи следующего соотношения:

$$\tau_p = \frac{1}{c} 10^{-10} [c], \quad (14.41)$$

где  $c$  — концентрация сильного электролита, моль/л.

Для 0,1 М раствора NaCl  $\tau_p = 10^{-9}$  с, а для 0,001 М раствора этого же электролита оно сокращается до  $10^{-7}$  с.

В связи с тем что ионная атмосфера создается за короткое время, а не мгновенно, заряд ионной атмосферы позади движения иона 1 будет больше, чем впереди. Движение ионной атмосферы не успевает за движением иона, и происходит ее деформация. Возникает *релаксационный эффект* — торможение движения иона за счет неравномерной ионной атмосферы.

Кроме того, ионная атмосфера под действием внешнего электрического поля движется в направлении 4, обратном направлению движения иона 1. Возникает *электрофоретический эффект* — торможение движения иона за счет движения ионной атмосферы.

Таким образом, торможение движения иона происходит за счет суммарного воздействия релаксационного и электрофоретического эффектов, последствия которых учитываются при помощи коэффициента электропроводности, см. формулу (14.39).

Для разбавленных растворов симметричного одно-одновалентного сильного электролита получена следующая формула, связывающая молярную электропроводность при данной концентрации  $c$  с молярной электропроводностью при бесконечном разбавлении:

$$\lambda = \lambda_\infty - (b_0 + b_p \lambda_\infty) \sqrt{c}, \quad (14.42)$$

где  $b_0$ ,  $b_p$  — коэффициенты, учитывающие электрофоретический и релаксационный эффекты в зависимости от природы растворителя, температуры и вязкости раствора.

В водных растворах электролитов, например при 25 °С, когда  $\epsilon = 78,3$ , а вязкость  $\eta = 8,94 \cdot 10^{-4}$  Па·с, коэффициенты уравнения (14.42)  $b_0 = 60,4 \cdot 10^{-4}$  и  $b_p = 0,23$ .

Таким образом, слабые и сильные электролиты отличаются друг от друга не только значением степени диссоциации, но и механизмом самой диссоциации и электропроводности.

## 14.5. Активность электролитов и ионная сила растворов

Для растворов электролитов, как и неэлектролитов (см. разд. 11.5), вместо концентрации растворенного вещества используют активность. Причем необходимость прибегнуть к активности возникает при меньших концентрациях электролитов, чем неэлектролитов, и обусловлена присутствием противоположно заряженных частиц. В результате растворенное вещество может находиться в виде сольватированных, несольватированных и комплексных ионов. Взаимодействия между растворенными частицами в растворах электролитов многообразны, поэтому они сильнее отличаются от идеальных растворов, чем растворы неэлектролитов. Лишь для предельно разбавленных растворов слабых электролитов (молярная доля  $N < 10^{-6}$ ) справедливы уравнения для идеальных растворов и можно выражать содержание растворенного вещества посредством концентрации.

Активность электролитов определяется активностью ионов  $a^+$  и  $a^-$ , которая связана с концентрацией следующим соотношением:

$$a^+ = \gamma_a^+ c^+, \quad a^- = \gamma_a^- c^-, \quad (14.43)$$

где  $\gamma_a^+$ ,  $\gamma_a^-$  — коэффициенты активности для катионов и анионов;  $c^+$ ,  $c^-$  — молярные концентрации катионов и анионов.

Если число ионов в растворе, на которые диссоциирует электролит, равно  $n = n^+ + n^-$  ( $n^+$  и  $n^-$  — число катионов и анионов соответственно), то средние арифметические значения активности ионов, концентрации и коэффициента активности будут составлять

$$a^\pm = \sqrt[n]{(a^+)^{n^+} (a^-)^{n^-}}, \quad (14.44)$$

$$c^\pm = \sqrt[n]{(c^+)^{n^+} (c^-)^{n^-}}, \quad (14.45)$$

$$\gamma_a^\pm = \sqrt[n]{(\gamma_a^+)^{n^+} (\gamma_a^-)^{n^-}}. \quad (14.46)$$

С учетом средних значений коэффициента активности активности раствора электролита вместо (14.43) можно выразить следующим образом:

$$a^\pm = \gamma_a^\pm c^\pm. \quad (14.47)$$

Рассмотрим отличия коэффициента активности для электролитов от неэлектролитов.

Для неэлектролитов характерно симбатное изменение коэффициента активности по мере увеличения концентрации, причем коэффициенты активности могут как увеличиваться, так и уменьшаться. Для электролитов (подчеркнем — не для всех электролитов) сначала с ростом концентрации коэффициент активности снижается, проходит через минимум, а затем возрастает.

У сильных электролитов при достаточно значительном разбавлении (менее  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) ионов настолько мало, что взаимодействием между ними можно пренебречь, коэффициент активности приближается к единице. В области средних концентраций коэффициент активности меньше единицы. Для некоторых электролитов при достаточно больших концентрациях, когда вследствие недостатка воды ионы частично или полностью лишены гидратной оболочки, коэффициент активности может быть больше единицы, а активность – превышать концентрацию.

Один из наиболее низких коэффициентов активности, равный  $\gamma_a^{\pm} = 0,0168$ , имеет 2,5м раствор иодида кадмия, а наиболее высокий – 5,5м водный раствор перхлората уранила,  $\gamma_a^{\pm} = 1,457$ .

Уравнение (14.47) идентично по структуре уравнению (11.44) для расчета активности растворов неэлектролитов.

Для определения активности ионов электролитов по равенству (14.47) необходимо знать средний коэффициент активности, который помимо расчета по формуле (14.44) можно определить по ионной силе раствора. Дело в том, что в разбавленных растворах электролитов *средний коэффициент активности электролита зависит от ионной силы раствора и не зависит от природы ионов*, находящихся в растворе.

Ионная сила  $I$  смеси электролитов равна полусумме произведения концентрации на квадрат заряда  $z$  ионов, т. е.

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad \text{и} \quad I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2, \quad (14.48)$$

где  $c$ ,  $m$  – концентрация электролита, выраженная через молярность и моляльность.

Указанная закономерность соблюдается довольно точно при концентрации электролита 0,01–0,02 моль/л, а приблизительно – до концентрации 0,2 моль/л.

Рассчитаем по уравнению (14.48) ионную силу 0,01 М раствора  $\text{AlCl}_3$ :

$$I = 0,5 (0,01z_{\text{Al}^{3+}} + 0,01z_{\text{Cl}^-}^3) = 0,5(0,01 \cdot 3 + 0,01 \cdot 1^3) = 0,02.$$

По величине ионной силы средний коэффициент активности электролита, валентность ионов которого равна  $z^+$  и  $z^-$ , можно рассчитать на основании теории Дебая–Хюккеля по следующему уравнению:

$$\lg \gamma_a^{\pm} = -[z^+ z^-] A \sqrt{I}, \quad A = 1,825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}, \quad (14.49)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость раствора электролита; в разбавленном водном растворе электролита при 25 °С  $\epsilon = 78,8$  и  $A = 0,509$ .

Кроме того, коэффициент активности можно определить по ионной силе, если воспользоваться табличными данными. В табл. 14.1 приведены значения коэффициентов активности для растворов электролитов, ионная сила которых составляет 0,001; 0,01 и 0,1, а валентность ионов  $z$  равна 1, 2 и 3. Как видно, с увеличением ионной силы раствора электролитов и валентности ионов коэффициент активности уменьшается, что в соответствии с уравнением (14.43) означает

Таблица 14.1. Значения коэффициента активности в зависимости от ионной силы раствора электролита и валентности ионов

Валентность ионов	Коэффициент активности при ионной силе		
	$I = 0,001$	$I = 0,01$	$I = 0,1$
1	0,98	0,92	0,80
2	0,77	0,58	0,30
3	0,73	0,47	0,21

увеличение различия между числовыми значениями активности и концентрации электролитов.

Для константы диссоциации слабых электролитов необходимо внести корректировку в уравнение (14.34), заменяющую концентрацию на активность:

$$K_{\text{дис}} = \frac{c(\alpha \gamma_a^{\pm})^2}{(1-\alpha)\gamma_a}, \quad (14.50)$$

где  $\gamma_a^{\pm}$  – средний ионный молярный коэффициент активности;  $\gamma_a$  – коэффициент активности недиссоциированных ионов.

Формула (14.50) учитывает активность части слабого электролита, подвергшегося диссоциации, и активность недиссоциированной части электролита.

## Глава 15

### ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА

Первое начало термодинамики отражает закон сохранения энергии и справедливо для всех процессов, в том числе и для процесса перехода химической энергии в электрическую. Этот процесс реализуется в гальванических элементах.

При контакте двух конденсированных тел, в том числе растворов электролитов с металлической поверхностью, возникает электрический потенциал на границе раздела фаз. Этот потенциал характеризует величину ЭДС (электродвижущую силу). Зная ЭДС, можно определить работу гальванического элемента и уяснить причину коррозионных процессов.

#### 15.1. Механизм возникновения электрического потенциала

Гальванический элемент представляет собой устройство, в котором химическая энергия превращается в электрическую. Он является источником получения тока; работа гальванического

\* В отечественной литературе часто вместо термина “потенциал” используют термин “скачок потенциала”.

элемента количественно определяется электродвижущей силой (ЭДС) и зависит от потенциалов, возникающих на границе раздела фаз: контактных, электронных и диффузионных.

Контактные потенциалы появляются на границе соприкосновения двух тел (рис. 15.1). Они возникают в результате перехода свободных электронов

из одного тела в другое.

Энергия связи электронов в конденсированных телах определяется работой выхода – количеством энергии, необходимой для вывода электрона  $e$  из вещества, в том числе и из металла  $M$ :

$$M - e \rightarrow M^+ + E, \quad (15.1)$$

где  $E$  – работа выхода.

Если работа выхода одного металла  $E_1$  меньше работы выхода другого  $E_2$  ( $E_1 < E_2$ ), электроны будут переходить из одного металла ( $M_1$ ) в другой ( $M_2$ ). Металл  $M_1$ , который покидают электроны, заряжается положительно, а  $M_2$ , который принимает электроны, – отрицательно.

Величина  $\Delta E = E_2 - E_1$  и характеризует контактный потенциал.

Обратимся к житейским будням. Люди, имеющие одновременно золотые и стальные коронки, а пломбы из серебряной амальгамы, могут испытывать неприятные ощущения при приеме пищи. У них во рту соприкасаются два различных металла и возникает контактный потенциал, который и вызывает неприятные ощущения.

Электродные потенциалы возникают на границе металла с раствором электролита. При погружении металла ( $M$ ) в раствор электролита (Э), часто в раствор одной из солей металла, ионы (на рис. 15.2, а для простоты показан один ион  $-I$ ) на поверхности кристаллической решетки металла взаимодействуют с полярными молекулами растворителя (чаще воды), и образуется сольватная (гидратная) оболочка 2. Связь сольватированного (гидратированного) иона с остальными ионами кристаллической решетки ослабевает, и он, если обладает достаточной кинетической энергией, переходит в раствор 3. В этих условиях поверхность металла обогащается электронами и заряжается отрицательно в соответствии с рис. 15.2, а.

Переход ионов из металла в раствор и наоборот (рис. 15.2, б) обуславливает возникновение электродного потенциала  $E_0$ , т. е. разности потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте раствором электролита.

Когда скорость перехода ионов в раствор выше скорости перехода ионов из раствора на поверхность металла, поверхность металла заряжается отрицательно за счет избытка электронов, а электродный потенциал равен  $E_0^-$  (рис. 15.2, а). В

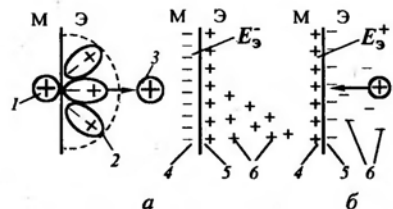


Рис. 15.2. Образование двойного электрического слоя в результате перехода катиона из металла в раствор (а) и из раствора электролита в металл (б) ( $E_0^+$  –  $E_0^-$  – электродные потенциалы)

противоположном случае – электродный потенциал становится положительным и обозначается через  $E_0^+$  (рис. 15.2, б).

Величина электродного потенциала на границе металла с водным раствором электролита в стандартном состоянии равна разности работы выхода иона из металла в вакууме  $W_{\text{и}}$  и энергии гидратации ионов  $W_{\text{гидр}}$ , отнесенной к одному молу раствора:

$$E_0 = (W_{\text{и}} - W_{\text{гидр}})/zF, \quad (15.2)$$

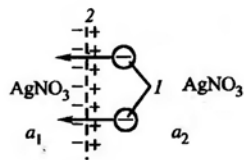
где  $z$  – валентность иона;  $F$  – постоянная Фарадея.

Раствор у поверхности металла (см. рис. 15.2, а) приобретает электрический заряд, противоположный по знаку заряду самого металла. Образуется двойной электрический слой (ДЭС). Внутренняя обкладка ДЭС 4 определяется зарядом металла, а внешняя обкладка – примыкающими к поверхности металла ионами раствора, которые образуют адсорбционный (плотный) слой 5 и диффузный слой 6, концентрация ионов в котором постепенно убывает по мере удаления от поверхности металла.

Помимо рассмотренного механизма электродный потенциал на границе металл–раствор может возникнуть за счет дипольного момента адсорбированных полярных молекул растворителя в результате специфической адсорбции ионов или поверхностно-активных веществ.

Диффузионный потенциал возникает на границе соприкосновения разных электролитов или двух растворов, содержащих один и тот же электролит разной концентрации, вследствие диффузии из более концентрированного в менее концентрированный раствор под влиянием градиента концентрации.

Рассмотрим возникновение диффузионного потенциала  $E_d$  на примере раствора  $\text{AgNO}_3$  (рис. 15.3). Более концентрированным является раствор, расположенный на рисунке справа, т. е.  $a_2 > a_1$ , где  $a$  – активность раствора электролита. Диффузия  $\text{AgNO}_3$  происходит справа налево через границу между растворами. Подвижность иона  $\text{NO}_3^-$  выше подвижности катиона  $\text{Ag}^+$  (соответственно  $71,4 \cdot 10^4$  и  $61,9 \cdot 10^4$  См · м<sup>2</sup>/моль при 25 °С). Поэтому преимущественно ано-



ионов вследствие их теплового движения; и диффузионный потенциал постепенно уменьшается, а затем исчезает.

Для расчета диффузионного потенциала при контакте двух растворов одного и того же электролита различной активности ( $a_2 > a_1$ ) можно воспользоваться следующей формулой:

$$E_D = \frac{RT}{F} \frac{\lambda_{\infty}^- - \lambda_{\infty}^+}{\lambda_{\infty}^- + \lambda_{\infty}^+} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (15.3)$$

где  $\lambda_{\infty}^-$ ,  $\lambda_{\infty}^+$  – подвижности ионов при бесконечном разбавлении.

Диффузионный потенциал невелик – не превышает сотых долей вольта, а его измерение связано с определенными трудностями, которые вызваны не только подвижностью самой границы раздела двух жидких фаз, но и другими причинами, в частности – зависимостью от формы сосуда, в который помещен электролит.

## 15.2. Устройство и работа гальванического элемента

*Гальванические элементы* относятся к химическим источникам электрического тока и позволяют получать ток за счет протекания химической реакции.

Гальванический элемент состоит из двух электродов – анода и катода. Его устройство и принцип работы рассмотрим на примере элемента Якоби–Даниэля. В этом элементе используются медный и цинковый электроды. Каждый электрод помещен в емкость с раствором электролита, катионы которых “одноименны” материалу электрода. Емкости разделены перегородкой II (рис. 15.4).

Цинковый электрод опущен в раствор  $ZnSO_4$ . При замыкании цепи гальванического элемента между электродом и раствором электролита идет реакция окисления:

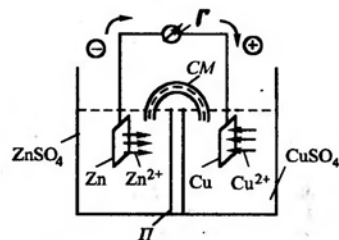


Ионы цинка из электрода переходят в раствор, а на электроде остаются электроны; таким образом цинковая пластинка заряжается отрицательно и становится анодом (рис. 15.4). Возникает отрицательный электродный потенциал  $E_3^-$ .

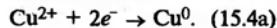
Рис. 15.3. Схема возникновения диффузионного потенциала

ны I будут пересекать границу 2 раздела между двумя растворами. Образуется ДЭС; его обкладки слева от границы раздела будут заряжены отрицательно, а справа – положительно. По мере удаления от границы раздела двух электролитов будет происходить выравнивание концентраций

Рис. 15.4. Схема медно-цинкового гальванического элемента Якоби–Даниэля



Между медным электродом и окружающим его раствором  $CuSO_4$  идет реакция восстановления:



Ионы меди из раствора осаждаются на медном электроде, который приобретает положительный заряд и становится катодом. Электродный потенциал его будет равен  $E_3^+$ .

Еще раз подчеркнем, что в гальваническом элементе окисление – отдача электронов – происходит на аноде (в нашем примере – цинковом электроде), восстановление – приобретение электронов – на катоде (медном электроде).

Рекомендуем запомнить мнемоническое правило: окисление происходит на аноде, который заряжается отрицательно, – слова начинаются с гласных “о” и “а”; восстановление наблюдается на положительно заряженном катоде – слова начинаются с согласных “в” и “к”.

Применительно к гальваническому элементу Якоби–Даниэля окислительно-восстановительная реакция выглядит следующим образом:



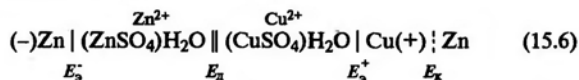
Между двумя растворами – сульфата цинка и сульфата меди – находится солевой мостик (CM), схематически изображенный на рис. 15.4.

Солевой мостик обычно выполняется в виде трубки, заполненной раствором хлорида калия KCl или раствором нитрата аммония  $(NH_4)_2SO_4$ . Солевой мостик на схеме условно обозначен в виде двух полуокружностей [см. (15.6)]. На границе между насыщенным раствором солевого мостика и растворами электролитов  $ZnSO_4$  и  $CuSO_4$  возникают два диффузионных потенциала, которые близки по абсолютному значению, но противоположны по знаку. Солевой мостик способствует значительному снижению диффузионного потенциала между растворами электролитов.

Характерной особенностью любого гальванического элемента является образование *электрохимической цепи* (см. разд. 15.5) – последовательной совокупности всех скачков потенциала на различных поверхностях раздела, отвечающих данному гальваническому элементу.

Электрохимическую цепь медно-цинкового гальванического элемента с учетом возникших скачков потенциалов можно за-

писать следующим образом:



Одной вертикальной чертой обозначена граница между металлом и раствором электролита, на которой возникают электродные потенциалы  $E_3^+$  и  $E_3^-$ , а двумя – граница между двумя электролитами, проходящая через солевой мостик ( $E_d$  – диффузионный потенциал на этой границе). Вертикальный пунктирной линией показана граница между двумя металлами; на этой границе возникает контактный потенциал  $E_x$ . Солевой мостик позволяет устранить диффузионный потенциал; в отсутствие мостика диффузионный потенциал увеличивался бы по мере работы гальванического элемента.

Смысл записи электрохимической цепи (15.6), если ее читать слева направо, следующий: анод, т. е. цинковый электрод, погружен в раствор  $ZnSO_4$ , содержащий ионы цинка  $Zn^{2+}$ ; солевой мостик соединяет один раствор электролита с другим, содержащим ионы двухвалентной меди; катод представляет собой медный электрод, погруженный в раствор  $CuSO_4$ , при диссоциации которого образуются ионы меди  $Cu^{2+}$ . Во внешней цепи электроны перемещаются от анода к катоду (на рис. 15.4 это перемещение показано направлением стрелки в цепи и отклонением стрелки гальванометра Г).

Условие (15.6) определяет работу гальванического элемента, когда его цепь замкнута. Это условие выполняется в результате присоединения к клеммам гальванического элемента потребителя или измерительных приборов.

Важнейшей характеристикой гальванического элемента является *электродвижущая сила (ЭДС)*, которая определяется как *предельная разность потенциалов, возникающая на границе раздела фаз в разомкнутой цепи элемента*.

Приведем более полное и исчерпывающее определение: ЭДС – предельное значение разности потенциалов гальванического элемента, которое наблюдается в условиях равенства нуля тока во внешней цепи и когда устанавливаются все химические и локальные равновесия в фазах и на границах фаз, за исключением границы электрод–электрод.

Итак, ЭДС измеряют как разность потенциалов в разомкнутой цепи гальванического элемента. Применительно к гальваническому элементу Якоби–Даниэля разомкнутая цепь гальванического элемента представлена условием (15.6) без границы раздела  $Cu(+); Zn$ , которая обозначена вертикальной пунктирной линией.

В соответствии с условием (15.6) ЭДС ( $E$ ) разомкнутого гальванического элемента равна алгебраической сумме скачков

потенциалов на границе раздела фаз:

$$E = |E_3^- + E_d + E_3^+ + E_x|. \quad (15.7)$$

Если пренебречь диффузионным потенциалом (при наличии солевого мостика он ничтожно мал), а контактный потенциал незначителен (или равен нулю после присоединения потребителя), то ЭДС медно-цинкового гальванического элемента; будет равна:

$$E = |E_3^- + E_3^+|, \text{ или } E = E_3^+ - E_3^-. \quad (15.8)$$

ЭДС является количественной характеристикой эффективности работы гальванического элемента – она показывает, насколько полно осуществляется процесс перехода химической энергии в электрическую. Принято считать, что величина  $E$  всегда положительна.

В ходе химической реакции при работе гальванического элемента на каждом электроде растворяется или выделяется  $n$  молей вещества. В соответствии с законом Фарадея во внешней цепи протекает  $nF$  кулонов электричества ( $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль).

Для равновесного обратимого и самопроизвольного процесса, протекающего в гальваническом элементе при постоянных температуре и давлении, уменьшение энергии Гиббса равно максимальной полезной работе [см. уравнения (5.18) и (5.19)]. Эта работа эквивалентна электрической энергии, равной  $nFE$ , получаемой при работе гальванического элемента ( $E$  – ЭДС). На основании этих соображений можно записать

$$-\Delta G = W_m' = nFE. \quad (15.9)$$

Как ранее отмечалось, постоянная Фарадея равна 96485 Кл/моль, а работа гальванического элемента измеряется в Дж/моль.

Из формулы (15.9) получим выражения для ЭДС гальванического элемента:

$$E = -\Delta G/nFE. \quad (15.10)$$

Представим окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в гальваническом элементе и аналогичную (6.15), в общем виде:



где  $B$ ,  $N$ ,  $R$  и  $Q$  – атомы или ионы, входящие в состав растворов электролитов, электродов и участвующие в окислительно-восстановительной реакции (для медно-цинкового гальванического элемента, в соответствии с реакцией (15.5), это ионы  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ );  $b$ ,  $n$ ,  $r$  и  $q$  – стехиометрические коэффициенты.

Если обозначить активность реагирующих веществ через  $a_B$ ,  $a_N$ ,  $a_R$  и  $a_Q$ , то



по уравнению изотермы химической реакции [см. уравнение (6.38)] можно написать

$$-\Delta G = RT \left[ \ln K_a - \frac{(a_k)^r (a_l)^q}{(a_b)^b (a_n)^n} \right], \quad (15.12)$$

где  $K_a$  – константа равновесия окислительно-восстановительной реакции гальванического элемента, выраженная через активность [см. уравнение (6.34)];  $a_b, a_k, a_l$  и  $a_n$  – начальные и конечные неравновесные концентрации веществ в виде активности, определяющие химическую реакцию в гальваническом элементе.

Подставив выражение для энергии Гиббса  $\Delta G$  из уравнения (15.12) в (15.10), получим

$$E = \frac{A'_m}{nF} = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF} \left[ \ln K_a - \ln \frac{(a_k)^r (a_l)^q}{(a_b)^b (a_n)^n} \right], \quad (15.13)$$

или

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_a - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_k)^r (a_l)^q}{(a_b)^b (a_n)^n}. \quad (15.14)$$

Уравнения (15.13) и (15.14) представляют собой промежуточные варианты уравнения Нернста для выражения ЭДС гальванического элемента.

Проведем дальнейшие преобразования уравнения (15.14). Первый член этого уравнения  $(RT/nF) \ln K_a$  при данной температуре есть величина постоянная. Если начальная активность веществ, участвующих в химической реакции при работе гальванического элемента, равна единице, т. е.  $a_b = a_k = a_l = a_n = 1$ , то второй член уравнения (15.14) обращается в нуль:

$$\ln \frac{(a_l)^q (a_k)^r}{(a_b)^b (a_n)^n} = \ln 1 = 0.$$

В этих условиях ЭДС гальванического элемента принята за стандартную и обозначается через  $E^0$ . Стандартная ЭДС определяется как разность стандартных электродных потенциалов (см. разд. 15.4)  $(E_3^0)^+$  и  $(E_2^0)^-$  гальванического элемента, т. е.  $E^0 = (E_3^0)^+ - (E_2^0)^-$ .

При обращении второго члена уравнения (15.14) в нуль ЭДС принимает стандартное значение и равна

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_a. \quad (15.15)$$

С учетом равенства (15.15) уравнение Нернста можно представить следующим образом:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_k)^r (a_l)^q}{(a_b)^b (a_n)^n}, \quad (15.16)$$

где  $E, E^0$  – ЭДС и стандартная ЭДС гальванического элемента;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $n$  – число электронов

(валентность ионов) в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции (15.11);  $F$  – постоянная Фарадея.

Величины  $R$  и  $F$  – постоянные, а при данной температуре и  $RT/F$  тоже будет постоянной. Перейдем от натуральных логарифмов к десятичным и освободимся от отрицательного знака перед вторым членом уравнения (15.16) (напомним, что для этого необходимо воспользоваться обратным логарифмом – короче говоря, поменять местами числитель со знаменателем). После преобразований вместо уравнения (15.10) ЭДС гальванического элемента при 298 К будет равна

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{(a_b)^b (a_n)^n}{(a_k)^r (a_l)^q}. \quad (15.17)$$

Уравнения (15.16) и (15.17) можно считать окончательным вариантом записи уравнения Нернста.

Отношение активностей электролитов гальванического элемента, входящее во второй член правой части уравнения (15.17), имеет вид, подобный уравнению (6.34) для константы химического равновесия  $K_a$ . Однако константа равновесия определяется активностями применительно к равновесным условиям, а отношение активностей в правой части уравнения (15.17) отражает неравновесные условия, т. е. реально существующие в гальваническом элементе концентрации ионов, выраженные через активности.

Применительно к медно-цинковому гальваническому элементу с учетом условия (15.5) и величины  $E^0$  уравнения (15.16) и (15.17) можно выразить следующим образом:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad \text{или} \quad E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}. \quad (15.17a)$$

Если активности ионов цинка и меди  $a_{Zn^{2+}} = 0,1 M$ ,  $a_{Cu^{2+}} = 1 M$ , стандартный электродный потенциал  $E^0 = 1,1 V$  (подробнее см. разд. 15.4, рис. 15.6), то в соответствии с приведенным уравнением

$$E = 1,1 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{1} = 1,1295 V.$$

ЭДС гальванического элемента изменяется в зависимости от температуры; это изменение можно определить посредством температурного коэффициента ЭДС, равного  $dE/dT$  или  $\Delta E/\Delta T$ .

В условиях самопроизвольного процесса приращение энергии Гиббса имеет отрицательное значение, а максимально полезная работа в соответствии с равенством (15.9) – положительное. Напомним, что связь между изменениями энергии Гиббса, энтальпией и энтропией определяется уравнением (5.4), которое

воспроизведем еще раз:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad (15.18)$$

где  $\Delta H$  – тепловой эффект окислительно-восстановительной реакции гальванического элемента, когда не совершается полезная работа;  $T\Delta S$  – теплота при обратимом протекании химической реакции в гальваническом элементе.

Величину  $T\Delta S$  можно выразить, если воспользоваться равенством (5.17)  $\partial(\Delta G)/\partial T = -\Delta S$  и продифференцировать уравнение (15.9):

$$-\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = nF \frac{dE}{dT},$$

т. е.

$$T\Delta S = -T \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = nFT \frac{dE}{dT}, \quad \Delta S = nF \frac{dE}{dT}. \quad (15.19)$$

Проведем анализ уравнения (15.19). Если температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента положителен, т. е.  $dE/dT > 0$ , то и теплота обратимого процесса  $T\Delta S$  положительна, а это в свою очередь согласно (5.18) означает, что  $\Delta H > 0$ . В этих условиях гальванический элемент работает с поглощением теплоты, а процесс будет эндотермическим.

При  $dE/dT < 0$ ,  $T\Delta S < 0$  и  $\Delta H < 0$  гальванический элемент работает с выделением теплоты в окружающую среду, при этом осуществляется экзотермический процесс.

Тепловой эффект процесса можно выразить, используя уравнение (15.18). Если в это уравнение подставить значения  $\Delta G$  и  $T\Delta S$ , полученные при помощи уравнений (15.9) и (15.19), то после подстановки имеем

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + nFT \frac{dE}{dT} = nF \left( T \frac{dE}{dT} - E \right). \quad (15.20)$$

Из уравнений (15.19) и (15.20) можно найти значения термодинамических функций  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , если известен температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента  $dE/dT$ . Особенно важна возможность определения *теплого эффекта  $\Delta H$  гальванического элемента*.

Величину  $(dE/dT)$  ( $\Delta E/\Delta T$ ) нетрудно измерить экспериментально. Покажем ход расчета термодинамических функций по известной величине  $\Delta E/\Delta T$  на примере работы гальванического элемента, основанного на химической реакции  $Zn + 2AgCl \rightleftharpoons ZnCl_2 + 2Ag$ . ЭДС этого элемента  $E = 1,015$  В при 270 К, а  $\Delta E/\Delta T = -4,02 \cdot 10^{-4}$  В/град.

В соответствии с формулой (15.9)  $\Delta G = -nFE = -2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot 1,015 = -19,59 \cdot 10^4$  Дж/моль =  $-1959$  кДж/моль.

По формуле (15.19) определим  $\Delta S = nF\Delta E/\Delta T = 2 \cdot 9,65 \cdot 10^4(-4,02 \cdot 10^{-4}) = -77,59$  Дж/(моль · К).

Тепловой эффект, рассчитанный по формулам (15.18) и (15.20), равен  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -19,59 \cdot 10^4 + 273(-77,59 \cdot 10^3) = -217,1 \cdot 10^4$  Дж/моль,  $\Delta H =$

$$= nF \left[ T \frac{\Delta E}{\Delta T} - E \right] = 2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 [273(-4,02 \cdot 10^{-4}) - 1,015] = -217,1 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль.}$$

Таким образом, тепловой эффект химической реакции при работе указанного гальванического элемента равен  $-217,1 \cdot 10^4$  Дж/моль ( $-2171$  кДж/моль) – это количество теплоты также выделится, если рассматриваемая реакция будет протекать вне гальванического элемента.

Значения теплового эффекта, рассчитанные по уравнениям (15.18) и (15.20), совпадают. Предпочтение следует оказать расчету по уравнению (15.18) как более простому.

### 15.3. Стандартные электродные потенциалы

Электродный потенциал (см. рис. 15.2) определяется разностью электрического потенциала между электродом и находящимся с ним в контакте раствором электролита.

Абсолютные значения электродного потенциала, которые согласно условиям (15.7) и (15.8) характеризуют ЭДС гальванического элемента, определить невозможно, а следовательно, невозможно определить и абсолютное значение ЭДС гальванического элемента. Ограничиваются нахождением относительных значений электродных потенциалов подобно тому, как в относительных единицах измеряют температуру, и определяют разность потенциалов электрода по отношению к другому электроду, принятому в качестве стандартного электрода сравнения.

Таким образом, для измерения электродного потенциала любого электрода его соединяют с другим стандартным электродом, потенциал которого принят за нуль. В качестве такого электрода сравнения принят *водородный электрод*, схема которого приведена на рис. 15.5. Водородный электрод состоит из платиновой пластинки 1 (платина покрыта платиновой чернью – слоем высокодисперсной платины), погруженной в раствор 2, содержащий ионы водорода (обычно 2 н. раствор  $H_2SO_4$ ), и омываемой газообразным осушенным водородом 3 (при давлении 1 атм =  $1,013 \cdot 10^5$  Па).

Заметим, что водородный электрод довольно сложен в изготовлении и эксплуатации, а если учесть стоимость платинового электрода, то понятно, почему он не получил широкого распространения. В то же время потенциал этого электрода постоянен и точно фиксирован (его утверждение в качестве стандартного состоялось более сотни лет тому назад, когда благородные металлы были относительно недорогими). В настоящее время электродные потенциалы большинства электродов измерены довольно точно, а при необходимости новых измерений не обязательно определять их с помощью водородного электрода – можно воспользоваться любым другим электродом с известным стандартным потенциалом относительно водородного электрода.

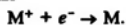
Схематически водородный электрод можно представить следующим образом:



На поверхности раздела фаз протекает следующая химическая реакция:



Если электрод расположен правее водородного электрода в ряду напряжений, идет реакция восстановления



Ионы металла из раствора осаждаются на электроде, который становится катодом, а водородный электрод – анодом. Подобный процесс наблюдается при осаждении ионов меди в медно-цинковом гальваническом элементе [см. условие (15.4а) и рис. 15.4].

Знак и величина электродного потенциала характеризуют стремление химической реакции протекать в направлении восстановления, т. е. приема электронов. Чем правее при положительном электродном потенциале расположен электрод в ряду напряжений, тем значительнее тенденция присоединения электронов и перехода окисленной формы в восстановленную. И наоборот, чем левее положение электрода при отрицательном электродном потенциале, тем значительнее его стремление отдать электроны и перейти в окисленную форму.

Еще раз подчеркнем, что стандартное значение электродного потенциала, формирующее ряд напряжений, определяется по отношению к стандартному водородному электроду, когда активность ионов равна единице, а для газовых электродов давление газа должно составлять 1 атм ( $1,013 \cdot 10^5$  Па).

Стандартный электродный потенциал можно связать со стандартным изменением энергии Гиббса (стандартным химическим средством, см. разд. 6.2) и константой равновесия химической реакции на электроде. Обратимся к формулам (15.9) и (6.40) и выразим изменение энергии Гиббса химической реакции, проходящей в растворе электролитов с участием электрода, в стандартных условиях:

$$-\Delta G^\circ = nFE^\circ = RT \ln K_p, \quad (15.29)$$

где  $K_p$  – константа равновесия химической реакции, обеспечивающей переход химической энергии в электрическую.

Если воспользоваться уравнениями (6.25), (6.32) и (6.34), то по известной константе равновесия  $K_p$  можно определить константу равновесия  $K_a$ , которая выражает концентрацию растворенного вещества через активности, что отвечает растворам электролитов.

#### 15.4. Электроды, электрохимические цепи и химические источники тока

Электроды, из которых формируются гальванические элементы, можно условно классифицировать на электроды первого, второго и третьего рода. Вне их имеются окислительно-восстановительные, или так называемые редокс-электроды. Запомним, что подобная классификация не единственная и существуют другие принципы классификации электродов, которые, однако, не затрагивают специфику электродных процессов.

К *электродам первого рода* относятся металлы и неметаллы, погруженные в раствор, который содержит их ионы и концентрация которого может быть разной.

Электроды первого рода записываются в виде

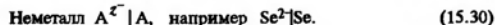
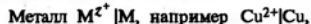
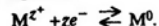


Рис. 15.7. Каломельный электрод

Реакция на границе раздела металл–раствор, обозначенная вертикальной чертой, протекает применительно к (15.30) следующим образом:



В соответствии с уравнением (15.17) потенциал металлического электрода в растворе электролита

$$E_{M^{z^+} | M} = E_{M^{z^+} | M}^\circ + 0,059 \lg a_{z^+}.$$

Металлические электроды гальванического элемента Якоби–Даниэля (см. рис. 15.4) также являются электродами первого рода.

К неметаллическим электродам первого рода относится селеновый электрод  $Se^{2-} | Se$ , электродная химическая реакция которого протекает по схеме



На основе уравнения Нернста (15.17) и знака электродного потенциала в ряду напряжений [см. рис. 15.6 и 15.26] выражение для этого потенциала будет иметь вид

$$E_{Se^{2-} | Se} = -0,92 - \frac{0,059}{2} \lg a_{Se^{2-}}.$$

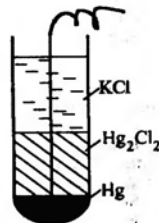
Электроны первого рода могут быть обратимыми как относительно катионов, так и относительно анионов. Обратимость относительно катионов означает, что электрод работает на основе обмена катионов между электродом и раствором. Она характерна для металлических электродов, а обратимость относительно анионов – для неметаллических электродов. Электродные процессы, которые имеют место при работе водородного электрода и определяемые условием (15.23), дают основание и водородный электрод отнести к электродам первого рода.

Отметим, что водородный электрод относится к газовым электродам; иногда этот тип электродов рассматривают обособленно. Газовый электрод состоит из инертного металла (ранее обычно применялся платина), находящегося в контакте с раствором, содержащим ионы этого газообразного вещества (рис. 15.5). Помимо водородного чаще других применяют кислородный и хлорный электроды.

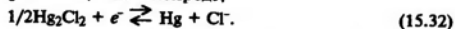
*Электроды второго рода* – это системы, в которых металл электрода покрыт слоем его малорастворимого соединения и погружен в раствор хорошо растворенной соли, содержащей тот же анион.

К электродам второго рода относятся каломельный и хлор-серебряный.

Схема каломельного электрода приведена на рис. 15.7. Он состоит из ртути, покрытой пастой, содержащей каломель  $Hg_2Cl_2$  – слаборастворимое соединение, в состав которого входит анион  $Cl^-$ . Электрод помещается в раствор  $KCl$ . Схематически этот электрод записывают следующим образом:

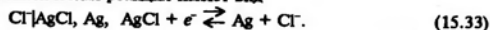


Химическая реакция, протекающая на электроде, —



В зависимости от концентрации раствора KCl, которая постоянна, различают 0,1 н., 1 н. и насыщенный каломельные электроды.

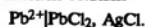
Хлорсеребряный электрод состоит из серебра, покрытого малорастворимой солью AgCl, в среде растворимого хлорида, обычно KCl. Схемы этого электрода и протекающая в нем химическая реакция имеют вид



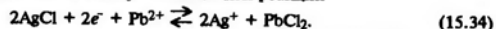
При использовании насыщенного раствора KCl потенциал этого электрода при 25 °C составляет 0,22 В.

К *электродам третьего рода* относятся системы из металла, который контактирует с двумя труднорастворимыми солями. В результате химической реакции менее растворимая соль превращается в более растворимую.

К числу подобных электродов относят свинцовый электрод, находящийся в контакте с двумя труднорастворимыми солями — PbCl<sub>2</sub> и AgCl:



Электродный процесс соответствует химической реакции



В ходе этой реакции труднорастворимая соль AgCl превращается в более растворимую.

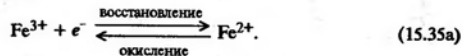
Всем электродам первого, второго и третьего рода соответствуют потенциалопределяющие химические реакции (15.32), (15.33) и (15.34) с участием электронов. Эти химические реакции являются окислительно-восстановительными. В особую группу выделяют электроды, у которых потенциалобразующие реакции проходят без участия материала самого электрода, т. е. окислительно-восстановительная реакция идет в растворе электролита без участия металла. Электроды только осуществляют передачу электронов. Такие электроды называют *окислительно-восстановительными*, или *редокс-электродами*. В них используют инертный материал, служащий только для передачи электронов, и погружают в раствор электролита, где ионы находятся в различной степени окисления O<sub>x</sub> и O<sub>y</sub>.

В общем виде схема редокс-электрода и химической реакции выглядит следующим образом:



Примером окислительно-восстановительного электрода служит платиновая пластинка, которая является лишь источником или приемником электронов, а в химической реакции не участвует. Эта пластинка погружена в раствор, содержащий FeCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>3</sub>.

В растворе электролита в соответствии с условием (15.35) идет окислительно-восстановительный процесс:



При окислении электрод принимает электроны в противоположность процессу восстановления, когда электрод посылает электроны в раствор. Если реакция (15.35) идет слева направо (восстановление), то электрод будет *катодом*, т. е. будет иметь *положительный заряд*. Реакция в противоположном направлении, т. е. справа налево, заряжает электрод *отрицательно*, и он уже будет *анодом*.

Электродный потенциал окислительно-восстановительного электрода (15.35a) в соответствии с уравнениями (15.16) и (15.17) и по аналогии с уравнением (15.17a), когда  $n = 1$ , будет равен

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}^0 + 0,059 \lg(a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}}) \quad (15.36)$$

Окислительно-восстановительный потенциал ( $E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}^0$ ) согласно ряду напряжения [см. рис. 15.6 и последовательность (15.26)] в водном растворе при 25 °C равен +0,771 В. Тогда уравнение (15.36) можно уточнить:

$$E = 0,771 + 0,059 \lg(a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}}).$$

На примере гальванического элемента Якоби–Даниэля в разд. 15.2 и на рис. 15.4 уже обсуждались системы из электродов, находящихся в электролите, который содержит одноименный с электродом ион, а электролиты соединены солевым мостиком. Подобные системы образуют электрохимические цепи. После рассмотрения типов различных электродов появилась возможность еще раз более подробно уяснить некоторые особенности *электрохимических цепей*.

Различают два вида цепей: химические и концентрационные. *Химические цепи* состоят из электродов, потенциалобразующие химические реакции которых различны и определяются равенством (15.8). Электрическая энергия возникает за счет энергии химических реакций, протекающих в цепи. Варианты этих химических реакций и типы электродов, при помощи которых реализуются подобные реакции, приводились ранее [см. уравнения (15.5), (15.21), (15.30), (15.31), (15.33)–(15.35)]. Для химических цепей характерны термодинамические соотношения между ЭДС, с одной стороны, и тепловым эффектом и константой равновесия — с другой [см. формулы (15.20) и (15.29)].

Химические цепи реализуются в различных источниках тока, к числу которых относятся гальванические элементы (так называемые первичные источники тока) и аккумуляторы (вторичные).

*Концентрационные электрохимические цепи* состоят из электродов с одинаковыми потенциалобразующими реакциями, которые отличаются друг от друга активностями растворов. Концентрационные цепи могут образоваться при контакте двух растворов электролитов с различной активностью ионов, что обусловлено возникновением диффузионного потенциала (см. рис. 15.3) на границе двух электролитов. Кроме того, в концентрационных электрохимических цепях используют один электролит, но различные электроды (например, с амальгамой, газовые и др.).

ЭДС концентрационных цепей [см. уравнение (15.4)] позволяет определить некоторые физико-химические свойства растворов электролитов, такие, как коэффициент активности и активность, числа переноса, растворимость труднорастворимых соединений и др.

Гальванические элементы — это *химические источники тока* (ХИТ). Помимо гальванических элементов к ХИТ относятся *аккумуляторы*. Отличительной особенностью гальванических элементов является однократное использование ве-

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

ществ, участвующих в химической реакции. Срок службы гальванических элементов кончается после полного или частичного использования этих веществ. Работоспособность аккумуляторов может быть восстановлена путем их зарядки, т.е. пропускания тока в направлении, обратном направлению тока при разрядке.

Если в гальванических элементах используется принцип непрерывной подачи активных материалов (окислителя или восстановителя), они будут в состоянии работать длительное время; такие устройства получили название *электрохимических генераторов*. Электрохимические генераторы, в которых активным материалом анода служит обычное топливо (например, природный газ, состоящий из углеводородов) или вещества, легко извлекаемые из природного топлива (водород, оксид углерода, генераторный газ, водяной газ, метанол и др.), называются *топливными элементами*. Токообразующая реакция в топливных элементах сводится к окислению (сгоранию) топлива; активным материалом топливного элемента служит кислород воздуха или чистый кислород.

Для электродов и аккумуляторов часто используют твердые активные материалы. Эффективная работа химических источников тока определяется высокими значениями электродных потенциалов. Наибольшие отрицательные значения потенциалов имеют щелочные и щелочно-земельные металлы, которые используются лишь с неводными электролитами. Наибольшие положительные потенциалы имеют оксиды и другие соединения некоторых металлов, а также фтор и хлор. Предельную разность потенциалов (около 5 В) имеет пара литий-фтор. В выпускаемых промышленностью химических источниках тока окислителями служат главным образом  $PbO_2$ ,  $MnO_2$ , а восстановителями —  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Cd$ ,  $Li$ ,  $Fe$ .

Химическая термодинамика определяет вероятность и особенности самопроизвольного и несамопроизвольного протекания химического процесса, а также условия равновесия этого процесса. Однако она не дает представлений о механизме и о времени течения процесса. Для практики, однако, не безразлично, осуществляется процесс за доли секунды или за сотни лет и в течение какого времени достигается равновесное состояние. Рассмотрением скорости и механизма процесса и его зависимости от различных факторов, позволяющих ускорить или замедлить ход реакции, занимается кинетика.

Таким образом, химическая кинетика вместе с химической термодинамикой дают возможность представить химические процессы обобщенно и всесторонне.

Содержание раздела позволяет:

определить роль химической кинетики (разделы. 16.1), вывести выражения для скорости химических реакций [формулы (16.3)–(16.8), рис. 16.1 и 16.2] и кинетические уравнения химических реакций [формулы (16.14)–(16.16)], связывающие скорость химических реакций с концентрацией реагирующих веществ;

классифицировать химические реакции по молекулярности [формулы (16.9)–(16.11)] и по формальному признаку, определяемому порядком реакции [формулы (16.17)–(16.23)], а также уяснить причины несовпадения молекулярности и порядка реакции;

вывести кинетические уравнения реакций первого [формулы (16.28)–(16.31)], второго [формулы (16.33)–(16.38)], третьего [формулы (16.39)–(16.41)], а также нулевого [рис. 16.2, формула (16.26)] порядков;

определить по экспериментальным данным порядок реакции методом подстановки экспериментальных данных в кинетические уравнения различного порядка [формула 16.42], графическим путем (рис. 16.3 и 16.4) или по периоду полураспада;

найти зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры (рис. 17.1), уяснить суть таких понятий, как энергия активации [формулы (17.2)–(17.11)], активные частицы [формула (17.5), рис. 17.2] и потенциальный барьер (рис. 17.3), необходимых для определения элементарного акта химической реакции;

рассмотреть роль активированного комплекса, стерического фактора [формулы (17.12)–(17.18)] и их влияния на скорость хими-

ческой реакции и определение константы скорости по уравнению Аррениуса [формулы (17.1), (17.2), (17.9), (17.20)];

ознакомиться с кинетическими особенностями обратимых [формулы (18.1)–(18.4)], последовательных [формула (18.5), рис. 18.1], параллельных [формулы (18.6)–(18.10), рис. 18.2] и сопряженных [формула (18.11)] реакций;

определить причины образования активных частиц и скорость цепных реакций: неразветвленных [формулы (18.12)–(18.16)] и разветвленных [формулы (18.17)–(18.22), рис. 18.3 и 18.4] цепью;

уяснить механизм фотохимических реакций [формулы (18.24)–(18.26)], особенности поглощения света средой [формула (18.23)], понятие о квантовом выходе [формула (18.27)] и определение скорости фотохимических реакций [формулы (18.28)–(18.32)];

рассмотреть особенности и причины каталитических реакций (рис. 19.1 и 19.2), виды каталитических реакций и их механизм [формулы (19.2)–(19.5)], скорость [формулы (19.6)–(19.14)], а также специфику ферментативного катализа [формулы (19.15)–(19.24), рис. 19.3].

Химическая кинетика, как и химическая термодинамика, является теоретической базой многих технологических процессов, а с помощью ее методов можно не только найти параметры, определяющие скорость химического процесса реакции, но и активно влиять на ход процесса.

Знание механизма реакции позволяет совершенствовать и развивать существующие, а также разрабатывать новые более совершенные технологии. Практически во всех отраслях промышленного производства специалист сталкивается с необходимостью использования закономерностей химической кинетики.

## Глава 16

### ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

Начнем рассмотрение химической кинетики с так называемой *формальной кинетики*. Формальной она называется потому, что скорость химической реакции представляется в зависимости только от концентрации реагирующих веществ. Полученные в формальной кинетике закономерности позволяют, во-первых, определить кинетические параметры химической реакции (константу скорости, период полупревращения, изменение во времени концентрации реагирующих веществ); во-вторых, распространить полученные закономерности на сложные многостадийные химические реакции, характерные для технологических процессов; в-третьих, дают возможность классифицировать химические реакции.

## 16.1. Основные представления химической кинетики

*Химическая кинетика* – это учение о скорости и механизме химических реакций.

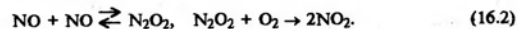
В развитии учения о химической кинетике следует отметить несколько периодов. Сначала основные усилия были направлены на определение математических закономерностей между скоростью химической реакции и определяющими ее параметрами. Это направление, получившее название *формальной кинетики*, позволило разработать методику расчета скорости химических реакций и динамику изменения концентрации реагирующих веществ с учетом специфики химического взаимодействия. В дальнейшем (и в настоящее время) развитие химической кинетики пошло по пути изучения *механизма* различных процессов (см. гл. 17–19), на основе которого решаются практические задачи, в том числе связанные с разработкой новых и совершенствованием известных технологий.

В ходе химической реакции одно или несколько химических веществ, называемых *исходными*, превращаются в одно или несколько других, именуемых *продуктами реакции*. Чисто химические реакции являются *сложными* и состоят из нескольких стадий, которые характеризуют переход исходных веществ в продукты реакции.

К сложной реакции относится окисление оксида азота(II), суммарно она выглядит следующим образом:



а фактически состоит из двух стадий



Число промежуточных стадий, которые являются *простыми*, или *элементарными*, может быть значительно больше двух и составлять десятки и даже сотни и тысячи (см. гл. 18).

В уравнении (16.2) *промежуточным веществом* является оксид азота(I) с повышенной реакционной способностью. В качестве промежуточных в разных реакциях могут выступать реакционноспособные валентно-ненасыщенные молекулы (например, NO, NO<sub>2</sub>), ионы (OH<sup>-</sup>), свободные радикалы (H, I), ион-радикалы (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) и др.

Любая химическая реакция будет протекать при условии, что взаимодействующие молекулы реакционноспособны, т. е. обладают определенным запасом энергии (см. гл. 17).

В зависимости от формы энергии, необходимой для активации молекул, различают *термические*, *фотохимические* и *радиационно-химические* реакции.

В *термических* реакциях для активации молекул используется тепло, в фотохимических – действие светового излучения (кванта света), в радиационно-химических – действие излучения элементарных частиц, которые возникают при ядерном распаде или в электрическом поле.

В зависимости от *состояния* системы (см. разд. 1.2) различают *статические* и *динамические химические реакции*. *Статические* – это реакции в закрытых системах, которые не способны обмениваться массой с окружающей средой, *дина-*



ческие протекают в открытых системах, где помимо энергии происходит обмен массой реагирующих веществ с окружающей средой, т. е. реакции идут в непрерывном потоке.

Различают гомогенные и гетерогенные химические реакции. *Гомогенные* химические реакции протекают в пределах одной фазы, в отличие от гетерогенных, идущих на границе раздела фаз. *Гетерогенные* химические реакции могут протекать на границе следующих фаз: Т-Г, Т-Ж, Т-Т, Ж-Г и Ж-Ж (Т- твердое тело, Ж - жидкость, Г - газ). Гомогенные реакции осуществляются в смеси газов, в жидком растворе, реже - в твердой среде.

Сложные химические реакции, в которой одни стадии являются гомогенными, другие - гетерогенными, называют гомогенно-гетерогенными.

К числу гомогенных реакций в газах относится образование многих оксидов металлов, например оксида азота(II) в электрической дуге:  $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$ , а в жидкой среде - нейтрализация кислот щелочью. Примером гетерогенной реакции может служить реакция растворения цинка в кислоте:  $Zn(s) + 2H^+(ж.) \rightarrow Zn^{2+}(ж.) + H_2(g)$ . Эта реакция идет на границе Т-Ж.

Скорость и механизм гетерогенных реакций определяются не только реакционной способностью веществ, но и теми процессами, которые протекают на границе раздела фаз.

В основе классификации химических реакций на гомогенные и гетерогенные положено протекание химических реакций в одной фазе или на границе раздела фаз. При этом не учитывается исходное фазовое состояние компонентов химических реакций.

Возможен случай, когда реагирующие вещества находятся в разных фазах, а реакция между ними идет в одной фазе, т. е. является гомогенной. Например, при окислении углеводородов, находящихся в жидкой фазе, молекулярным кислородом (газ) исходные компоненты находятся в различных фазах: углеводороды - в жидкой, кислород - в газовой. Однако реакция между ними будет гомогенной, поскольку идет между углеводородом и растворенным в жидкой среде кислородом. Гетерогенной будет в данном случае не сама химическая реакция, а система исходных продуктов этой реакции.

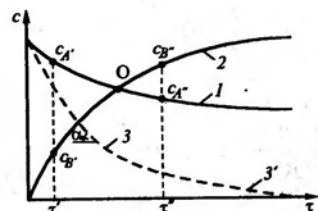
Подобные химические реакции, в которых исходные вещества, стабильные промежуточные вещества и продукты реакции образуют более одной фазы, называют *гетерофазными*. Взаимодействие газообразного кислорода с углеводородами относится к гетерофазным реакциям.

*Гомофазными* соответственно называют химические реакции, в которых все компоненты реакции находятся в одной фазе. Рассмотренные выше реакции образования оксида азота и нейтрализации кислоты являются гомогенными и гомофазными.

## 16.2. Скорость химических реакций

К числу важнейших кинетических параметров относится скорость химических реакций.

Рис. 16.1. Кинетические кривые для обратимой (1, 2) и необратимой реакции (3)



Скорость химической реакции - это количество вещества, прореагировавшего за единицу времени в единице объема.

В общем виде скорость химической реакции  $v$  можно представить как изменение числа молей данного компонента  $n$  в единицу времени  $\tau$  в единице объема  $V$  реакционной среды, т. е.

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau} \quad (16.3)$$

В гомогенной закрытой системе, когда отсутствует материальный обмен с окружающей средой и объем системы, в которой происходит реакция, остается постоянным, величина  $V$  может быть вынесена за знак дифференциала; с учетом того, что  $n/V = c$ , получим:

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \left( \frac{n}{V} \right) = \frac{dc}{d\tau} \quad (16.4)$$

Из формулы (16.4) следует, что скорость гомогенной химической реакции, идущей при постоянном объеме, по отношению к одному из компонентов есть изменение концентрации этого компонента в единицу времени.

Кривые, характеризующие изменение концентрации веществ в процессе реакции (рис. 16.1), называют *кинетическими*. Тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой 3 есть графическая интерпретация скорости химической реакции, определяемой в соответствии с формулой (16.4). Крутизна кинетической кривой характеризует истинную скорость химической реакции в определенный момент времени. Кроме того, по кинетическим кривым, характеризующим зависимость  $c = f(\tau)$ , можно определить порядок и константу скорости реакции (см. разд. 16.5).

Из формулы (16.4) следует, что скорость химической реакции имеет размерность - концентрация/время. В химии обычно имеют дело с молярной концентрацией, выражаемой через моль/л [кмоль/м<sup>3</sup>]. Время обычно измеряют в секундах. Таким образом, скорости химической реакции измеряют в моль/(л · с) [кмоль/(м<sup>3</sup> · с)].

Если, например, в результате химической реакции за 10 мин в одном литре реакционной смеси подверглись превращению 2,4 моль вещества, то средняя скорость реакции составляет 0,24 моль/(л · мин) или  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/(л · с) =  $4 \cdot 10^{-3}$  кмоль/(м<sup>3</sup> · с).

Если объем реакционной смеси  $V$  изменяется в течение процесса, что наблюдается в открытых системах, где происходит обмен с окружающей средой энер-

гней и веществом, то вместо формул (16.3) и (16.4) и с учетом того, что  $n/V = c$ , скорость реакций определяется следующим образом:

$$v = \frac{d}{dt} \left( \frac{n}{V} \right) = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} - \frac{n}{V^2} \frac{dV}{dt} = \frac{dc}{dt} - c/V \left( \frac{dV}{dt} \right). \quad (16.5)$$

Согласно формуле (16.5) скорость химической реакции уже не определяется величиной  $dc/dt$ , поскольку зависит от изменения объема системы. Второе слагаемое уравнения (16.5) показывает концентрацию реагирующих веществ в расчете на единицу объема системы и с учетом изменения объема системы во времени. Причем объем системы может изменяться вне связи с химической реакцией. Подобное изменение объема наблюдается, в частности, в емкостях с подвижной стенкой (поршнем), когда объем системы определяется положением этой подвижной стенки.

При помощи уравнения (16.5) определяют удельную скорость химической реакции, отнесенную к единице объема реакционного пространства открытой гомогенной системы.

Вернемся к тем представлениям, которые изложены в разд. 6.5. Скорость химической реакции можно представить в качестве производной химической переменной по времени, а именно

$$v = d\xi/dt. \quad (16.5a)$$

Реакционная способность процесса равна произведению химического средства  $M$  на скорость процесса:

$$M \cdot v. \quad (16.5b)$$

Когда  $M > 0$  и  $v > 0$ , процесс идет в заданном направлении (справа налево). При  $M = 0$  и  $v = 0$  устанавливается термодинамическое и кинетическое равновесие.

Выражение кинетического процесса при помощи формул (16.5a) и (16.5b) дано без ограничения вида систем и фазового состояния реагирующих веществ и продуктов реакции. По этой причине кинетический процесс с использованием этих формул представлен обобщенно.

Рассмотрим подробнее скорость химической реакции, исходя из формулы (16.4). Представим изменение скорости химической реакции  $A \rightarrow B$  относительно веществ, участвующих в ней.

Как следует из рис. 16.1, концентрация исходного вещества  $A$  уменьшается с течением времени, а концентрация продукта реакции, т. е. вещества  $B$ , растет. Кривые 1 и 2 пересекаются в точке  $O$ , соответствующей времени, когда концентрации исходного вещества и продукта реакции равны.

Скорость химической реакции можно определить в отношении изменения как концентрации исходного вещества  $A$ , так и продукта реакции  $B$  за определенный период времени, равный  $\tau'' - \tau'$ . Тогда средняя скорость химической реакции в отношении веществ  $A$  и  $B$  будет равна

$$\bar{v}_A = \frac{c_A'' - c_A'}{\tau'' - \tau'}, \quad \bar{v}_B = \frac{c_B'' - c_B'}{\tau'' - \tau'}. \quad (16.6)$$

В связи с тем что  $c_A'' < c_A'$ ,  $v_A < 0$ , т. е. при уменьшении концентрации скорость химической реакции приобретает отрицательное значение, но в химической кинетике принято считать скорость химической реакции всегда положительной. Поэтому выражение для средней  $\bar{v}$  и истинной  $v$  скоростью химической реакции будет выглядеть следующим образом:

$$\bar{v} = \pm \Delta c / \Delta \tau, \quad v = \pm dc / dt. \quad (16.7)$$

Если концентрация компонента с течением времени уменьшается и производная  $dc/dt$  становится отрицательной, то уравнение (16.7) используется со знаком минус, и наоборот.

Для реакции в газовой среде, когда концентрация реагирующих веществ выражается в виде парциальных давлений, вместо выражений (16.7) имеем

$$v = \pm dP/dt. \quad (16.8)$$

В соответствии с (16.8) скорость химической реакции в газовой фазе имеет размерность Па/с.

### 16.3. Молекулярность и кинетические уравнения химических реакций

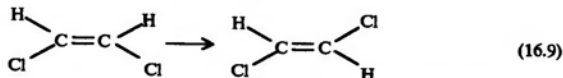
Химические реакции классифицируют по разным признакам, в том числе по молекулярности и по порядку реакции. Рассмотрим сначала, в чем суть классификации по молекулярности.

Молекулярность химической реакции определяется числом частиц (молекул, атомов, радикалов, ионов), одновременно участвующих в элементарном химическом акте. Молекулярность определяет одновременное участие частиц в химической реакции. Ее нельзя отождествлять со стехиометрическими коэффициентами сложной химической реакции, которые показывают соотношение между количеством исходных веществ и продуктов реакции, а сама реакция протекает через несколько элементарных стадий.

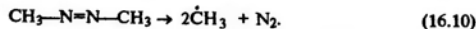
Молекулярность следует рассматривать применительно к простым реакциям и элементарным стадиям сложных реакций. Различают моно-, би- и тримолекулярные реакции.

Тримолекулярные реакции встречаются сравнительно редко, так как за время  $10^{-12}$ – $10^{-13}$  элементарного химического акта вероятность одновременного столкновения и взаимодействия трех молекул слишком мала – подобные столкновения являются скорее исключением, чем правилом. Участие в реакции более трех молекул означает, что процесс протекает через несколько промежуточных стадий, каждая из которых моно-, би- или тримолекулярна.

В мономолекулярных реакциях участвует одна частица (молекула). К числу мономолекулярных относятся реакции, связанные с внутримолекулярным превращением – изомеризацией, например переход *цис*-изомера дихлорэтана в *транс*-изомер:



Мономолекулярные реакции распада одной частицы на несколько других – например, распад молекулы азотсана на два свободных метильных радикала и молекулу азота:



Щелочной гидролиз метилиодида, протекающий по уравнению



относится к бимолекулярной реакции.

Примером тримолекулярной реакции является восстановление оксида азота(II) водородом



Химическая реакция происходит при столкновении частиц, обладающих определенным запасом энергии, – так называемые *эффективные столкновения* (этот процесс подробно будет рассмотрен в разд. 17.1). Очевидно, что чем больше частиц, т. е. чем выше их концентрация, тем больше число столкновений между частицами, а следовательно, и скорость химической реакции.

Для простых гомогенных реакций зависимость между скоростью химической реакции и концентрацией реагирующих веществ выражается при помощи закона действующих масс, который можно сформулировать следующим образом: *при постоянной температуре скорость простых гомогенных реакций прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ*, причем каждая концентрация берется в степени, равной стехиометрическим коэффициентам перед данным веществом в уравнении реакции.

Закон действующих масс был установлен норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге (1864–1867) на основе эмпирических обобщений. Впоследствии этот закон был обоснован теоретически; он справедлив только для простых реакций или для элементарных стадий сложных реакций.

Скорость мономолекулярной реакции, примеры которой соответствуют уравнениям (16.9) и (16.10), согласно закону действующих масс равна

$$v = dc/dt = kc, \quad (16.12)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*;  $c$  – концентрация веществ в левой части уравнений (16.9) и (16.10).

В общем виде схематически химическую реакцию можно представить в виде



С учетом (16.4) скорость простой или элементарного акта сложной химической реакции на основе закона действующих масс будет равна

$$v = kc_A^{n_A} c_B^{n_B} c_D^{n_D}. \quad (16.14)$$

Как и в уравнении (16.12),  $k$  означает константу скорости химической реакции, а  $n_A$ ,  $n_B$  и  $n_D$  являются стехиометрическими коэффициентами.

В соответствии с формулой (16.14) *скорость простой или элементарной стадии сложной химической реакции пропорциональна концентрации исходных веществ, взятых в степени, равной их стехиометрическим коэффициентам*.

Уравнение (16.14) для определения скорости химической реакции применяют для идеальных и разбавленных растворов (см. разд. 11.1), а для реальных концентрированных растворов вместо концентрации используют активность [см. формулу (6.32)]. Тогда скорость химической реакции представляют в виде

$$v = ka_A^{n_A} a_B^{n_B} a_D^{n_D}. \quad (16.15)$$

Концентрацию и активность в формулах (16.14) и (16.15) выражают в разных концентрационных единицах, см. формулы (11.4)–(11.6); (11.43)–(11.45). Ранее отмечалось [см. формулы (16.3)–(16.5)], что скорость химических реакций рассчитывают в единицах объема – по этой причине удобнее пользоваться молярной концентрацией [см. формулу (11.4)], т. е. в кмоль/м<sup>3</sup> или моль/л.

Уравнения (16.12) и (16.13) характеризуют зависимость скорости химической реакции от концентрации компонентов исходных веществ; такие уравнения называют *кинетическими уравнениями химических реакций* (химических процессов). Константа скорости химической реакции  $k$ , выполняющая роль коэффициента пропорциональности в кинетических уравнениях химических реакций, является величиной постоянной при данной температуре. Если концентрации реагирующих веществ равны единице, то согласно уравнениям (16.11)–(16.13)  $v = k$ . *Константа скорости химической реакции* показывает долю от общего числа молекул, вступивших в реакцию за определенное время при данной температуре, и численно равна скорости реакции, когда концентрации всех реагирующих веществ равны единице.

На основании кинетического уравнения химической реакции легко найти, как изменится скорость реакции при изменении концентрации веществ. В ка-

честве примера возьмем реакцию (16.11) и узнаем, как изменится ее скорость, если увеличить концентрацию NO в три раза. Кинетическое уравнение этой реакции выглядит следующим образом:

$$v = kc_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2} \quad (16.16)$$

Рост концентрации NO в 3 раза приведет к увеличению скорости этой реакции в 9 раз ( $3^2 = 9$ ).

Если уменьшить давление реагирующих газов в два раза, то вдвое снизится число молей в единице объема каждого газа. Следовательно, в соответствии с кинетическим уравнением скорость реакции уменьшится в  $2^2 \cdot 2 = 8$  раз.

#### 16.4. Порядок химических реакций

Химические реакции помимо молекулярности классифицируют по порядку реакции. Различают *частный* (по данному веществу) и *общий порядки*.

*Частный порядок  $n_x$  реакции* – показатель степени при концентрации в кинетическом уравнении одного из исходных веществ, участвующих в реакции. Для гомогенной простой реакции порядок по данному веществу есть стехиометрический коэффициент  $n$  этого вещества в уравнении реакции.

*Общий порядок реакции* – сумма показателей степени концентраций всех исходных веществ в кинетическом уравнении. Для реакции (16.14) он равен

$$n = n_A + n_B + n_D \quad (16.17)$$

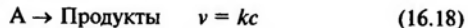
Общий порядок реакции не превышает 3.

Например: в реакции  $2\text{NO}(\text{г.}) + \text{Cl}_2(\text{г.}) = 2\text{NOCl}(\text{г.})$  частный порядок реакции по NO равен 2, а по  $\text{Cl}_2 - 1$ ; общий порядок равен 3.

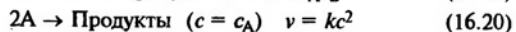
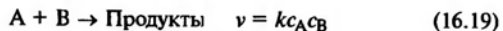
Различают реакции первого, второго и третьего порядков.

Обобщенно простые, или элементарные, стадии химических реакций различного порядка и кинетические уравнения их можно представить следующим образом:

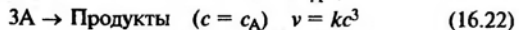
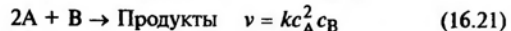
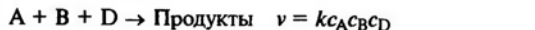
реакции первого порядка  $n = 1$



реакции второго порядка  $n = 2$



реакции третьего порядка  $n = 3$



Формулы (16.18)–(16.22) справедливы для необратимых или односторонних реакций, которые происходят до полного (или почти полного) исчезновения исходных веществ, или в тех случаях, когда продукты выводятся из реакции.

Существуют и реакции нулевого порядка, кинетическое уравнение которых выглядит следующим образом:

$$v = kc^0, \text{ или } v = k. \quad (16.23)$$

Иными словами, скорость химической реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ, которая сохраняется постоянной в течение всей реакции или ее элементарной стадии. Особенности подобных реакций рассмотрены в разделах 16.5, 18.2 и 18.3.

В кинетических уравнениях (16.18)–(16.23) простых реакций (и элементарных стадий сложных реакций) порядок реакции определяется значениями стехиометрических коэффициентов. Особенность кинетических уравнений (16.18), (16.20) и (16.22) заключается в равенстве числовых значений частного и общего порядка реакции. По этой причине при использовании этих формул отпадает необходимость уточнять, о каком порядке реакции идет речь.

Порядок реакции является понятием формальным, и кинетические закономерности, определяемые порядком реакции, относят к формальной кинетике. По порядку реакции можно судить о предположительном механизме реакции. В случае, когда предположительный механизм реакции не соответствует экспериментальным данным, применение закономерности формальной кинетики для выяснения механизма реакции теряет смысл.

Из формул (16.18)–(16.22) следует, что константы скорости химических реакций различного порядка имеют разную размерность. Если учесть, что скорость химических реакций согласно формуле (16.4) есть концентрация, деленная на время – кмоль/с, а в единицах СИ концентрация выражается через молярность (кмоль/м<sup>3</sup>) и время в секундах, то размерности констант скорости различного порядка выглядят следующим образом: первого – с<sup>-1</sup>; второго – м<sup>3</sup>/ (кмоль · с); третьего – м<sup>6</sup>/ (кмоль<sup>2</sup> · с). Отсюда ясно, что сопоставлять константы скорости реакций различного порядка нельзя. При переходе от одной единицы измерения концентрации к другой константа скорости реакции первого порядка не изменяется.

Помимо простых реакций, протекающих в одну стадию, на практике часто встречаются сложные реакции, которые рассматривают в качестве суммы простых, состоящих из элементарных стадий. Кинетическое уравнение сложных ре-

акций можно записать в виде

$$v = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3}, \quad (16.24)$$

где  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$ , в отличие от  $n_A$ ,  $n_B$  и  $n_D$  в уравнении (16.14), есть порядок реакции по промежуточным веществам  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ .

Общий порядок реакции равен  $n = n_1 + n_2 + n_3$ . Порядок  $n$  может принимать дробное и даже нулевое значение, в частности для реакций, идущих по цепному механизму (см. разд. 18.2).

Для сложных реакций, состоящих из элементарных стадий, общий порядок реакции не определяется суммой стехиометрических коэффициентов.

Например, для реакции  $2O_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$  сумма стехиометрических коэффициентов исходных веществ составляет 3, но она не определяет порядок реакции, так как эта реакция многостадийная и осуществляется в результате сложного цепного механизма.

Если молекулярность определяет фактическое число частиц, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия, то порядок реакции – формальное понятие, его находят из кинетических уравнений химических реакций.

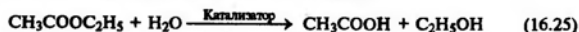
Молекулярность и порядок реакции могут совпадать, а могут и различаться. Еще раз подчеркнем, что молекулярность и порядок реакции совпадают только для простых реакций, протекающих в одну элементарную стадию без участия посторонних молекул.

Молекулярность и порядок реакции не совпадают в трех основных случаях: для сложных реакций, для гетерогенных реакций и реакций с избытком одного из реагирующих веществ.

Разберем эти случаи более подробно. Кинетическое уравнение простых элементарных реакций определяется соотношением (16.14), а сложных – (16.24). Различие между ними и определяет несоответствие молекулярности и порядка реакции.

Если исходные вещества реакции находятся в различных фазах, то концентрация веществ уже не определяет число прореагировавших частиц. По этой причине для гетерогенных реакций молекулярность всегда не соответствует порядку реакции.

Если реакция, например, омыления сложного эфира



осуществляется при значительном избытке одного из исходных веществ (здесь – воды), то концентрацию этого вещества практически можно считать постоянной. Тогда кинетическое уравнение выглядит следующим образом:

$$v = k c_{CH_3COOC_2H_5},$$

т. е. соответствует кинетическому уравнению первого порядка (16.18), хотя в реакции и участвуют две молекулы. Таким образом, реакция (16.25) бимолекулярная, но первого порядка.

## 16.5. Кинетические уравнения реакций различного порядка

Разграничение реакций по порядку происходит по формальному признаку – сумме показателей степеней в кинетических уравнениях химических реакций, что ограничивает возможность формальной кинетики. Тем не менее формальная кинетика дает возможность использовать математические зависимости для нахождения важнейших кинетических параметров, таких как константы скорости и изменение концентрации реагирующих веществ с течением времени, т. е.  $c = f(\tau)$ .

Покажем, как реализуются эти возможности для реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков. Как и в предыдущем разделе, все наши рассуждения справедливы для простых гомогенных реакций в закрытых системах при постоянных объеме и температуре. Те же условия должны выполняться для элементарных стадий сложных реакций.

Скорость реакции нулевого порядка [см. формулу (16.23)] постоянна вследствие постоянства концентрации компонента или компонентов реакции. Если в реакции, определяемой уравнением (16.25), взять избыток слаборастворимого в воде эфира так, чтобы в системе присутствовал слой эфира, то расход эфира будет постоянно восполняться за счет его поступления из слоя. Тогда концентрация эфира в воде будет постоянной, а следовательно, сохранится постоянной скорость омыления эфира, т. е.

$$-dc/d\tau = k, \quad v = k. \quad (16.26)$$

После интегрирования этого уравнения получаем

$$c = -k\tau + B,$$

где  $B$  – постоянная интегрирования.

При  $\tau = 0$  и  $c = 0$   $B = c_0$ , тогда уравнение примет вид

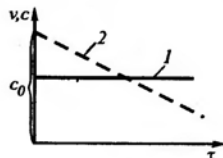
$$c = c_0 - k\tau,$$

где  $c_0$  – концентрация исходного вещества – эфира в нашем примере.

На рис. 16.2 представлены изменения скорости реакции и концентрации исходного вещества для реакции нулевого порядка. Как следует из уравнения (16.26), скорость реакции есть величина постоянная (прямая 1), а концентрация исходного вещества уменьшается линейно (прямая 2) по мере увеличения времени реакции.

Время, в течение которого первоначальная концентрация исходного вещества снижается наполовину,  $c = c_0/2$ , называют *временем, или периодом, полупревращения* и обозначают  $\tau_{1/2}$ .

Рис. 16.2. Изменение скорости реакции (1) и концентрации вещества (2) в зависимости от времени в реакции нулевого порядка



Для реакции нулевого порядка время полупревращения равно

$$\tau_{1/2} = c_0/2k, \quad v = k = c_0/2\tau_{1/2}. \quad (16.27)$$

Время полупревращения реакции нулевого порядка пропорционально начальной концентрации исходного вещества, а константа скорости химической реакции численно равна скорости реакции – эти величины обратно пропорциональны времени полупревращения.

Кинетическое уравнение реакции первого порядка определяется формулой (16.18). С учетом уравнения (16.7) скорость реакции первого порядка равна

$$v = -dc/dt = kc. \quad (16.28)$$

Разделим переменные

$$k\tau dc = -dc/c, \quad \int_0^{\tau} k d\tau = - \int_{c_0}^c dc/c \quad (16.29)$$

и проведем интегрирование этого уравнения: левой части от 0 до  $\tau$ , а правой части от  $c_0$  (начальная концентрация) до  $c$  (текущая концентрация) за время  $\tau$ .

$$k\tau = \ln \frac{c_0}{c}, \quad \ln c = -k\tau + \ln c_0, \quad k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (16.30)$$

Формулы (16.30) представляют различные формы кинетического уравнения реакции первого порядка в интегральном виде. Они характеризуют зависимость концентрации реагирующих веществ от времени процесса; с их помощью можно определить константу скорости реакции и время полупревращения, которые согласно (16.30) равны

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{\tau_{1/2}} \quad \text{или} \quad \tau_{1/2} = \frac{0,693}{k}. \quad (16.31)$$

Таким образом, время полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества и обратно пропорционально константе скорости реакции.

В соответствии с уравнением (16.30) величина  $\ln c$  обратно пропорциональна времени реакции, что отражает прямая 1 рис. 16.3.

Поскольку в кинетические уравнения (16.30) реакций первого порядка входит отношение исходной  $c_0$  и текущей  $c$  концентраций, то можно воспользоваться не абсолютными значениями концентраций, а относительными величинами (например, процентным содержанием прореагировавшего вещества, интенсивностью светорассеяния и др.).

Рис. 16.3. Зависимость концентрации реагирующих веществ от времени процесса для реакций первого (1), второго (2) и третьего (3) порядков

Если необходимо определить убыль концентрации  $x$  за время  $\tau$ , т. е.  $c = c_0 - x$ , то уравнение (16.30) приобретает вид

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - x} = k\tau. \quad (16.32)$$

Приведем пример нахождения параметров реакций первого порядка на основе приведенных уравнений (16.30)–(16.32). Вычислим константу скорости реакции, если за 10 мин прореагировало 75,2% вещества.

Воспользуемся уравнением (16.30):

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{c_0}{c} = \frac{2,3}{10} \lg \frac{100}{24,8} = 0,139 \text{ мин}^{-1}.$$

Приведем некоторые кинетические сведения о реакции первого порядка  $N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$  в зависимости от условий протекания этой реакции:

Условия реакции	Газ при высоком давлении	Раствор в $HNO_3$	Раствор в $Br_2$
Температура, °C	25	55	55
$\tau_{1/2}$	6,14 ч	125 мин	333 с
Константа скорости, $c^{-1}$	$(2,196 \cdot 10^4 \text{ с})$	$(7,5 \cdot 10^3 \text{ с})$	$2,08 \cdot 10^{-3}$
	$3,15 \cdot 10^{-5}$	$9,24 \cdot 10^{-5}$	

Как видно, снижение времени полупревращения приводит к росту константы скорости, и наоборот, что следует из формулы (16.31).

Для простой (элементарной) реакции второго порядка в случае, когда реагируют одинаковые молекулы (в общем случае – одинаковые частицы) и  $c_1 = c_2 = c$  [см. формулу (16.20)], кинетическое уравнение выглядит следующим образом:

$$-dc/dt = kc^2. \quad (16.33)$$

По аналогии с (16.29) разделим переменные:

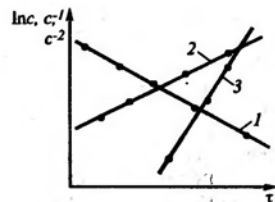
$$k\tau dc = -\frac{dc}{c^2}, \quad \int_0^{\tau} k d\tau = \int_{c_0}^c -\frac{dc}{c^2}. \quad (16.34)$$

После интегрирования этого уравнения в пределах от 0 до  $\tau$  и от  $c_0$  до  $c$  получим

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k\tau, \quad \frac{c_0 - c}{c_0c} = k\tau. \quad (16.35)$$

Воспользуемся уравнением (16.35) и определим время полупревращения  $\tau_{1/2}$  и константу скорости:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}, \quad k = \frac{1}{\tau_{1/2}c_0}. \quad (16.36)$$





Таким образом, для реакции второго порядка время полупревращения и константа скорости реакции обратно пропорциональны начальной концентрации исходного вещества  $c_0$ .

Если за время  $\tau$  прореагировало  $x$  вещества и  $c = c_0 - x$ , то уравнение (16.35) примет вид

$$k = x / \tau c_0 (c_0 - x). \quad (16.37)$$

Для оценки порядка величины константы скорости реакции второго порядка и ее изменения приведем кинетические данные для следующих реакций второго порядка:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  (1) и  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  (2)

№ реакции .....	1	2	2
Условия протекания реакции .....	Газ	Гексан	Газ
Температура, °C .....	400	50	23
Константа скорости, м <sup>3</sup> /(кмоль · с) .....	$2,42 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^3$

Из приведенных данных следует, что значения констант скорости реакций второго порядка существенно разнятся – диапазон их изменений достигает десятка порядков.

Если в элементарном акте реакции второго порядка реагируют два различных вещества и  $c_{0,1} \neq c_{0,2}$ , то вместо уравнения (16.37) можно написать (уравнение дается без вывода):

$$k = \frac{1}{\tau(c_{01} - c_{02})} \ln \frac{c_{02}(c_{01} - x)}{c_{01}(c_{02} - x)}. \quad (16.38)$$

Для элементарной реакции третьего порядка в случае одинаковых реагирующих веществ, когда  $c_1 = c_2 = c_3 = c$ , кинетическое уравнение (16.22) представляется в следующем виде:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^3, \quad \int_0^x k d\tau = -\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^3}. \quad (16.39)$$

Аналогично уравнениям (16.30) и (16.35) имеем

$$\frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = k\tau, \quad k\tau = \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0^2 c^2}. \quad (16.40)$$

Время полупревращения в реакциях третьего порядка и константа скорости равны

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}; \quad k = \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0^2 c^2 \tau}. \quad (16.41)$$

Таким образом, время полупревращения и константа скорости реакций третьего порядка обратно пропорциональны квадрату начальной концентрации вещества.

Полученные кинетические уравнения для реакций различного порядка устанавливают связь между параметрами, характеризующими течение химической реакции ( $k$ ,  $c_0$ ,  $c$ ,  $\tau$ ), когда известен порядок реакции. Если порядок реакции неизвестен, его необходимо определить.

## 16.6. Определение порядка реакции

Существует несколько способов нахождения порядка реакции: подстановки, графический и по времени полупревращения. Рассмотрим их более подробно.

Для первых двух способов исходной предпосылкой являются экспериментальные данные об изменении во времени концентрации исходных реагирующих веществ, т. е.  $\tau_1 - c_1$ ,  $\tau_2 - c_2 \dots \tau_i - c_i$ , при известной начальной концентрации  $c_0$ .

В способе подстановки необходимо обратиться к уравнениям (16.30), (16.35), (16.40). Подставляя в эти уравнения экспериментальные значения концентрации реагирующих веществ за различное время, рассчитывают константы скорости реакции. Если расчетные значения константы скорости будут непостоянными для разных времен, то выбранное для расчета уравнение не соответствует порядку данной реакции. Постоянство константы скорости для различных значений  $c = f(\tau)$  свидетельствует о том, что экспериментальные данные характерны для реакции, порядок которой определяется соответствующим уравнением.

Рассмотрим определение порядка реакции способом подстановки на примере реакции инверсии сахарозы  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (фруктоза) +  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (глюкоза).

Согласно экспериментальным данным, первоначальная концентрация сахарозы  $c_0$  по отношению к текущей концентрации  $c$  за время  $\tau$  изменяется следующим образом:

Время от начала реакции, мин .....	0	1435	4315	7070	14170	19815	29925
Отношение $c_0/c$ .....	1	1,081	1,266	1,464	2,117	2,857	4,692
Константа скорости реакции первого порядка, ур. (16.30)							
$k \cdot 10^3$ .....		5,43	5,47	5,39	5,29	5,30	5,36
Константа скорости реакции второго порядка, ур. (16.35)							
$k \cdot 10^3$ .....		5,64	6,10	6,56	7,88	9,37	13,24

Константа скорости реакции инверсии сахарозы, рассчитанная по кинетическому уравнению первого порядка, равна  $(5,36 \pm 0,5)10^{-3}$  мин<sup>-1</sup> и практически постоянна, второго порядка –  $(5,64 - 13,24)10^{-3}$  м<sup>3</sup>/(мин · моль), т. е. непостоянна во времени. На этом основании следует считать, что реакция инверсии сахарозы является реакцией первого порядка, хотя и бимолекулярна. Для этой реакции молекулярность и порядок реакции не совпадают.

Графический способ нахождения порядка реакции основан на зависимости  $c = f(\tau)$  [см. рис. (16.2) и (16.3)]. В соответствии с уравнениями (16.26), (16.30), (16.35) и (16.40) эта зависимость для реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков выглядит следующим образом:

$$(0) \quad c = c_0 - k\tau, \quad (1) \quad \ln c = \ln c_0 - k\tau; \\ (2) \quad \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k\tau; \quad (3) \quad \frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2k\tau. \quad (16.42)$$

Согласно выражениям (16.42) и рис. 16.2 и 16.3, зависимость между  $c$  и  $\tau$  будет выражаться прямой линией, но в разных ко-

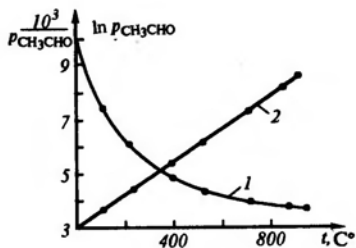


Рис. 16.4. Зависимость  $\ln p_{\text{CH}_3\text{CHO}}$  (1) и  $10^3/p_{\text{CH}_3\text{CHO}}$  (2) от температуры реакции разложения ацетальдегида

ординатах для разных порядков: нулевого  $c - \tau$  (прямая 2, рис. 16.2), первого  $\ln c - \tau$  (рис. 16.3, прямая 1), второго  $1/c - \tau$  (прямая 2) и третьего  $1/c^2 - \tau$  (прямая 3). Если построенный по экспериментальным

данным график оказался прямолинейным в координатах  $1/c - \tau$ , реакцию следует считать реакцией второго порядка.

В качестве примера определим графическим способом порядок реакции превращения ацетальдегида в метан и монооксид углерода; при 518 °C в газовой среде эта реакция протекает по уравнению  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ .

Ацетальдегид находится в виде газа, поэтому его содержание следует определять по уравнению (16.8) парциальным давлением.

Первоначально можно предположить, что эта реакция первого порядка, тогда должна существовать линейная зависимость между  $\ln p_{\text{CH}_3\text{CHO}}$  и  $\tau$ , подобно прямой 1 рис. 16.3. Экспериментальные данные, однако, не подтверждают эту зависимость (кривая 1, рис. 16.4). Следовательно, реакция не соответствует первому порядку. Прямая получается в координатах  $1/p_{\text{CH}_3\text{CHO}} - \tau$  (прямая 2, рис. 16.4), т. е. идет реакция по механизму второго порядка. Следовательно, в этой реакции должны участвовать две молекулы ацетальдегида, так как в данном случае порядок и молекулярность реакции совпадают. Уравнение реакции будет выглядеть следующим образом:  $2\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow 2\text{CH}_4 + 2\text{CO}$ .

Нахождение порядка реакции по времени полупревращения в соответствии с формулами (16.27), (16.31), (16.36), (16.41) основано на зависимости  $\tau_{1/2}$  от начальной концентрации. По серии опытных данных для различных начальных концентраций исходных продуктов реакции находят время полупревращения исходного вещества, т. е.  $c_0 - \tau_{1/2}$ ,  $c_0' - \tau_{1/2}' \dots c_0^i - \tau_{1/2}^i$ .

Если время полупревращения прямо пропорционально начальной концентрации, то в соответствии с уравнением (16.27) процесс соответствует нулевому порядку. Независимость времени полупревращения от начальной концентрации исходного вещества согласно формуле (16.31) означает, что химическая реакция имеет первый порядок. В случае, когда время полупревращения обратно пропорционально начальной концентрации, подтверждается справедливость уравнения (16.36), т. е. для реакции второго порядка. Обратная пропорциональность периода полупревращения квадрату начальной концентрации

свидетельствует о том, что эта реакция третьего порядка и описывается уравнением (16.44).

Приведем пример определения порядка реакции превращения цианата аммония в карбамид (мочевину)  $\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}$  по времени полупревращения  $\tau_{1/2}$ , который в зависимости от исходной начальной концентрации изменяется следующим образом:

$c_0$ , кмоль/м <sup>3</sup> .....	0,05	0,10	0,20
$\tau_{1/2}$ , ч .....	37,03	19,15	9,45
Константа скорости реакций:			
первого порядка, ур. (16.31), с <sup>-1</sup> .....	67,3	130,3	264,0
второго порядка, ур. (16.36), м <sup>3</sup> /(кмоль · с) · 10 <sup>4</sup> .....	1,50	1,45	1,47

Как видно, константы скорости, рассчитанные по времени полупревращения для реакции первого порядка, изменяются при изменении начальной концентрации исходного вещества —  $\text{NH}_4\text{CNO}$ , т. е. эта реакция не первого порядка. Константу скорости, равную  $(1,45 \pm 1,50) \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/(кмоль · с), можно считать постоянной, что свидетельствует о реакции второго порядка.

Подчеркнем еще раз, что представления о порядке реакций, изложенные выше, характерны для односторонних реакций, которые протекают до полного или почти полного образования продуктов реакции. Особенности кинетики сложных реакций, отличных от односторонних, рассмотрены в гл. 18.

В заключение отметим практическую значимость скорости химической реакции. В некоторых промышленных процессах экономичным является проведение реакции с большой скоростью, но не настолько, чтобы произошел взрыв. Напротив, в биологических и коррозионных процессах зачастую приходится замедлять протекание реакции.

## Глава 17

### МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Молекулярность и порядок реакций, определение скорости и изменений концентрации реагирующих веществ в зависимости от продолжительности реакции позволяют выявить причины и механизм химических реакций.

*Механизм реакции* — это совокупность элементарных стадий, из которых складывается процесс превращения исходных веществ в продукты реакции.

*Элементарной стадией, или элементарным актом, называют превращение одной или нескольких находящихся в контакте частиц (ионов, радикалов, атомов или молекул) в другие частицы.*

Используя сведения о механизме химических реакций, можно определить оптимальные условия протекания реакции — с требуемой скоростью и максимальным выходом продуктов.

### 17.1. Элементарный акт химического взаимодействия и энергия активации

За предельно короткое время, соответствующее протеканию элементарной стадии (до  $10^{-12}$ – $10^{-13}$  с), реагирующие частицы не в состоянии приобрести дополнительную энергию извне или отдать часть имеющейся энергии. Поэтому реагирующие частицы в процессе реакции используют только ту энергию, которой они располагают.

Частицы, которые способны осуществлять элементарный акт химического взаимодействия, должны обладать некоторой энергией, именуемой энергией активации и обозначаемой через  $E^*$ . Энергия активации есть избыточное количество энергии по сравнению с некоторой средней величиной, которым должна обладать реагирующая частица, чтобы осуществить химическую реакцию.

Энергия активации не является какой-либо особой формой энергии. Это избыток внутренней энергии системы за счет повышенной кинетической энергии поступательного движения молекул, повышенной энергии вращательного и колебательного движения атомов или отдельных групп атомов в молекуле, а также энергии электронов в молекуле, атоме, ионе или радикале (подробнее см. разд. 8.2).

Между константой скорости реакции и энергией активации существует определенная связь. Эту связь еще в 1889 г. обнаружил шведский ученый Сванте Аррениус, который на основе обработки экспериментальных данных установил зависимость скорости и константы скорости реакции от температуры. Эту зависимость, называемую *уравнением Аррениуса*, можно представить в различных вариантах:

$$\ln k = \frac{A}{T} + B, \quad k = B'e^{A/T}, \quad (17.1)$$

где  $A, B$  – коэффициенты.

Коэффициент  $A$  связан с энергией активации и равен  $A = -E^*/R$  (где  $R$  – универсальная газовая постоянная).

С учетом этого уравнение (17.1) принимает вид

$$\ln k = -\frac{E^*}{RT} + \ln B', \quad k = B'e^{-E^*/RT}, \quad (17.2)$$

где  $B = \ln B'$ .

Закономерности, характеризующиеся уравнениями (17.1) и (17.2), представлены графически на рис. 17.1. С ростом температуры увеличиваются скорость и константа скорости химиче-

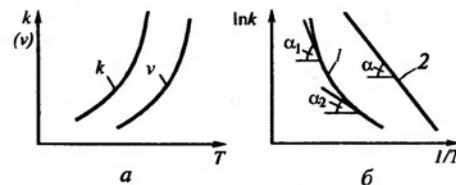


Рис. 17.1. Зависимость скорости и константы скорости от температуры (а) и логарифма константы скорости 2 от обратной температуры (б) (1 – для сложных реакций)

ских реакций. Часто логарифм константы скорости в соответствии с уравнением (17.1) Аррениуса выражают в виде линейной зависимости 2 от обратной температуры, т. е.  $\ln k = f(1/T)$  [см. рис. 17.1, б].

Выражение  $\exp(-E^*/RT)$  первоначально кажется сложным для восприятия, но если вспомнить, что  $\exp(-x) = 1/\exp(x)$ , то  $\exp(-E^*/RT) = 1/\exp(E^*/RT)$  характеризует долю молекул, обладающих энергией  $E^*$ , достаточной, чтобы вступить в химическую реакцию. Если же энергия активации остается постоянной, а температура повышается, то доля молекул, определяемая величиной  $\exp(-E^*/RT)$ , увеличивается.

Рассмотрим связь энергии активации со скоростью химической реакции. В условиях равновесия концентрация реагирующих веществ при данной температуре является постоянной. Тогда в соответствии с кинетическими уравнениями скорость химической реакции пропорциональна константе скорости, т. е.  $v \sim k$ . Из этого соотношения и уравнения (17.2) скорость химической реакции будет равна:

$$v = v_1 e^{-E^*/RT}, \quad (17.3)$$

где  $v_1$  – скорость химической реакции, определяемая согласно уравнениям (16.14) или (16.24).

Относительное увеличение скорости химической реакции с ростом температуры с учетом уравнения (17.2) равно

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{dv}{v dT} = \frac{E^*}{RT^2}. \quad (17.4)$$

Рост температуры способствует ускорению химической реакции. Существует приблизительное эмпирическое правило – при повышении температуры на  $10^\circ\text{C}$  скорость реакции удваивается, т. е.  $v_{T+10}/v_T \approx 2$ . Увеличение скорости химической реакции обусловлено ростом доли активных частиц и числа столкновений между ними.

Энергия активации элементарных химических реакций колеблется в пределах 80–240 кДж/моль, а реакций с участием атомов и радикалов – от нескольких единиц до 60 кДж/моль.

Как правило, реакции с энергией активации менее 20 кДж/моль протекают чрезвычайно быстро.

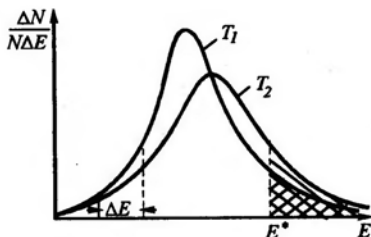


Рис. 17.2. Распределение молекул по энергиям ( $T_2 > T_1$ ); заштрихованная область характеризует долю активных молекул

Дерево, бумага, бензин способны окисляться и гореть на воздухе. Однако самопроизвольно они в обычных условиях не загораются. Причина – в значительной энергии активации соответствующих окислительных реакций.

Если энергия частиц  $E$  больше или равна энергии активации ( $E \geq E^*$ ), то может произойти элементарный акт химического превращения, т. е. осуществится химическая реакция. В противном случае – при условии, что  $E < E^*$ , – химическая реакция не произойдет.

Не все частицы, находящиеся в реакционной среде, обладают энергией, равной или большей энергии активации. Те частицы, энергия которых больше или равна энергии активации, называют *активными*.

С повышением температуры растет доля активных частиц; число активных частиц  $N^*$  по отношению к общему числу частиц  $N$  определяется распределением Больцмана:

$$N^*/N = e^{-E^*/RT}. \quad (17.5)$$

Уравнение (17.5) показывает распределение частиц по энергиям, которое позволяет определить долю активных частиц. Заштрихованная площадь под кривыми рис. 17.2 определяет относительное число активных частиц.

При температуре  $T_1$  доля активных частиц, столкновение между которыми ведет к реализации элементарного акта химического превращения, незначительна (см. рис. 17.2). Энергия активации остается примерно постоянной. С ростом температуры до  $T_2$  увеличивается энергия частиц и растет доля активных частиц (заштрихованная область на рис. 17.2). Увеличение доли активных частиц приводит к росту числа активных столкновений и соответственно к увеличению константы скорости и скорости химической реакции.

На рис. 17.2 показано распределение числа частиц по их энергиям. По оси ординат отложено относительное число час-

тиц  $\Delta N/\Delta E$  (в том числе и активных, когда  $\Delta N = N^*$ ), энергия которых изменяется на величину  $\Delta E = (E' + \Delta E) - E'$ . Если в некотором объеме вещества находится  $N$  молекул, то доля молекул, которая соответствует изменению энергии  $\Delta E$ , равна  $\Delta N/N$ . Рассмотрим прямоугольник шириной  $\Delta E$  и высотой, равной ординате кривой рис. 17.2, т. е.  $\Delta N/\Delta E$ . Площадь этого прямоугольника равна

$$\Delta E \frac{\Delta N}{\Delta E} = \frac{\Delta N}{N},$$

т. е. доле молекул, лежащих в интервале  $\Delta E$ .

Воспользуемся формулой (17.5) и покажем изменение доли активных молекул в зависимости от температуры на примере реакции разложения оксида азота(V)  $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ . Энергия активации этой реакции равна 103,3 кДж/моль. Определим долю молекул при изменении температуры от 25 до 125 °С.

В соответствии с формулой (17.5) общее число и число активных молекул  $N_2O_5$  равно соответственно  $N$  и  $N^*$ .

Доля активных молекул при температуре 25 °С составляет

$$\left(\frac{N^*}{N}\right)_{25} = \exp\left[-\frac{103300}{8,314 \cdot 298,15}\right] = \exp[-41,67] = 8,0 \cdot 10^{-17},$$

а при температуре 125 °С –

$$\left(\frac{N^*}{N}\right)_{125} = \exp\left[-\frac{103300}{8,314 \cdot 398,15}\right] = \exp[-31,2] = 2,79 \cdot 10^{-12},$$

$$\left(\frac{N^*}{N}\right)_{125} = 2,79 \cdot 10^{-12} / 8,0 \cdot 10^{-17} = 34870.$$

При повышении температуры на 100 °С доля активных молекул увеличивается в 34870 раз.

Доля активных молекул незначительна и обычно колеблется в пределах от  $10^{-10}$  до  $10^{-20}$ . Когда доля активных молекул меньше  $10^{-20}$ , скорость реакции чрезвычайно мала, и реакция практически не идет. Если  $N^*/N$  превышает  $10^{-10}$ , то реакция может осуществиться почти мгновенно, но отнюдь не всегда.

Предэкспоненциальный множитель  $B'$  в уравнении Аррениуса также зависит от температуры, но в меньшей степени, чем доля активных молекул от энергии активации. Если предположить, что константа скорости, а следовательно, и скорость химической реакции определяются главным образом энергией активации и экспонентой уравнения (17.5), то это уравнение характеризует распределение частиц, участвующих в реакции, по энергиям и долю активных частиц. Экспонента уравнения (17.5) входит в качестве сомножителя в уравнение (17.1) Аррениуса.

Таким образом, только те частицы могут участвовать в элементарном акте химической реакции, которые обладают достаточным запасом энергии, соответствующим энергии активации.

Энергию активации простых реакций нетрудно определить экспериментально. Для этого можно воспользоваться линейной зависимостью между  $\ln k$  и  $1/T$ . Обычно для получения подобной зависимости необходимо располагать сведениями по крайней мере о четырех значениях константы скорости при различных температурах. Линейная зависимость  $\ln k = 1/T$  соответствует уравнению (17.1) и дает возможность по тангенсу угла наклона прямой 2 (см. рис. 17.1, б) определить коэффициент  $A$  и энергию активации, если воспользоваться следующим соотношением:  $\operatorname{tg} \alpha = A = -E^*/R$ .

Для определения энергии активации можно воспользоваться значениями констант скорости, когда температура реакции  $T_1$  соответствует константа скорости  $k_1$ , а температура  $T_2 - k_2$ . Согласно уравнению (17.2) можно записать

$$\ln k_1 = -\frac{E^*}{R} \frac{1}{T_1} + B, \quad \ln k_2 = -\frac{E^*}{R} \frac{1}{T_2} + B. \quad (17.6)$$

Вычитая первое уравнение (17.6) из второго, получим

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (17.7)$$

Из уравнения (17.7) находим выражение для энергии активации:

$$E^* = 2,3 \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}. \quad (17.8)$$

При помощи формулы (17.8) можно рассчитать энергию активации. По значению энергии активации нетрудно определить предэкспоненциальный множитель  $B'$ , входящий в уравнение (17.1). Для этой цели можно воспользоваться уравнением Аррениуса в форме (17.2) и представить его в виде

$$B = \ln B' = \ln k + E^*/RT. \quad (17.9)$$

Рассмотрим в качестве примера реакцию  $N + O_2 \rightarrow NO + O$ , протекающую в газовой фазе при высокочастотном разряде. Константа скорости этой реакции в зависимости от температуры принимает следующие значения: при  $T_1 = 576$  К  $k_1 = 1,63 \cdot 10^4$  и при  $T_2 = 910$  К  $k_2 = 1,77 \cdot 10^5$  м<sup>3</sup>/(моль · с). Определим энергию активации этой реакции и параметры  $A$  и  $B$  в уравнении Аррениуса (17.1).

Рассчитаем энергию активации по формуле (17.8):

$$E^* = 2,3 \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1} = 2,3 \frac{8,314 \cdot 576 \cdot 910}{910 - 576} \lg \frac{1,77 \cdot 10^5}{1,63 \cdot 10^4} = 32050 \text{ Дж/моль.}$$

$$\text{Параметр } A \text{ равен } -E^*/R = -\frac{32050}{8,314} = -3855.$$

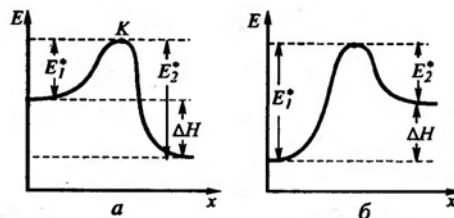


Рис. 17.3. Связь между энергией активации прямой  $E_1^*$  и обратной  $E_2^*$  реакций и тепловым эффектом реакции  $\Delta H$  для экзотермической (а) и эндотермической (б) процессов ( $x$  — координата реакции)

Параметр  $B$  определяем по формуле (17.9):

$$\text{для } T_1 \quad B = \ln k_1 + \frac{E^*}{RT_1} = \ln 1,63 \cdot 10^4 + \frac{32050}{8,314 \cdot 576} = 9,70 + 6,59 = 16,29;$$

$$\text{для } T_2 \quad B = \ln k_2 + \frac{E^*}{RT_2} = \ln 1,77 \cdot 10^5 + \frac{32050}{8,314 \cdot 910} = 12,08 + 4,23 = 16,31;$$

$$B' = \ln 16,30 = 2,79.$$

Здесь значения параметра  $B$ , рассчитанного при разных температурах и постоянной энергии активации, практически совпадают (в данном интервале температур). Подобное совпадение, однако, скорее исключение, чем правило.

Энергию активации можно связать с тепловым эффектом реакции  $\Delta H$ . В связи с этим необходимо рассмотреть изменение энергии в ходе элементарного акта химической реакции. Обратимся к рис. 17.3; по оси абсцисс отложена координата, характеризующая состояние системы. В качестве координат реакции может служить химическая переменная (см. разд. 6.5).

Энергия реакционной системы должна пройти через максимум — потенциальный (энергетический) барьер. В ходе элементарного акта химической реакции система преодолевает этот барьер. Величина барьера соответствует энергии активации.

Если через  $E_1^*$  и  $E_2^*$  обозначить соответственно энергии активации прямой и обратной реакций, то тепловой эффект реакции равен

$$\Delta H = E_1^* - E_2^*. \quad (17.10)$$

Для экзотермической реакции  $E_1^* < E_2^*$  (рис. 17.3, а)  $\Delta H < 0$ , для эндотермической  $E_1^* > E_2^*$  (рис. 17.3, б)  $\Delta H > 0$ .

На основании представлений о потенциальном барьере следует уточнить определение энергии активации, а именно: энергия активации есть избыточное количество энергии, которым должна обладать реагирующая частица для преодоления потен-

ального барьера, разделяющего исходное и конечное состояния системы.

Еще раз подчеркнем, что рассмотренные представления характерны для простых реакций или элементарных стадий сложных реакций. Для реакций, состоящих из нескольких элементарных стадий, энергия активации является функцией энергий активации  $E^*$  отдельных стадий. В этих случаях используют приведенную величину, именуемую *эффективной*, или *эмпирической энергией активации*.

Для определения эффективной энергии активации можно воспользоваться дифференциальной формой уравнения (17.2), а именно

$$d \ln k = -\frac{\Sigma E^*}{R} d\left(\frac{1}{T}\right), \quad \Sigma E^* = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)}. \quad (17.11)$$

Согласно уравнению (17.11) величину  $\Sigma E^*$  находят путем дифференцирования полученной экспериментальной зависимости  $\ln k$  от  $1/T$ . В связи с тем что эта зависимость не является линейной (см. рис. 17.1, б, кривая Д), наклон кривой  $l$  уменьшается по мере увеличения  $1/T$  (угол  $\alpha_2$  меньше угла  $\alpha_1$ ). Поэтому  $d \ln k / d(1/T) < 0$ . По (17.11) это означает увеличение энергии активации с ростом величины  $1/T$ , т. е. с уменьшением температуры.

## 17.2. Активированный комплекс и стерический фактор

Наличие активных молекул, обладающих энергией, равной или превышающей энергию активации, является необходимым, но не достаточным условием проведения химической реакции. Требуется еще соударение активных молекул и их определенное расположение друг относительно друга.

Условия соударения и взаимного расположения частиц в процессе химической реакции рассмотрим в рамках теории абсолютных скоростей химических реакций (иначе – теории активированного комплекса), в основе которой лежит представление о том, что реакция идет через образование активированного комплекса (или переходного состояния).

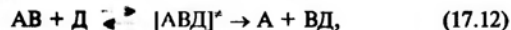
Обратимся к рис. 17.3, где путь реакции изображается кривой линией, характеризующей потенциальную энергию системы в течение элементарного акта перехода от исходных веществ к продуктам реакции. Высота потенциального барьера определяется точкой  $K$ , соответствующей энергетическому уровню на пути реакции, когда  $E = E^*$ . Ниже этой точки энергия частиц меньше энергии активации  $E < E^*$ , и реакция невозможна. Реакция осуществима, если энергия частиц выше точки  $K$ , т. е.  $E \geq E^*$ .

Необходимо иметь в виду возможность *туннельного эффекта* – перехода системы из исходного в конечное состояние, минуя вершину потенциального барьера при  $E < E^*$ . Туннельный эффект – явление вероятностное и квантово-

механическое, не имеющее аналогов в классической физике. Его вероятность тем больше, чем ниже и тоньше потенциальный барьер, а также чем меньше масса частиц.

Состояние системы, соответствующей точке  $K$ , называют *переходным состоянием*, или *активированным комплексом*.

Рассмотрим взаимодействие двухатомной молекулы АВ с атомом Д:  $AB + D \rightarrow A + VD$ . Для осуществления этой реакции система должна пройти через переходное состояние, когда расстояния между атомами А и В будут того же порядка, что и между атомами В и Д. На сближение атома Д с молекулой АВ должна быть затрачена энергия, необходимая для ослабления, а затем и разрыва связи АВ. В процессе реакции связь АВ ослабевает, а связь ВД усилится. В результате атом А удаляется от вновь образованной молекулы ВД, и исходные вещества превращаются в продукты реакции. Этот процесс можно представить следующей схемой



где  $[ABD]^*$  – переходное состояние, или активированный комплекс.

Активированный комплекс не является реальным промежуточным соединением. Он представляет собой молекулу в процессе разрыва старых и образования новых связей.

Время жизни активированного комплекса определяется значением  $(kT/h)^{-1}$  (где  $k$  и  $h$  – соответственно постоянная Больцмана и постоянная Планка) и составляет примерно  $10^{-13}$  с, т. е. соизмеримо со временем элементарного акта химической реакции. Возможность образования активированного комплекса определяется числом соударений (столкновений) между частицами.

Следует обратить внимание, что стадия реакции (17.12) образования активированного комплекса обратима, а его разрушения – односторонняя необратима.

Понятие об активированном комплексе впервые введено Г.Эйрингом; в последующем теоретически предположения о механизме образования активированного комплекса и химической реакции получили дальнейшее развитие.

Теория активированного комплекса основывается на двух предположениях: исходные вещества всегда находятся в термодинамическом равновесии с активированным комплексом, а скорость химической реакции отождествляется со скоростью распада активированного комплекса. Чем больше концентрация активированного комплекса, тем больше и скорость образования продуктов реакции.

Активированный комплекс объединяет обычными термодинамическими свойствами, за исключением одного: движение вдоль координат реакции приводит к его распаду с определенной скоростью. Граница существования активированного комплекса определяется чрезвычайно малой величиной вблизи вершины потенциального барьера (точка К рис. 17.3). Активированный комплекс позволяет определить энергетически более выгодный путь реакции.



Теория активированного комплекса позволяет рассчитать скорость элементарных химических реакций.

Для любой реакции энергия Гиббса  $\Delta G^\ddagger$ , связанная с образованием активированного комплекса, называется свободной энергией активации Гиббса:

$$\Delta G_0^\ddagger = G_0^\ddagger - G_0^{\text{K}}, \quad (17.13)$$

где  $G_0^\ddagger$ ,  $G_0^{\text{K}}$  – энергии Гиббса активированного комплекса и исходных продуктов для стандартных условий (см. разд. 3.1).

Константу скорости химической реакции можно выразить через энергию активации Гиббса:

$$k = \frac{RT}{N_A h} e^{-\Delta G_0^\ddagger / RT}, \quad (17.14)$$

где  $N_A$  – число Авогадро.

В связи с тем что

$$\Delta G_0^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T\Delta S_0^\ddagger, \quad (17.15)$$

вместо уравнения (17.14) можно записать

$$k = \frac{RT}{N_A h} \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}\right), \quad (17.16)$$

где  $h$  – величина, зависящая от размера частиц;  $\Delta S_0^\ddagger$  – энтропия активации;  $\Delta H_0^\ddagger$  – теплота, или энтальпия, активации при образовании активированного комплекса.

Уравнение (17.16) есть основное уравнение переходного состояния. Изменение энтропии и энтальпии активации характеризует процесс образования одного моля активированного комплекса при стандартных условиях.

Значения  $\Delta S_0^\ddagger$  могут быть положительными или отрицательными в зависимости от того, будет ли активированный комплекс менее ( $\Delta S_0^\ddagger > 0$ ) или более ( $\Delta S_0^\ddagger < 0$ ) компактным по сравнению с исходными реагентами. Их определяют при помощи суммы по состояниям (см. разд. 8.2) активированного комплекса и исходных веществ.

Величину  $\Delta H_0^\ddagger$  нельзя определить экспериментально, но ее находят расчетным путем, так как она связана с экспериментально определяемой энергией активации  $E^\ddagger$ .

Основным несовершенством теории активированного комплекса является отсутствие строгого обоснования гипотезы о термодинамическом равновесии между реагентами и активированным комплексом. Однако простота и универсальность этой теории позволяют применять ее к довольно сложным химическим реакциям, а для простых химических реакций результаты теории хорошо согласуются с экспериментами. По этой причине теория активированного комплекса лежит в основе современных представлений о механизме химических реакций.

Кроме того, теория активированного комплекса позволяет уяснить смысл предэкспоненциального множителя в уравнении (17.2) Аррениуса.

С учетом того, что  $\Delta H_0^\ddagger$  соответствует энергии активации  $E^\ddagger$ , основное уравнение переходного состояния (17.16) можно представить в виде

$$k = \frac{RT}{N_A h} \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{E^\ddagger}{RT}\right). \quad (17.17)$$

Сравним уравнение (17.17) с уравнением Аррениуса в форме (17.2). Нетрудно заметить, что выражение  $(RT/N_A h) \exp(\Delta S_0^\ddagger/R) = B'$  соответствует предэкспоненциальному множителю в уравнении Аррениуса, который, в свою очередь, равен  $PZ$ . Окончательно значение коэффициента  $B'$  можно представить в виде

$$B' = PZ = \frac{RT}{N_A h} \exp(\Delta S_0^\ddagger/R), \quad (17.18)$$

где  $Z$  – число эффективных столкновений между частицами;  $P$  – стерический фактор, или фактор вероятности (см. ниже);  $\Delta S_0^\ddagger$  – энтропия активации.

Не всякое столкновение приводит к элементарному акту химического превращения. Только эффективные столкновения способны вызвать химическую реакцию.

*Эффективными* называют такие столкновения, при которых нормальная составляющая кинетической энергии контактирующих частиц достаточна для преодоления потенциального барьера.

В некоторых случаях удается рассчитать общее число эффективных соударений, в частности между молекулами идеального газа в единицу времени. Согласно кинетической теории газов, применительно к бимолекулярной реакции общее число сталкивающихся молекул одного газа с другим 1 и 2 равно

$$Z = N_1 N_2 d_{12}^2 \sqrt{\frac{8\pi kT}{M_n}}, \quad (17.19)$$

где  $N_1$ ,  $N_2$  – число молекул в единице объема;  $d_{12} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)$  – полусумма диаметров молекул;  $M_n$  – приведенная масса молекул, определяемая формулой (10.12).

Помимо того, что реагирующие частицы должны обладать достаточной энергией для преодоления потенциального барьера, они должны быть ориентированы определенным образом друг относительно друга. Вероятность подобной ориентации и отражает *стерический фактор*. Кроме того, стерический фактор определяется временем сближения молекул, полярностью связей внутри молекул и наличием нескомпенсированных электрических зарядов.

В соответствии с соотношением (17.18) стерический фактор зависит от энтропии активации. С ростом энтропии  $\Delta S^\ddagger$  увеличивается стерический фактор, а следовательно, и вероятность образования активированного комплекса.

С учетом стерического фактора и уравнения (17.18) уравнение Аррениуса можно представить в виде

$$k = PZ e^{-E^*/RT} \quad (17.20)$$

Величина  $PZ$ , зависящая от температуры, будет предэкспоненциальным множителем в уравнении Аррениуса.

Стерический фактор как вероятностная величина изменяется в довольно широких пределах. Для реакций атомов и одноатомных молекул его значение близко к единице. В реакциях, связанных с взаимодействием сложных молекул и радикалов, стерический фактор лежит в интервале  $10^{-6}$ – $10^{-3}$ . Существуют реакции с очень низким значением стерического фактора, равным  $10^{-10}$ – $10^{-8}$ .

В качестве примера рассмотрим реакцию этилена с фтором, идущую по радикальному механизму:



Для этой реакции  $E^* = 18,8$  кДж/моль;  $PZ = 8,3 \cdot 10^{-20}$  м<sup>3</sup>/с;  $P = 2,32 \cdot 10^{-4}$ .

### 17.3. Реакция в растворах

Теория активированного комплекса (иначе называется теорией переходного состояния или абсолютных скоростей реакций) применима лишь для реакций идеальных газов, когда исходные частицы и активированный комплекс можно рассматривать изолированно от окружающей среды.

В растворах образование активированного комплекса сопровождается взаимодействием реагирующих частиц (молекул и ионов) с молекулами и ионами растворителя. В элементарном акте химической реакции в растворе участвует и растворитель, а скорость химической реакции и константа скорости будут зависеть от свойств растворителя, в котором осуществляется химическая реакция.

Поэтому при рассмотрении кинетики реакции в растворах следует учесть межмолекулярное и другие виды взаимодействий между исходными веществами и образующегося активированного комплекса с молекулами и ионами растворителя.

Это можно сделать, если воспользоваться ранее рассмотренным представлением об активности (см. разд. 6.3). Согласно соотношению (6.32) активность равна  $a = \gamma c$ . Тогда константа скорости химической реакции в растворах вместо уравнения (17.14) и с учетом энергии активации Гиббса  $\Delta G^*$  будет выглядеть следующим образом:

$$k = \frac{RT}{N_A h} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma^*} = k_1 \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma^*}, \quad (17.21)$$

где  $k_1$  – константа скорости реакции в среде, где коэффициенты активности исходных веществ и активированного комплекса равны единице;  $\gamma^*$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  –

коэффициенты активности активированного комплекса и исходных веществ 1 и 2.

Если коэффициенты активности  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma^* = 1$ , то  $k = k_1$ , что означает отсутствие влияния растворителя на константу скорости и скорость химической реакции.

Коэффициенты активности находят на основании ионной силы (см. разд. 14.5). Если ионы имеют одинаковый заряд, то происходит увеличение ионной силы и снижение коэффициента активности. Уменьшение  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  в соответствии с уравнением (17.21) приводит к росту константы скорости, и скорость химической реакции в растворе увеличивается по сравнению со скоростью их непосредственного взаимодействия. Это объясняется тем, что высокозаряженному активированному комплексу из двух ионов одноименного, но меньшего заряда соответствует более плотная ионная атмосфера, которой отвечает большая ионная сила.

Напротив, ионы противоположного знака реагируют медленнее в растворах с относительно большой ионной силой. При образовании активированного комплекса заряды реагирующих веществ компенсируются, что способствует разрыхлению ионной атмосферы. Скорость химической реакции и константа скорости снижаются.

Следует отметить, что соотношение (17.21) показывает влияние среды на скорость химической реакции лишь качественно, так как величину  $\gamma^*$  определить экспериментально довольно трудно.

## Глава 18

### СЛОЖНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Химические реакции, как правило, бывают сложными, т. е. не протекают путем одновременного взаимодействия всех исходных частиц, а состоят из нескольких элементарных стадий.

Все многообразие сложных реакций можно свести к различным комбинациям элементарных реакций.

Элементарная стадия с минимальной скоростью будет *лимитирующей*, тогда скорость всего сложного химического процесса будет определяться кинетическими особенностями именно этой стадии. Если сложная реакция включает несколько стадий с близкими значениями констант скорости, то лимитирующая стадия отсутствует.

#### 18.1. Обратимые, последовательные, параллельные и сопряженные реакции

*Обратимые реакции* – реакции, протекающие в двух направлениях: в прямом (получение продуктов из исходных веществ) и обратном (образование исходных веществ из продуктов реакции). По этой причине обратимые реакции называют еще двусторонними. Подавляющее большинство реакций в той или иной мере обратимы, т. е. не идут до конца, так как в какой-то

момент времени устанавливается равновесие между прямой и обратной реакциями.

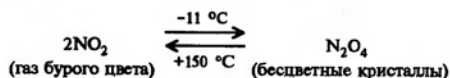
Обратимые реакции могут быть различного порядка. В обратимых реакциях первого порядка обе стадии, прямая и обратная реакции, являются реакциями первого порядка. Если по крайней мере одна из реакций – прямая или обратная – является реакцией второго порядка, то и обратимая реакция будет второго порядка.

Ограничимся рассмотрением обратимой реакции первого порядка, которую в общем виде можно представить следующим образом:



где  $v_1$  и  $v_2$ ,  $k_1$  и  $k_2$  – скорости и константы скорости прямой и обратной реакций соответственно.

В качестве примера обратимой реакции рассмотрим переход диоксида азота  $\text{NO}_2$  в димер  $\text{N}_2\text{O}_4$ :



Эта реакция обратима в диапазоне температур от  $-11^\circ\text{C}$  до  $+150^\circ\text{C}$ : при температуре ниже  $-11^\circ\text{C}$  идет только прямая реакция с образованием  $\text{N}_2\text{O}_4$ , а выше  $+150^\circ\text{C}$  – только обратная с образованием  $\text{NO}_2$ . О ходе реакции судят по изменению цвета.

Скорость обратимой химической реакции  $v$  равна разности скоростей прямой  $v_1$  и обратной  $v_2$  реакций:

$$v = v_1 - v_2 = k_1 c_A - k_2 c_B, \quad (18.2)$$

где  $c_A$  и  $c_B$  – концентрации веществ А и В за время  $t$ .

Вернемся к рис. 16.1. В отсутствие обратимой реакции концентрация исходного вещества А по мере увеличения времени реакции становится равной нулю (точка 3'). В случае обратимой химической реакции концентрация вещества А снижается (кривая 1), но не достигает нуля. Концентрация продукта реакции  $c_B$  (кривая 2) в начале реакции равна нулю, а затем увеличивается. В точке 0 пересекаются кривые 1 и 2 и  $c_A = c_B$ , т. е.  $\Delta c = c_A - c_B = 0$ . Согласно уравнению (18.2) это означает, что скорость обратимой реакции равна нулю,  $v = 0$ , а  $v_1 = v_2$ .

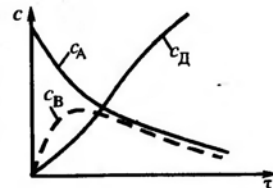
В условиях равновесия, когда  $\Delta c = 0$  и  $v = 0$ , из уравнения (18.2) следует, что

$$k_1/k_2 = c_B/c_A. \quad (18.3)$$

Правая часть уравнения (18.3) в соответствии с выражением (6.23) есть константа равновесия  $K_c$ , т. е.

$$K_c = k_1/k_2. \quad (18.4)$$

Рис. 18.1. Кинетические кривые последовательной реакции (18.5)



Из формулы (18.4) следует, что константа равновесия обратимой реакции равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций.

Соотношение (18.4) справедливо для обратимой элементарной реакции первого порядка, когда реакция состоит из одной стадии. Константа равновесия сложных обратимых реакций из двух и более стадий будет определяться константами скоростей прямой и обратной реакций для каждой стадии.

Для многих элементарных реакций константа равновесия велика, что в соответствии с равенством (18.4) означает превышение константы скорости прямой реакции над константой скорости обратной реакции. В этих условиях прямую реакцию можно рассматривать как практически одностороннюю. Принято считать, что к односторонним можно отнести реакции, когда  $v_2 < 0,01v_1$ .

Последовательные (консекutiveвные) реакции протекают таким образом, что продукт одной является исходным веществом для другой.

Гомогенную последовательную реакцию в закрытой системе можно представить в виде двух последовательных односторонних элементарных стадий первого порядка, а именно



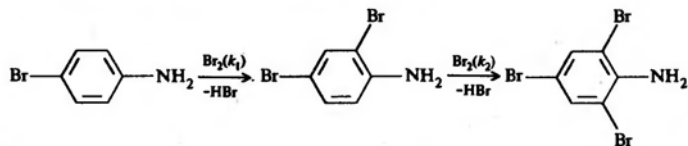
В этой реакции вещество В является промежуточным.

Согласно кинетическим кривым (рис. 18.1), концентрация исходного вещества  $c_A$  снижается, а продукта  $c_D$  реакции увеличивается. По мере расходования исходного вещества А концентрация промежуточного вещества  $c_B$  растет и достигает максимума, а затем уменьшается, т. е. расход вещества В не компенсируется его образованием из вещества А.

Если скорости первой стадии  $v_1$  и второй стадии  $v_2$  равны или близки по своему значению, то  $k_1 = k_2 = k$ , где  $k$  – константа скорости последовательной реакции. Если  $v_1 > v_2$ , то  $k = k_2$ , т. е. скорость последовательной реакции будет определяться медленно идущей стадией.

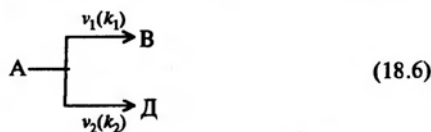
Бромирование *n*-броманилина в водном растворе, которое последовательно приводит к образованию дибром-, а затем триброманилина, является последова-

тельной реакцией. Она идет по следующей схеме:



Для этой реакции отношение констант скорости равно  $k_2/k_1 = 1,84$ , т. е. первая стадия реакции идет несколько медленнее второй.

К *параллельным (конкурирующим)* относятся такие химические реакции, когда исходное вещество одновременно претерпевает изменение по крайней мере по двум направлениям. Схему параллельных реакций можно представить в общем виде:



Скорость реакции по отношению к веществу А равна

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)c_A. \quad (18.7)$$

На рис. 18.2 приведены кинетические кривые, характеризующие изменение концентрации исходных веществ и продуктов реакции. Согласно рис. 18.2  $c_B > c_D$ , что означает  $k_1 > k_2$ , т. е. скорость реакции получения вещества В превышает скорость получения вещества Д.

Скорости получения продуктов В и Д соответственно равны:

$$dc_B/dt = k_1c_A, \quad dc_D/dt = k_2c_A. \quad (18.8)$$

После интегрирования уравнений (18.8) и несложных преобразований получим

$$c_B/c_D = k_1/k_2. \quad (18.9)$$

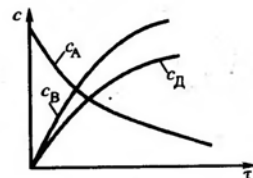
Отношение концентраций продуктов реакций согласно (18.9) равно отношению констант скоростей ветвей параллельной реакции.

Интегрируя уравнение (18.7) как кинетическое уравнение реакции первого порядка [см. уравнения (16.28) и (16.29)], получим выражение для определения суммы констант параллельной реакции:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \lg \frac{c_{A,0}}{c_A}, \quad (18.10)$$

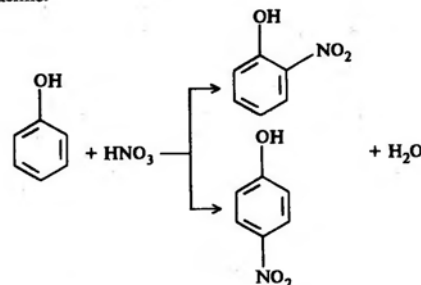
где  $c_{A,0}$  — начальная концентрация вещества А.

Рис. 18.2. Кинетические кривые параллельной реакции (18.6)



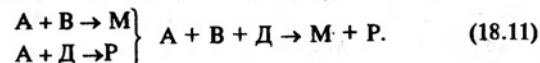
Это уравнение аналогично кинетическому уравнению (16.30) для необратимой реакции первого порядка.

Примером параллельной реакции является нитрование фенола азотной кислотой, в результате которого азотная группа может занимать *орто*- или *пара*-положение:



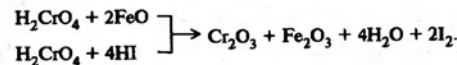
*Сопряженными* называют такие реакции, когда одна самопроизвольно идущая реакция вызывает протекание другой реакции. Иначе говоря, одна реакция индуцирует другую, которая без нее невозможна.

Схематически протекание сопряженных реакций можно представить следующим образом:



Вещество А самопроизвольно реагирует с веществом В и образует вещество М; оно также вступает в реакцию с веществом Д, продуктом которой является вещество Р. В отсутствие взаимодействия между веществами А и В не может осуществляться реакция между веществами А и Д. Без первой стадии с участием вещества В невозможна вторая стадия сопряженной реакции, т. е. вещество В индуцирует вторую стадию и называется *индуктором*.

Примером сопряженной реакции является окисление Ni и FeO хромовой кислотой  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . При отсутствии индуктора FeO хромовая кислота не окисляет Ni. Сопряженная реакция происходит следующим образом:



Скорость сопряженной реакции по двум маршрутам определяется в соответствии с (18.11) скоростью расхода вещества А, т. е.  $v = -dc_A/dt$ , а скорость сопряженной реакции равна

$$v = -dc_{H_2CrO_4}/dt.$$

Сопряженные реакции в начале нашего столетия были детально изучены русским ученым Н.А. Шиловым. Эти реакции имеют исключительное значение в биохимических процессах; они протекают при окислении продуктов питания в процессе переваривания пищи. Выделяемая в этих реакциях энергия используется для синтеза в организме жизненно важных веществ, в том числе белков и нуклеиновых кислот.

## 18.2. Цепные реакции

**Цепные реакции** характеризуются возникновением в каждом элементарном акте активной частицы, что вызывает цепь превращений исходных веществ в продукты.

Типичные цепные реакции – галогенирование, окисление, полимеризация, ядерные процессы.

Цепными являются и многие процессы, связанные с пищевой технологией, а именно прогоркание жиров, окисление красящих веществ в процессе созревания красных вин и ряд других.

**Активными частицами** являются атомы, обладающие непарным электроном, свободные радикалы, несольватированные ионы, возбужденные молекулы, т. е. частицы с нескомпенсированной валентностью. Образование активных частиц связано с затратой энергии на разрыв химических связей, но цепная реакция часто энергетически более выгодна, чем непосредственная реакция между молекулами.

Нескомпенсированную валентность активных частиц обозначают точкой над химическим символом атома, обладающего непарным электроном ( $\dot{H}$ ,  $\dot{Cl}$ ), в том числе и атома свободных радикалов ( $\dot{C}H_3$ ,  $\dot{O}H$ ,  $\dot{C}H_3\dot{C}O$  и т. д.).

Продолжительность существования свободных радикалов может быть различной и зависит от их природы. Так, время существования метильного радикала  $\dot{C}H_3$  исчисляется сотыми долями секунды, а радикала трифенилметила  $(C_6H_5)_3\dot{C}$  – секундами, что вызвано способностью непарного электрона перемещаться в пределах радикала, а в результате большей устойчивостью последнего.

Ненасыщенная валентность, например у свободных радикалов, исчезает либо в ходе химического превращения, либо при взаимодействии со стенкой сосуда, с молекулами примесей,

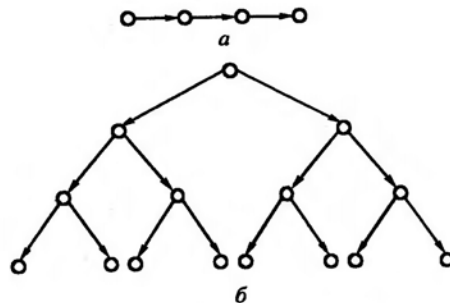


Рис. 18.3. Схемы неразветвленной (а) и разветвленной (б) цепных реакций

растворителя или с другими радикалами. В то же время взаимодействие свободных радикалов с ненасыщенной валентностью молекул приводит к образованию новых свободных радикалов, а в итоге – к цепному механизму реакции.

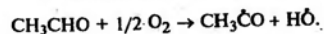
Цепные реакции могут быть *неразветвленными* и *разветвленными*. В каждой промежуточной элементарной стадии неразветвленной цепной реакции одна активная частица вызывает возникновение лишь одной активной частицы. Схематически этот процесс показан на рис. 18.3, а.

Если элементарная стадия цепной реакции приводит к увеличению числа активных частиц, то подобная реакция относится к разветвленным. На рис. 18.3, б схематически представлена разветвленная цепь с удвоением числа активных частиц в каждом элементарном акте.

Любая цепная реакция состоит из трех основных стадий: *зарождения*, *продолжения* и *обрыва цепи*.

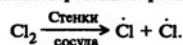
В стадии *зарождения* (иницирования) цепи образуются активные частицы. Зарождение цепи может быть вызвано различными причинами: распадом молекулы и молекул на радикалы; гетерогенными условиями протекания реакции, в частности за счет участия стенок сосуда; иницирования извне, в том числе под действием света и ионизирующего излучения; добавками специальных веществ – инициаторов образования свободных радикалов.

Приведем примеры. Зарождение цепной реакции окисления уксусного альдегида начинается с образования свободных радикалов в результате бимолекулярного взаимодействия уксусного альдегида с кислородом:

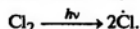


В цепных реакциях хлорирования в газовой среде, например  $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$  и  $C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$ , инициирование зарождения цепи происходит

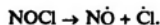
за счет стенок сосуда в условиях гетерогенной реакции:



Фотохимическое инициирование можно представить в виде

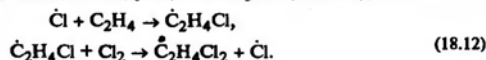


Инициаторами могут выступать пероксиды и некоторые "активные" газы, легко образующие свободные радикалы. Примером подобного инициатора является нитрозилхлорид



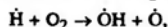
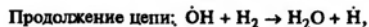
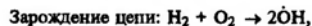
Стадия продолжения цепи состоит из большого числа повторяющихся элементарных реакций взаимодействия активных частиц с исходными веществами.

Так, стадия продолжения цепи в реакции присоединения  $\text{Cl}_2$  к этилену, которая происходит по общему уравнению  $\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , после зарождения цепи  $\text{Cl}_2 \rightarrow \dot{\text{Cl}} + \dot{\text{Cl}}$  включает следующие повторяющиеся стадии:



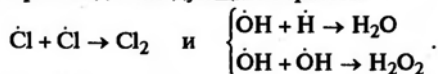
Приведенная реакция присоединения  $\text{Cl}_2$  к этилену идет по механизму неразветвленной цепи, что соответствует рис. 18.3, а.

Примером разветвленной (рис. 18.3, б) является реакция горения водорода  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ :



В первой стадии продолжения цепи этой реакции возникает одна активная частица  $\dot{\text{H}}$ , а в последующих двух образуются по две активные частицы ( $\dot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\dot{\text{O}}$  и  $\dot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\dot{\text{H}}$ ). Заметим, что помимо хода цепной реакции в соответствии с (18.13) могут быть другие варианты стадии продолжения этой цепной реакции.

Третья стадия цепной реакции связана с *обрывом цепи* ("гибель" активных частиц). Обрыв цепи происходит путем захвата свободных радикалов стенками реакционных сосудов, а также другими путями, в частности при взаимодействии (рекомбинации) двух радикалов. В реакциях (18.12) и (18.13) обрыв цепи происходит следующим образом:



Рассмотрим особенности кинетики цепных реакций. При определении скорости неразветвленных цепных реакций используют такие понятия, как звено и длина цепи.

*Звеном цепи* называют повторяющуюся совокупность элементарных реакций, которые начинаются образованием активной частицы и заканчиваются ее регенерацией. Два элементарных акта в реакции (18.12), которые определяют образование активного радикала  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_4\text{Cl}$  и его регенерацию, т. е. переход в  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , и есть звено неразветвленной цепной реакции.

*Длина цепи* – число звеньев на стадии продолжения цепи.

Скорость цепных реакций зависит от длины цепи, которая в реакции с неразветвленной цепью может быть очень велика. Так, в реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  она достигает  $10^6$ .

В свою очередь длина цепи определяется соотношением скоростей процесса обрыва и продолжения цепи. Обрыв цепи в одном из ее звеньев характеризуется вероятностью  $\beta$ . Вероятность продолжения цепи равна  $(1 - \beta)$ .

Для цепной неразветвленной реакции длина цепи равна

$$L = (1 - \beta)/\beta, \quad (18.14)$$

т. е. длина цепи равна отношению вероятностей продолжения и обрыва цепи в определенном звене.

Если вероятность обрыва цепи мала,  $\beta \ll 1$ , то вместо уравнения (18.14) можно записать

$$L = 1/\beta. \quad (18.15)$$

Обозначим скорость зарождения цепи через  $v_0$ . Тогда собственно скорость неразветвленной цепной реакции  $v$  равна произведению скорости зарождения цепи на длину цепи:

$$v = v_0 L. \quad (18.16)$$

Отсюда следует, что на каждый акт зарождения цепи приходится  $L$  звеньев цепной реакции.

Следует учесть, что скорость неразветвленной цепной реакции определяется течением всех ее трех стадий, поскольку зависит от скорости зарождения цепи и длины цепи. Последняя связана с условиями продолжения и обрыва цепи.

Скорость разветвленной цепной реакции  $v$  определяется увеличением во времени числа активных частиц  $n$  и может быть представлена следующим кинетическим уравнением:

$$v = \frac{dn}{dt} = v_0 + k'_3 n - k''_3 n, \quad (18.17)$$

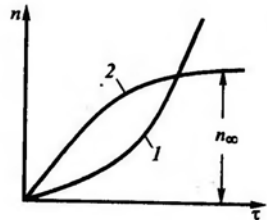
где  $v_0$  – скорость зарождения цепи;  $k'_3, k''_3$  – эффективные константы скорости продолжения и обрыва цепи.

Обозначим через  $\phi = k'_3 - k''_3$ , тогда уравнение (18.17) упрощается:

$$v = \frac{dn}{dt} = v_0 + \phi n. \quad (18.18)$$

В стадии продолжения цепи  $k'_3 > k''_3$  и  $\phi > 0$ .





можно записать

Рис. 18.4. Изменение числа активных частиц  $n$  в цепных разветвленных реакциях в зависимости от времени: 1 – стадия продолжения цепи,  $n$  см. (18.19) и (18.20); 2 – стадия обрыва цепи,  $n$  см. (18.21)

После интегрирования уравнения (18.18) получим

$$n = \frac{v_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1). \quad (18.19)$$

Если  $\varphi t > 1$ , вместо уравнения (18.19)

$$n \approx \frac{v_0}{\varphi} e^{\varphi t}. \quad (18.20)$$

В соответствии с уравнением (18.20) и кривой 1 на рис. 18.4 происходит быстрое накопление активных частиц. Если показатель экспоненты  $\varphi t$  разделить на  $\varphi$ , то он будет определять время накопления активных частиц разветвленной цепной реакции. За каждые  $1/\varphi$  секунды концентрация активных частиц (и соответственно скорость цепной реакции) возрастает в  $e$  раз. За несколько интервалов, равных  $1/\varphi$ , реакция будет протекать по взрывному механизму.

При обрыве цепи  $\varphi < 0$  и  $k_3' < k_2'$ ; тогда после интегрирования уравнения (18.18) получим формулу, определяющую накопление числа активных частиц разветвленной цепной реакции:

$$n = \frac{v_0}{|\varphi|} (1 - e^{-|\varphi|t}). \quad (18.21)$$

В уравнение (18.21) входит абсолютная величина  $\varphi$ . Через некоторое время  $t_k$  в системе установится некоторая квазистационарная концентрация активных частиц  $n_{\infty}$  (кривая 2, рис. 18.4):

$$n_{\infty} = \frac{v_0}{|\varphi|} = \frac{v_0}{k_3' - k_2'}. \quad (18.22)$$

Таким образом, кинетические уравнения реакций с разветвленной цепью характеризуются увеличением числа активных частиц (см. рис. 18.4), которое может привести либо к взрыву (при отсутствии стадии обрыва цепи), либо к установлению некоторой постоянной максимальной концентрации активных частиц (при обрыве цепи).

В зависимости от соотношения между процессами продолжения ( $k_2'$ ) и обрыва ( $k_3'$ ) скорость разветвленной цепной реакции и кинетические закономерности, характеризующие рост числа активных частиц в процессе цепной реакции (кривые 1 и 2 рис. 18.4), могут различаться.

### 18.3. Реакции с нетермической активацией реагирующих веществ

Как уже отмечалось, для осуществления химической реакции необходима определенная энергия, равная или превы-

шающая энергию активации (см. разд. 17.2). При этом активные частицы находятся в термическом равновесии с остальными молекулами. Подобные реакции часто называют *термическими*.

Кроме них существует класс реакций с нетермической активацией реагирующих веществ. В этих реакциях энергия, необходимая для активации молекул, поступает к взаимодействующим молекулам извне – например, при поглощении кванта электромагнитного излучения, при столкновении с электроном или протоном, при воздействии плазмы и электрического разряда.

Реакции с нетермической активацией разделяют по способу активации. Если реакция происходит при поглощении квантов электромагнитного излучения, в том числе и квантов света, то ее называют *фотохимической*, а раздел химии, изучающий подобные реакции, – *фотохимией*.

Реакции, которые происходят в плазме электрического разряда, называют *плазмохимическими*, а раздел химии – *плазмохимией*, или *газовой электрохимией*. Реакции, протекающие при воздействии быстрых элементарных частиц или гамма-излучения, относят к *радиационно-химическим*, а соответствующий раздел химии называют *радиационной химией*.

Реакции с нетермической активацией помимо специфических особенностей имеют некоторые общие признаки. Так, у них есть две общие стадии. Первая стадия связана с возникновением активных, более реакционноспособных частиц и увеличением их доли под воздействием внешних факторов. Вторая стадия заключается во взаимодействии активных частиц с другими частицами или друг с другом.

Ясно, что при нетермической активации возникает гораздо больше активных частиц, чем при их термическом образовании. В результате концентрация получающихся продуктов реакции значительно выше равновесных концентраций для термических реакций, т. е. обеспечивается *сверхравновесный выход продуктов*. Поэтому термодинамический подход для этих реакций не всегда оправдан. Скорость первой стадии нетермических реакций не зависит от температуры. По этой причине температура незначительно изменяет скорость реакции в целом.

Рассмотрим более подробно *фотохимические реакции*, которые происходят под действием света. Следует подчеркнуть, что свет вызывает развитие многих реакций, как цепных, так и нецепных. Под действием света реагирующие частицы получают избыточную энергию и становятся более реакционноспособными.

Действие света на вещество можно представить в виде двух стадий, часто именуемых *законами фотохимии*: поглощение веществом света и собственно фотохимическая реакция. При этом для осуществления фотохимической реакции внешнее излучение должно быть поглощено средой. В противном случае фотохимическая реакция невозможна.

Поглощение света средой  $\Delta I$  определяется по закону Бугера–Ламберта–Бера (первый закон фотохимии). Воспользуемся

формулой (10.2) и представим ее в следующем виде:

$$\Delta I = I_0 - I = I_0(1 - e^{-scI}). \quad (18.23)$$

где  $I_0$ ,  $I$  – интенсивности светового потока до и после прохождения через слой вещества толщиной  $l$ ;  $\epsilon$  – молярный коэффициент поглощения;  $c$  – молярная концентрация вещества, поглощающего свет.

Количество энергии, которая поглощается одним молекул вещества, равно

$$E_M = N_A h \nu = \frac{N_A h c}{\lambda}, \quad (18.24)$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $h$  – постоянная Планка;  $\nu$  – частота электромагнитного излучения;  $c$  – скорость света;  $\lambda$  – длина волны.

Фотохимические реакции инициируются под влиянием видимого света, ИК- и УФ-излучений с длинами волн от 100 до 1000 нм. Если подставить эти значения длины волны  $\lambda$  в уравнение (18.24), получим (в расчете на моль вещества) энергию квантов в интервале от 120 до 1200 кДж/моль, или от 1,2 до 12 эВ.

Для видимой части света наиболее активными являются УФ-лучи с  $\lambda = 400$  нм и энергией  $E \approx 300$  кДж/моль, а наименее активной – красная часть спектра, когда  $\lambda = 750$  нм, а  $E \approx 160$  кДж/моль.

Рассмотрим собственно фотохимические реакции. Они могут быть двух типов: цепные и нецепные. В последнем случае активные частицы будут находиться в электронно-возбужденном состоянии.

Процесс образования активных частиц после поглощения света  $M^*$  можно представить следующим образом:



где  $h\nu$  – энергия кванта;  $M^*$  – активная частица.

Энтальпия адиабатической реакции активных частиц  $\Delta H^*$  определяется соотношением

$$\Delta H^* = \Delta H - (E - E'), \quad (18.26)$$

где  $\Delta H$  – энтальпия реакции в основном невозбужденном состоянии;  $E$ ,  $E'$  – энергии возбуждения исходного вещества и первичного продукта реакции. Для неадиабатической реакции  $E' = 0$ ;  $\Delta H^* = \Delta H - E$ .

Из уравнения (18.25) следует, что энтальпия частиц в возбужденном состоянии меньше по сравнению с обычным, что способствует увеличению скорости реакции.

Согласно закону квантовой эквивалентности Эйнштейна (второй закон фотохимии), каждый поглощенный квант в первичном акте способен активировать только одну молекулу.

Основной количественной характеристикой фотохимических реакций является *квантовый выход*  $\gamma$ , который равен

$$\gamma = \frac{\text{Число прореагировавших молекул } (n_M)}{\text{Число поглощенных квантов света } (n_{\text{погл}})}. \quad (18.27)$$

В соответствии с законом эквивалентности квантовый выход в обычных химических реакциях должен быть равен единице. Фактически квантовый выход  $\gamma$  изменяется в пределах от  $10^{-1}$  до  $10^6$ . Если  $\gamma < 1$ , то это означает, что для осуществления химического взаимодействия необходимо поглощение больше одного кванта света.

Некоторые возбужденные частицы могут испускать кванты света (флуоресценция и фосфоресценция) или подвергаться внутреннему перераспределению энергии. Флуоресценция и фосфоресценция – различные виды *химической несценции*, т. е. свечения вещества вследствие испускания поглощенной энергии возбуждения. Кратковременную люминесценцию, затухающую после прекращения возбуждения, называют *флуоресценцией*, а длительную, продолжающуюся некоторое время после возбуждения, – *фосфоресценцией*.

Если квантовый выход значительно больше единицы ( $\gamma \gg 1$ ), это свидетельствует о протекании цепной реакции. один поглощенный квант вызывает превращение большого числа молекул.

Приведем пример расчета фотохимических реакций с использованием выведенных закономерностей.

При образовании этилена из ди-*н*-пропилкетона квантовый выход при облучении светом с длиной волны  $\lambda = 313$  нм равен  $\gamma = 0,21$ . Определить, сколько молекул и моль этилена образуется в секунду, если образец облучается источником мощностью в 50 Вт, а весь свет поглощается.

В соответствии с определением (18.27) число прореагировавших молекул  $n_M$  равно числу поглощенных квантов  $n_{\text{погл}}$ , умноженных на квантовый выход  $\gamma$ , т. е.  $n_M = \gamma n_{\text{погл}}$ .

В соответствии с (18.24) определяем энергию кванта:

$$\frac{h c}{\lambda} = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}) (2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с})}{(313 \cdot 10^{-9} \text{ м})} = 6,35 \cdot 10^{19} \text{ Дж}.$$

Так как 1 Вт = 1 Дж · с с мощностью источника 50 Вт, то число поглощенных квантов света равно:

$$n_{\text{погл}} = \frac{50 \text{ Дж} \cdot \text{с}}{6,35 \cdot 10^{19} \text{ Дж}} = 7,88 \cdot 10^{19} \text{ квантов/с}.$$

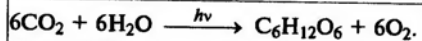
Определим число прореагировавших молекул по (18.27):

$$n_M = 7,88 \cdot 10^{19} \cdot 0,21 = 1,65 \cdot 10^{19} \text{ молекул этилена}.$$

Для определения числа моль необходимо число молекул разделить на число Авогадро:

$$N = \frac{n_M}{N_A} = \frac{1,65 \cdot 10^{19}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 2,74 \cdot 10^{-5} \text{ моль этилена}.$$

Наиболее важной и распространенной фотохимической реакцией является поглощение диоксида углерода  $\text{CO}_2$  и воды растениями (фотосинтез). Реакция идет следующим образом:



Квантовый выход этой реакции  $\gamma \approx 0,1$  в расчете на одну молекулу  $\text{CO}_2$ . Изменение энергии Гиббса положительное и равно  $\Delta G^\circ = 2860$  кДж/моль. Реакция протекает за счет солнечной энергии, которая поглощается зеленым пигментом — хлорофиллом, содержащимся в растениях. Фотосинтез — основа жизни на Земле, поскольку пополняет запасы кислорода и синтезирует необходимые органические вещества в клетках.

Рассмотрим кинетику фотохимических реакций.

По закону Бугера-Ламберта-Бера световая энергия, которая поглощается единицей объема системы в единицу времени, равна  $\Delta I = I_0 - I$ .

Скорость первичной фотохимической реакции можно выразить при помощи числа молей вещества, которое активируется в результате поглощения световой энергии в единицу времени в единице объема:

$$v = \Delta I / E_M = \Delta I / N_A h\nu. \quad (18.28)$$

Количество поглощенной веществом энергии  $E_M$  определяется выражением (18.24), а поглощение света  $\Delta I$  — уравнением (18.23).

С учетом квантового выхода, определяемого соотношением (18.27), вместо (18.28) можно записать

$$\frac{dc}{dt} = v = \gamma v_0 = \frac{\gamma}{N_A h\nu} \Delta I. \quad (18.29)$$

Если воспользоваться уравнениями (18.23) и (18.29), то скорость фотохимических реакций будет определяться выражением

$$v = \frac{\gamma}{N_A h\nu} I_0 (1 - e^{-\epsilon cl}). \quad (18.30)$$

Формулу (18.30) можно упростить. Если  $\epsilon cl \ll 1$ , то  $1 - e^{-\epsilon cl} \approx \epsilon cl$ , тогда получим

$$v = \frac{\gamma I_0 \epsilon l}{N_A h\nu} c. \quad (18.31)$$

В дробный множитель перед концентрацией входят константы ( $N_A$ ,  $h$ ), величины, характеризующие условия воздействия света ( $I_0$  и  $v$ ), и свойства вещества ( $\gamma$ ,  $\epsilon$ ,  $l$ ). Если обозначить дробный множитель через  $k_0$ :

$$k_0 = \gamma I_0 \epsilon l / N_A h\nu,$$

то формула (18.31) упрощается.

Окончательно скорость фотохимической реакции равна

$$v = k_0 c. \quad (18.32)$$

Таким образом, в соответствии с уравнением (18.32) ско-

рость фотохимической реакции прямо пропорциональна концентрации вещества, поглощающего свет.

В некоторых случаях реакции могут протекать при поглощении света посторонними веществами, которые сами не участвуют в реакции. Такие реакции называются *сенсibilизированными*, а добавляемые вещества, вызывающие (или ускоряющие) фотохимические реакции, — *сенсibilизаторами*.

Примером широкого применения сенсibilизации в фотографии является изменение чувствительности фотозумльсии при введении в нее определенных красителей. Последние могут не только повышать чувствительность эмульсии, но и изменять спектральную область чувствительности.

Наиболее сложный и тонкий механизм, называемый *фото-сенсibilизацией*, проявляется при фотосинтезе растениями сложных органических соединений из простых молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Роль сенсibilизатора выполняет хлорофилл в виде сложных надмолекулярных биоструктур — хлоропластов.

За последние годы развивается новое направление — *лазерная химия*. С помощью лазерных источников света может быть получена высокая плотность излучения с энергией, достигающей десятков и даже сотен килоджоулей при воздействии лазерного луча в течение  $10^{-12}$ – $10^{-9}$  с. За счет энергии лазерного луча происходит диссоциация исходного вещества с высоким выходом активных частиц. При этом вследствие монохроматичности излучения происходит избирательное возбуждение у молекул только одного, например колебательного, уровня. Это позволяет исследовать реакционную способность молекул с разными уровнями возбуждения. Настраивая лазерное излучение высокой монохроматичности на частоту поглощения определенным изотопом, можно возбудить только его. Подобный способ нашел практическое применение для разделения изотопов.

К числу реакций с нетермической активацией относятся и *плазмохимические*, которые осуществляются в электрических разрядах. При очень малых плотностях тока и высоких давлениях происходит *тихий разряд*, например стекание тока с металлического острия. По мере увеличения плотности тока тихий разряд может перейти в *искровой*. При малых давлениях и сравнительно малых плотностях тока происходит *тлеющий разряд*, который с увеличением плотности тока и давления переходит в *дуговой*.

В электрических разрядах образуется плазма. Различают изотермическую и неизотермическую плазму. В *изотермической плазме* электроны, ионы и молекулы находятся в термодинамическом равновесии. Поэтому протекание химических реакций в такой плазме определяется законами обычной термодинамики. Выход продуктов будет равновесным. Изотермическая плазма образуется в дуговом разряде, когда газ сильно раскален.

В *неизотермической плазме*, которая образуется в тлеющем разряде, можно получить высокий (сверхравновесный) выход продуктов реакции.

Первичные процессы плазменных реакций аналогичны первичным процессам фотохимических реакций. Воздействие света, однако, более селективно. Кинетическая энергия электронов способна активировать все частицы, для возбуждения которых их энергии будет достаточно. Поэтому реакции в электрических разрядах характеризуются большим числом побочных реакций, в результате чего образуется много разных продуктов.

В настоящее время развивается новый способ проведения реакций — *плазмотруйный*. Высокотемпературную плазму получают путем пропускания водорода

или водяных паров через электрическую дугу с высокой плотностью тока. Вследствие большой скорости процесса происходит втягивание в зону разряда холодного реагента, который смешивается с плазмой и быстро ее охлаждает. При введении в струю плазмы, например, предельных углеводородов происходит крекинг (разложение) их молекул. Подобный способ экономически выгоден для получения ацетилена.

**Радиационно-химические реакции** протекают под действием либо потока элементарных частиц (нейтронов, электронов, протонов или ионов), либо электромагнитных излучений с короткой длиной волны – рентгеновское и гамма-излучение. Рентгеновское излучение получают с помощью рентгеновских трубок, а гамма-излучение – в результате распада радиоактивных элементов или непосредственно в ядерном реакторе.

Под действием таких излучений с большой энергией протекают процессы возбуждения, диссоциации и ионизации молекул и атомов. Один квант с большей энергией может вызвать несколько актов активации. В результате образуются вторичные частицы, также обладающие высокой энергией, которые в свою очередь в состоянии осуществлять последующие акты активации.

Благодаря многообразию первичных актов происходит зарождение самых разнообразных процессов. Так, в отличие от других реакций с нетермической активацией, в радиационно-химических реакциях велика роль ионов. При этом отрицательные или положительные ионы могут также рекомбинировать с образованием возбужденных частиц или продуктов их взаимодействия.

Радиационно-химические реакции наблюдаются при иницировании цепных реакций и процессов полимеризации, а также при образовании биологических структур.

## Глава 19 КАТАЛИЗ

Катализ позволяет ускорить (или замедлить) химические реакции, что имеет большое значение в промышленности: часто возникает необходимость ускорить реакцию, т. е. тем самым сократить время, необходимое для выпуска готовой продукции, или, наоборот, замедлить скорость реакции, например коррозионных процессов.

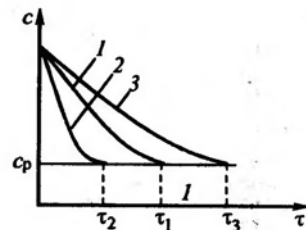
В некоторых отраслях промышленности, особенно в пищевой, особое место принадлежит ферментативному катализу, который является основой хлебопекарного, бродильного и некоторых других производств.

### 19.1. Катализаторы и каталитические реакции

**Катализ** – это изменение скорости химической реакции под действием веществ, называемых катализаторами, которые, участвуя в процессе, к концу реакции остаются неизменными. Реакции в присутствии катализаторов называют каталитическими.

Катализатор способен многократно участвовать в химических реакциях, при этом относительно небольшое количество

Рис. 19.1. Кинетические кривые расхода исходного реагента при некаталитическом (1) и каталитических положительных (2) и отрицательном (3) процессах ( $c_p$  – равновесная концентрация)



катализатора способно вызвать превращения значительных масс вещества.

Так, одна массовая часть катализатора в производстве серной кислоты вызывает превращение  $10^4$  массовых частей реагирующих веществ. При каталитическом производстве азотной кислоты окислением аммиака одна массовая часть катализатора обеспечивает превращение до  $10^6$  массовых частей реагирующих веществ.

Катализ, увеличивающий скорость химической реакции, называется **положительным** катализом, а замедляющий – **отрицательным**. Отрицательный катализ называют еще **ингибированием**, а вещества, его вызывающие, – **ингибиторами**. Обычно термин “катализ” относят лишь к положительному катализу.

**Катализаторы не изменяют состояние равновесия в системе, а лишь облегчают его достижение** (при положительном катализе).

На рис. 19.1 показано, что равновесная концентрация исходного вещества  $c_p$  без катализатора достигается за время  $\tau_1$ , в случае положительного катализа это время снижается до  $\tau_2$ , а при отрицательном катализе – увеличивается до  $\tau_3$ . По достижении определенного времени кривые 1–3 сходятся к одной равновесной концентрации, т. е. присутствие катализатора не изменяет константу равновесия химической реакции, а катализатор не влияет на состояние равновесия исходных веществ и продуктов реакции.

Изменение энергии Гиббса для некаталитической и каталитической реакций будет одним и тем же. Если изменение происходит в стандартных условиях, см. уравнение (6.40), то оно равно

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p,$$

где  $K_p$  – константа равновесия, не зависящая от присутствия катализатора;  $\Delta G^\circ$  эквивалентно стандартному химическому средству, см. разд. 6.5.

Таким образом, в результате катализа ускоряется (или замедляется) процесс достижения равновесных концентраций исходных веществ и продуктов реакции, но не обеспечивается получение сверхравновесных концентраций продуктов реакции.

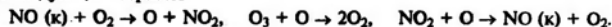
Катализатор может одновременно ускорять как прямую, так и обратную реакции, но при этом константа равновесия [см.

формулу (18.4)] остается постоянной. Иначе говоря, катализатор не может изменить равновесие термодинамически невыгодных обратимых реакций, у которых равновесие сдвинуто в сторону исходных веществ.

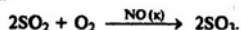
Катализ может быть *гомогенным* и *гетерогенным*. В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе – жидкой или газовой.

Примером гомогенного катализа может служить ускорение гидролиза углеводов в водном растворе в присутствии кислот, а в газовой среде – окисление CO до CO<sub>2</sub> в присутствии паров воды.

По механизму гомогенного катализа происходят химические превращения в верхних слоях атмосферы, которые приводят к разложению озона; катализатором разложения является оксид азота(II), содержащийся, в частности, в выхлопных газах реактивных сверхзвуковых самолетов. Каталитическая реакция идет следующим образом:



Действие катализатора NO (к) сводится к образованию промежуточного продукта NO<sub>2</sub>, который вновь дает NO, при этом катализатор фактически остается неизменным. Оксид азота(II) является катализатором гомогенной реакции окисления диоксида серы:



Эта реакция двухстадийна и идет через образование промежуточного соединения следующим образом:

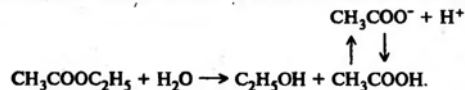


При *гетерогенном катализе* реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах, а химическая реакция протекает на границе раздела фаз. Наиболее распространен гетерогенный катализ с твердым катализатором, когда реагирующие вещества находятся в газовой или жидкой фазе. Реакция осуществляется на поверхности твердого катализатора: например, окисление аммиака на поверхности платины.

Возможен и *гетерогенно-гомогенный катализ*, когда реакция начинается на поверхности твердого тела катализатора, а продолжается в объеме реакционной среды.

Каталитические реакции, ускорение которых достигается за счет конечных или промежуточных продуктов самой реакции, называют *автокаталитическими*.

Например, ускорение гомофазной автокаталитической реакции омыления эфира происходит в результате действия иона H<sup>+</sup>, образующегося в процессе реакции



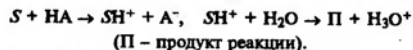
\* Одной из причин разрушения озонового слоя, как считают, являются фреоны, используемые в качестве источника давления в аэрозольных баллончиках, а также хладагенты холодильных установок.

В зависимости от механизма каталитического процесса различают кислотно-основной, окислительно-восстановительный, ферментативный, стереоселективный и некоторые другие виды катализа.

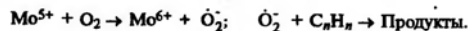
Катализаторами *кисотно-основного катализа* являются вещества, способные передавать или принимать протон (H<sup>+</sup>) или имеющие акцептор электронной пары, например атом Al.

Типичными кислотно-основными катализаторами служат протонные кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, HF), а также фосфаты, сульфаты, алумосиликаты. По механизму кислотно-основного катализа осуществляются крекинг, процессы гидратации и дегидратации, гидролиз, некоторые реакции полимеризации и изомеризации.

Схематически катализ в результате переноса протона от кислоты HA к субстрату S можно представить следующим образом:



Ускорение реакций, в которых изменяется степень окисления атомов, входящих в молекулы реагирующих веществ, относится к *окислительно-восстановительному катализу*. В качестве катализаторов применяют переходные металлы и их соединения (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MoS<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, WS<sub>2</sub>) и другие вещества, способные отдавать или принимать электроны. Их высокая каталитическая активность обусловлена различием атомов переходных металлов, способных принимать различные степени окисления, при этом переход электронов от реагента к катализатору осуществляется легче, чем от восстановителя к окислителю. Например, при переходе одного электрона от активного молибденового центра катализатора образуется ион-радикал  $\dot{\text{O}}_2^-$ , который и определяет каталитическое окисление:



К окислительно-восстановительным каталитическим реакциям относятся реакции окисления, восстановления, гидрирования и дегидрирования и разложения некоторых кислородсодержащих соединений.

В *ферментативном катализе* (подробнее см. разд. 19.4), имеющем большое значение в пищевой промышленности, используются биологические катализаторы – *ферменты*.

Значительную часть применяемых в промышленности катализаторов подбирали эмпирически. В связи с этим сформулированы требования, которым должен отвечать катализатор: он должен обладать каталитической активностью, быть специфичным, селективным, а также механически прочным, термостойким и способным к регенерации.

*Каталитическая активность*, или просто активность, характеризует способность катализатора ускорять химическую реакцию. Количественно каталитическую активность определяют на основании кинетических экспериментов и представлений, которые будут рассмотрены в следующем разделе.



В некоторых случаях каталитическую активность можно прогнозировать теоретически. Так, установлена корреляция между активностью катализатора и числом  $\pi$ -электронов на орбитали катиона у простых оксидов, параметрами кристаллической решетки, электрической проводимостью, зарядом и радиусом иона, энергией химической связи, кислотностью и другими свойствами. Основой этих корреляций может служить положение элементов, образующих катализатор, в Периодической таблице.

Каталитическая активность смеси катализаторов, как правило, не аддитивна и зачастую может значительно превосходить активность отдельно взятых катализаторов.

Увеличение каталитической активности наблюдается при добавлении к катализатору некоторых веществ, влияющих на структуру поверхности катализатора и тем самым способствующих ускорению каталитической реакции. Подобные добавки называют *промоторами*. Скорость каталитической реакции окисления  $\text{SO}_2$ , например, увеличивается в сотни раз, когда к катализатору  $\text{V}_2\text{O}_5$  добавляют небольшое количество промотора – сульфатов щелочных металлов. Такой катализатор называют *смешанным*, или *промоторованным*. Смешанные катализаторы широко применяют на практике.

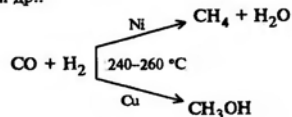
Вещества, которые при добавлении к катализатору снижают его активность или полностью исключают каталитическое действие, называют *каталитическими ядами*.

К каталитическим ядам относятся соединения  $\text{Sb}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и некоторые другие. Металлические катализаторы отравляются соединениями кислорода ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ) и серы ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.); эти яды образуют с катализаторами более прочную химическую связь, чем реагирующие вещества.

Каждый катализатор может изменять скорость только определенных химических реакций, т. е. катализаторы специфичны и обладают избирательным действием. *Специфичность катализатора* проявляется по-разному: от способности превращать несколько классов соединений до отдельных химических веществ. Кислоты, например, являются катализаторами для многих классов химических соединений. В то же время ферменты как биологические катализаторы ускоряют лишь определенный биохимический процесс, т. е. высокоспецифичны.

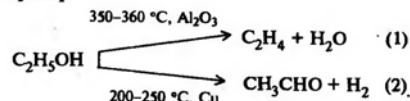
*Селективность катализатора* – способность проведения реакции по какому-либо одному пути.

Ее можно продемонстрировать на примере реакции водяного газа ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), которая в зависимости от применяемого катализатора может привести к образованию широкого набора продуктов: метана, метанола, формальдегида, уксусной кислоты и др.:



В приведенной реакции путь реакции при одной и той же температуре зависит от природы катализатора. Селективность может проявляться и за счет различной

температуры, например



Реакции дегидратации (1) и дегидрирования (2) протекают под действием различных катализаторов и при разной температуре. Следует заметить, что в отсутствие катализаторов эти реакции являются параллельными.

Количественно селективность (СК) определяется отношением скорости накопления целевого продукта к сумме скоростей превращения исходных веществ. Если в реакции  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{Q} + \text{R}$  целевым продуктом является вещество  $\text{Q}$ , то селективность катализатора равна

$$\text{СК} = v_{\text{Q}} / (v_{\text{A}} + v_{\text{B}}), \quad (19.1)$$

где  $v_{\text{Q}}$ ,  $v_{\text{A}}$  и  $v_{\text{B}}$  – скорости каталитической реакции по отношению к веществам  $\text{Q}$ ,  $\text{A}$  и  $\text{B}$ .

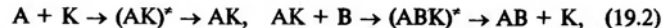
Селективность обусловлена природой (составом) катализатора, а также зависит от пористости, размеров зерен и их упаковки.

## 19.2. Механизм каталитических реакций

Увеличение скорости каталитических реакций происходит за счет снижения энергии активации, увеличения энтропии активации и осуществления цепного механизма реакции. Рассмотрим эти причины более подробно применительно к двум механизмам каталитических реакций – стадийному и слитному.

Суть каталитических реакций, идущих по *стадийному (раздельному) механизму*, заключается в замене одной каталитической реакции на несколько стадий последовательного взаимодействия исходных веществ с катализатором с возможным образованием на каждой стадии активированного комплекса.

Мономолекулярная реакция типа  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  при катализе может протекать в следующие две стадии:

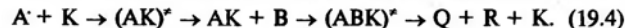


где  $\text{AK}$  – устойчивое промежуточное соединение с катализатором;  $(\text{AK})^*$ ,  $(\text{ABK})^*$  – промежуточные активированные комплексы.

Для бимолекулярной реакции типа



стадийный механизм может осуществляться по следующей схеме:



Согласно *слитному (ассоциативному, синхронному) механизму* в процессе реакции происходит одновременное взаимодействие с катализатором всех исходных веществ и образование одного



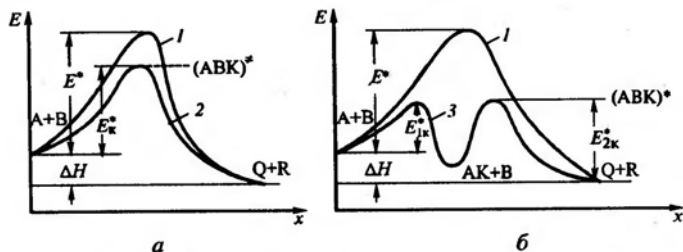
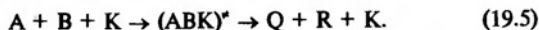


Рис. 19.2. Изменение энергии активации в зависимости от координат реакции:  
 1 – для некаталитического процесса, идущего в соответствии с уравнением (19.3); 2 – для каталитической реакции со слитным механизмом согласно уравнению (19.5) ( $\Delta H$  – тепловой эффект реакции); 3 – для каталитической реакции со стадийным механизмом по уравнению (19.4)

активированного комплекса:



Если в стадийных каталитических реакциях (19.2) и (19.4) образуется по крайней мере не меньше двух активированных комплексов, то в слитных невозможно возникновение более одного активированного комплекса.

Стадийные и слитные каталитические реакции протекают обычно в разных температурных интервалах. Стадийные процессы осуществляются, как правило, в гетерогенных условиях при температуре 600–800 К (330–430 °С). По слитному механизму идет главным образом реакция гомогенного и ферментативного катализа и при 300–400 К (30–130 °С).

Энергия активации  $E_K^*$  каталитических реакций значительно меньше энергии активации  $E^*$  той же реакции в отсутствие катализатора.

При некаталитическом разложении  $NH_3$  на  $N_2$  и  $H_2$ , например, энергия активации  $E^* = 320$  кДж/моль. В присутствии катализатора она снижается до 150 кДж/моль, т. е. более чем в два раза. Снижение энергии активации, как это следует из предыдущего изложения (см. разд. 17.1), приводит к росту доли активных частиц, эффективных столкновений молекул, а следовательно, способствует увеличению скорости и константы скорости реакции.

Изменения энергии активации в каталитических реакциях, идущих по стадийному и слитному механизмам, представлены на рис. 19.2. В случае слитного механизма (рис. 19.2, а) как некаталитическая, так и каталитическая реакции (кривые 1 и 2) идут с преодолением одного потенциального барьера, но с существенным снижением энергии активации для каталитической реакции ( $E_K^* \ll E^*$ ). В случае стадийного механизма

каждая стадия реакции (рис. 19.2, б) имеет свою энергию активации  $E_{1K}^*$  и  $E_{2K}^*$ . Энергия активации всей каталитической реакции равна

$$\Sigma E_K^* = E_{1K}^* + E_{2K}^*.$$

Если суммарная энергия активации всех стадий каталитической реакции  $\Sigma E_K^*$  меньше энергии активации некаталитической реакции  $E^*$ , т. е.  $\Sigma E_K^* < E^*$ , то увеличение скорости химической реакции происходит за счет роста доли активных молекул. Не всегда, однако, суммарная энергия активации каталитической реакции снижается по сравнению с энергией активации реакции без катализатора – возможны случаи, когда  $\Sigma E_K^* > E^*$ . В этих условиях скорость реакции увеличивается за счет энтропийного фактора.

Приведем примеры. Энергия активации некаталитической реакции разложения уксусного альдегида  $CH_3CHO(g.) \rightarrow CH_4(g.) + CO(g.)$  равна  $E^* = 190$  кДж/моль. В присутствии катализатора – паров иода – эта реакция идет в две стадии с образованием промежуточного соединения  $CH_3I$ :  $CH_3CHO + I_2 \rightarrow CH_3I + HI + CO$ ,  $CH_3I + HI \rightarrow CH_4 + I_2$ . Энергия активации этой реакции  $\Sigma E_K^*$  снижается на 54 кДж/моль и составляет 136 кДж/моль. В соответствии с уравнением (17.20) это снижение энергии активации (входит в показатель экспоненты этого уравнения) приводит к увеличению скорости и константы скорости этой реакции в  $10^5$  раз.

При стадийном механизме каталитических реакций уменьшается молекулярность составляющих ее элементарных стадий, но растет число стадий; достаточно сопоставить уравнения (19.4) и (19.5). Эти обстоятельства приводят к росту энтропии всех стадий, увеличению предэкспоненциального множителя [см. разд. 17.2 и формулы (17.16)–(17.18)], а следовательно, константы скорости и скорости химической реакции.

Увеличение скорости химической реакции может произойти и вследствие протекания реакции под действием катализатора по цепному механизму.

Так, каталитические цепные реакции, например, наблюдаются при окислении в газовой среде монооксида углерода. Роль катализатора выполняют пары воды, а цепная реакция идет с участием активных частиц  $\dot{H}$  и  $\dot{OH}$ .

При окислении углеводородов  $RH$  на поверхности гетерогенного катализатора образуются активные частицы из свободных радикалов  $HO_2$  и  $RO_2$ , которые затем переходят в газовую фазу и продолжают там цепную реакцию. Зарождение цепного механизма каталитических реакций обнаружено при полимеризации олефинов и синтезе углеводородов из  $CO_2$  и  $H_2$ . Известны и другие каталитиче-

ские реакции, идущие по цепному механизму; некоторые каталитические цепные реакции являются разветвленными (см. разд. 18.2).

Энергия активации цепной реакции с участием радикалов, например  $\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{C}}_6\text{H}_5$ , составляет 43,5 кДж/моль, реакции  $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \dot{\text{H}}$  – 41,8 кДж/моль, что значительно меньше, чем у каталитических реакций, идущих не по цепному механизму.

### 19.3. Скорость и причины каталитических реакций

Скорость гомогенных и гетерогенных каталитических реакций определяется через *каталитическую активность*  $A_K$ . Рассмотрим сначала каталитическую активность применительно к гетерогенному катализу. Если скорость каталитической реакции обозначить через  $v_K$ , а скорость той же реакции в отсутствие катализатора  $v_0$ , то для гетерогенного катализа активность равна

$$A_K = v_K - v_0(1 - \varphi), \quad (19.6)$$

где  $\varphi$  – доля объема системы, занимаемая катализатором и недоступная для реагирующих веществ.

Величина  $v_K - v_0(1 - \varphi)$  показывает, насколько увеличивается скорость гетерогенной каталитической реакции по сравнению со скоростью этой же реакции в отсутствие катализатора.

Каталитическую активность можно отнести к массе катализатора, определяя тем самым *удельную каталитическую активность*:

$$A' = A/M = v_K - v_0(1 - \varphi)/M \approx v_K/M. \quad (19.7)$$

Если каталитическую активность рассматривать в расчете на единицу объема катализатора, то получим следующее выражение:

$$A'_K = A/V_K = v_K - v_0(1 - \varphi)/V_K \approx v_K/V_K.$$

Кроме того, удельную каталитическую активность можно отнести к единице поверхности твердого катализатора  $B_K$ , т. е.

$$A''_K = \frac{A_K}{B_K} = \frac{v_K - v_0(1 - \varphi)}{B_K} \approx \frac{v_K}{B_K}. \quad (19.8)$$

Теперь остановимся на особенности каталитической активности в условиях гомогенного катализа.

При гомогенном катализе  $\varphi \rightarrow 1$ , а величина  $v_0(1 - \varphi)$  часто относительно небольшая, и ею можно пренебречь. Тогда формула (19.6) упрощается:

$$A_K = v_K. \quad (19.9)$$

Для гомогенного катализа удельная каталитическая активность определяется в расчете на число молей катализатора в единице объема жидкой или газовой

среды  $c_K$ ; тогда с учетом выражения (19.9) можно записать

$$A_K'' = A_K/c_K = v_K/c_K. \quad (19.10)$$

С учетом равенства (19.9) для определения каталитической активности гомогенного катализа можно воспользоваться упрощенными вариантами формул (19.6)–(19.8), а гетерогенного – более точным выражением этих формул с учетом коэффициента  $\varphi$ .

Таким образом, в зависимости от условий каталитических реакций, массы и агрегатного состояния катализатора и других факторов каталитическую активность определяют при помощи уравнений (19.6)–(19.10).

Несмотря на различные формы выражения каталитической активности, неизменным остается выражение относительного увеличения скорости каталитической реакции по сравнению с некаталитической.

Скорость каталитических реакций в кинетических уравнениях зависит от фазового состояния катализатора по отношению к реагирующим веществам. Для простейшего гомогенного катализа, определяемого формулами (19.2) и (19.4), скорость первой стадии каталитической реакции, идущей по стадийному механизму, равна

$$v_K = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A c_K, \quad (19.11)$$

где  $k_1$  – константа скорости первой стадии реакции;  $c_A$ ,  $c_K$  – концентрации исходного вещества и катализатора.

Уравнение (19.11) будет определять также и скорость каталитических реакций по слитному механизму, см. формулу (19.5).

Если лимитирующей будет вторая стадия реакции (19.2), т. е. распад промежуточного соединения, то кинетическое уравнение скорости реакции будет следующим:

$$v_K = -\frac{dc_A}{dt} = k_2 K_c c_A c_K, \quad (19.12)$$

где  $k_2$  – константа скорости второй стадии реакции;  $K_c$  – константа равновесия первой стадии реакции, равная в соответствии с формулой (19.2)  $c_{AK}/c_A c_K$ .

Как следует из выражений (19.11) и (19.12), в обоих случаях скорость каталитической гомогенной реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующего вещества и катализатора.

Разложение ацетальдегида, например, по реакции  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$  без катализатора происходит лишь при температуре свыше 500 °С. В присутствии

паров вода реакция идет при 400 °С. Скорость этой каталитической реакции, которая соответствует уравнению (19.4), равна

$$v = -\frac{dc_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{dt} = k_1 c_{\text{CH}_3\text{CHO}} c_{\text{K}}$$

Концентрация катализатора, в данном случае паров вода, в ходе реакции не изменяется.

Из кинетических уравнений (19.11) и (19.12) следует, что скорость каталитических реакций (по аналогии с обычными реакциями) прямо пропорциональна константе скорости.

В связи с этим отношение констант скорости данной реакции для однопипных, но различных катализаторов на основании формул (17.16) и (17.17) можно представить в виде

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(\frac{\Delta S_1^\ddagger - \Delta S_2^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{E_2^\ddagger - E_1^\ddagger}{RT}\right), \quad (19.13)$$

где  $k_1, k_2$  – константы скорости одной и той же реакции, но с разными катализаторами;  $\Delta S_1^\ddagger, \Delta S_2^\ddagger$  – соответственно энтропии активации двух реакций;  $E_1^\ddagger, E_2^\ddagger$  – энергии активации этих реакций.

Если для каталитических реакций, идущих по одному и тому же механизму на различных катализаторах, энтропия активации примерно одинакова ( $\Delta S_1^\ddagger \approx \Delta S_2^\ddagger$ ), то уравнение (19.13) упрощается:

$$k_1/k_2 = \exp\left(\frac{E_2^\ddagger - E_1^\ddagger}{RT}\right). \quad (19.14)$$

При помощи соотношений (19.13) и (19.14) можно сравнивать константы скорости, скорости реакции и соответственно каталитические активности различных катализаторов.

Причины, вызывающие каталитические реакции, многообразны и не поддаются точному учету. Этим обстоятельством можно объяснить отсутствие единой современной теории катализа.

Подчеркнем специфику гетерогенного катализа, когда реакция протекает на поверхности катализатора. Это означает, что на каталитическую активность катализатора оказывают существенное влияние величина и свойства поверхности, ее структура, химический состав поверхностного слоя и др.

Различные теории гетерогенного катализа основаны на предположении, что каталитические реакции происходят через образование поверхностных промежуточных соединений. Каталитическую реакцию можно рассматривать как совокупность чередующихся стадий образования этих соединений и их последующего разрушения с выделением продуктов реакции.

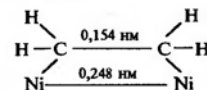
При этом в процессе образования промежуточных соединений атомы и ионы поверхности сохраняют свои связи с атомами и ионами в объеме катализатора, вследствие чего поверхностные соединения более реакционноспособны.

В связи с различными взглядами на природу образования поверхностных соединений в процессе гетерогенного катализа сосуществуют три основные теории, а именно мультиплетная, активных ансамблей и электронная.

В основе мультиплетной теории гетерогенного катализа, разработанной в 1929 г. А.А. Баладиным, лежат принципы геометрического и энергетического соответствия между поверхностью катализатора и реагирующими веществами. Мультиплетами названы отдельные участки поверхности, состоящие из нескольких атомов или ионов, расположенные в определенном порядке. Расположение мультиплетов для проявления каталитической активности должно геометрически соответствовать расположению атомов в молекулах реагирующих веществ, а расстояние между атомами в мультиплете – длине химической связи между атомами реагирующих молекул.

Мультиплеты поверхности катализатора и реагирующие молекулы образуют мультиплетный (переходный) комплекс.

Соответствие между длиной химической связи исходной молекулы и расстоянием между атомами мультиплета на поверхности покажем для реакции гидрирования этилена  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{C}_2\text{H}_6$ . Мультиплетный комплекс образуется в результате разрыва двойной связи в молекуле этилена, образования свободной валентности двух атомов углерода и присоединения их к двум атомам никеля на поверхности катализатора, а именно



Несмотря на разную длину связи наблюдается геометрическое соответствие вследствие того, что углы ординарной связи C—Ni составляют 120°.

На основании принципа геометрического соответствия можно подобрать металлический катализатор для реакции дегидрирования циклогексана  $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$ . Мультиплет для этой реакции должен быть секстетом, а катализаторами могут быть металлы с расстояниями между атомами секстета 0,25 нм. Такими параметрами обладают 11 металлов: Ni, Co, Zn, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, Re, – у которых постоянная решетка равна 0,25–0,28 нм; они и являются катализаторами этой реакции. Заметим, однако, что подобное геометрическое совпадение скорее исключение, чем правило.

По принципу энергетического соответствия энергия связи реагирующих молекул с мультиплетом на поверхности, т. е. энергия мультиплетного комплекса, должна лежать примерно посредине между энергиями исходных веществ и продуктов реакции. Энергия активации образования и распада мультиплетного комплекса должна быть оптимальной. Принцип энергетического соответствия превалирует над геометрическим и в большей степени отвечает требованиям практики.

По теории активных ансамблей каталитическая активность определяется совокупностью свободных атомов на поверхности катализатора, не входящих в кристаллическую решетку и

способных к миграции. Поверхность катализатора состоит из большого числа областей миграции, разделенных между собой геометрическими и энергетическими барьерами. Каталитическим действием обладают только активные ансамбли, состоящие из определенного числа атомов внутри области миграции.

Электронная теория гетерогенного катализа объясняет каталитическую активность металлов и полупроводников наличием электронов проводимости, которые могут принимать участие в окислительно-восстановительных превращениях на поверхности катализатора. Переход электронов из валентной зоны в зону проводимости приводит к образованию дырок. Свободная валентность в виде электронов и дырок в состоянии перемещаться по поверхности, способствуя возникновению связи между адсорбированными молекулами реагирующих веществ и катализатором.

Электронная теория катализа на полупроводниках позволила установить определенную корреляцию между каталитическим процессом и коллективными свойствами поверхности катализатора.

#### 19.4. Ферментативный катализ

Катализ под действием ферментов называют *ферментативным*. Ферменты – это биокатализаторы, продукты жизнедеятельности живых организмов. По сравнению с неорганическими катализаторами ферменты имеют более сложное строение. Различают простые и сложные ферменты. Простые, или однокомпонентные, ферменты состоят только из белковых тел. Сложные ферменты включают белковую и небелковую составляющие. Последняя резко увеличивает каталитическую активность фермента.

Ферментативный катализ по сравнению с химическим имеет ряд особенностей, к числу которых относятся высокая каталитическая активность, четкая специфичность и селективность, повышенное влияние окружающей среды.

Каталитическая активность биологических катализаторов в миллионы раз превосходит активность химических.

Так, лучший из неорганических катализаторов – платина – уступает по активности ферменту каталазе в тысячу раз в расчете на один активный центр.

Ферменты действуют в ничтожных количествах. Один грамм кристаллического пепсина, например, расщепляет 50 кг коагулированного яичного белка альбумина, а такое же количество ренина свертывает 72 тонны молока. Скорость ферментативного катализа очень высока: 1 моль фермента сахаразы способен расщепить за 1 с 1000 моль свекловичного сахара.

В отличие от химических катализаторов, ферменты обладают большей специфичностью: каждый из них способен уско-

рить только строго определенную реакцию и даже образование определенных стереоизомеров. Реже ферменты катализируют группы реакций: так, фермент пепсин способствует расщеплению белков. По сравнению с неорганическими катализаторами ферменты более чувствительны к изменению внешних условий, в частности температуры. Температурный интервал большинства растительных ферментов составляет 40–60 °С, а животных – 40–50 °С. При температуре 70–80 °С происходит необратимое разрушение ферментов вследствие денатурации белка.

Ферменты проявляют свою активность при строго определенном значении pH среды. Так, для упомянутого пепсина оптимальное значение pH составляет 1,5–2,0.

Ферментативный каталитический процесс обусловлен способностью к взаимным синхронным изменениям *структур фермента и субстрата* (субстрат – вещество, на которое воздействует фермент). Эти изменения связаны с конформацией взаимодействующих макромолекул. [Напомним, что конформациями называют энергетически неравноценные формы макромолекул (в данном случае фермента и субстрата), возникающие при повороте мономерных звеньев без разрыва химических связей.]

Ускорение ферментативной реакции происходит благодаря тому, что в системе создаются условия для автокаталитической реакции. Реакция высшего порядка сводится к мономолекулярной, что способствует преодолению потенциального барьера (рис. 17.3 и 19.2).

Специфичность взаимодействий фермента и субстрата определяется принципом ключ-замок. Подобно ключу, который отпирает определенный замок, фермент оказывает каталитическое действие на определенный субстрат.

Такая специфичность фермента вызвана различными причинами. Одна из них заключается в том, что в белковой молекуле фермента каталитические функции выполняют отдельные небольшие участки, именуемые активными центрами. *Активные центры* представляют собой ориентированные в пространстве функциональные группы в основном белковых молекул; они могут включать и небелковые составляющие. Причем структура активного центра может возникнуть в процессе сближения молекул фермента и субстрата.

К активным центрам ферментов относятся группа SH цистеина, COOH глутаминовой кислоты, фенольный гидроксил тирозина, альдегидная группа в виде альдимида, в подклассе сериновых протеаз – остатки серина-195, гистидина-57 и аспарагиновой кислоты-102.

Активные центры способны к избирательной адсорбции молекул субстрата, в результате образуется единый комплекс,

внутри которого происходит химическая реакция между ферментом и субстратом. В комплексе возникает своеобразная микрофаза, параметры которой (диэлектрическая проницаемость, полярность и др.) отличаются от параметров среды, что способствует ускорению химической реакции. Процесс завершается десорбцией продуктов реакции и регенерацией активных центров для новых каталитических актов. Большое число активных центров способствует протеканию каталитического процесса в большой массе субстрата.

Действие всех факторов обусловлено также геометрическим соответствием структур активного центра фермента и самого субстрата (ключ-замок).

Для иллюстрации необычайно высокой скорости реакций ферментативного катализа сравним действие обычного кислотного катализатора ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) на две реакции гидролиза (определялась суммарная константа скорости всей каталитической реакции).

Первая реакция – гидролиз мочевины под действием фермента уреазы.

Получены следующие результаты:

	$\text{H}_3\text{O}^+$	Уреаза
Энергия активации $E^*$ , кДж/моль	78,4	27,2
Константа скорости, л/(моль · с)	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^6$

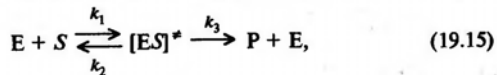
Вторая реакция – гидролиз аденозинтрифосфата под действием фермента миозина:

	$\text{H}_3\text{O}^+$	Миозин
Константа скорости, л/(моль · с)	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^6$

Как видно, наблюдается колоссальное увеличение (на 12–13 порядков) константы скорости, а следовательно, и скорости ферментативного катализа, что также обусловлено снижением энергии активации за счет фермента.

Скорость реакций, катализируемых ферментами, зависит от концентрации реагирующих веществ и условий среды.

Фермент  $E$  реагирует обратимо с субстратом  $S$  с образованием комплекса  $ES$ , который обладает более высокой реакционной способностью по сравнению с исходным субстратом и необратимо распадается с образованием продукта реакции  $P$  и исходного фермента  $E$ . Ферментативная реакция с образованием активированного комплекса идет по следующей схеме:



где  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  – константы скорости реакций.

При небольших значениях константы скорости  $k_3$  концентрация комплекса  $ES$  приближается к равновесной, тогда кон-

станту равновесия можно представить в виде

$$K_c = c_{ES}/c_E c_S, \quad (19.16)$$

где  $c_E$ ,  $c_S$  и  $c_{ES}$  – соответственно равновесные концентрации исходных веществ и комплекса в первой стадии реакции (19.15).

Константа равновесия  $K_c$  в формуле (19.16) носит название *константы Михаэлиса*.

Скорость  $v_k$  ферментативной реакции (19.15) равна убыли во времени концентрации субстрата и связана с разрушением комплекса, т. е. второй стадии реакции:

$$v_k = -\frac{dc_S}{dt} = k_3 c_{ES}. \quad (19.17)$$

Подставим значение  $c_{ES}$  из уравнения (19.16) в (19.17):

$$v_k = k_3 K_c c_E c_S. \quad (19.18)$$

В равновесных условиях фермент распределяется в реакционной среде и в активированном комплексе таким образом, что его общая концентрация  $c_E^{об}$  суммируется из концентрации фермента в двух находящихся в равновесии фазах  $c_E$ ,  $c_{ES}$ , т. е.

$$c_E^{об} = c_E + c_{ES}. \quad (19.19)$$

Разделим правую и левую части уравнения (19.19) на  $c_E$ :

$$\frac{c_E^{об}}{c_E} = 1 + \frac{c_{ES}}{c_E}. \quad (19.20)$$

В соответствии с выражением (19.16)  $c_{ES}/c_E = K_c c_S$  с учетом этого после преобразования уравнения (19.20) получим

$$\frac{c_E^{об}}{c_E} = 1 + K_c c_S \quad (19.21) \quad \text{или} \quad c_E = \frac{c_E^{об}}{K_c c_S + 1}. \quad (19.22)$$

Уравнение (19.22) есть уравнение Михаэлиса–Ментен.

Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата при различных константах равновесия представлена на рис. 19.3. Рассмотрим два крайних случая. Первый, когда константа равновесия мала и  $1/K_c \gg c_S$ , т. е. величиной  $c_S$  можно пренебречь. Т. е.  $c_E = c_E^{об}$ , тогда из уравнения (19.18) получим:

$$v_k = k_3 K_c c_S c_E^{об}. \quad (19.23)$$

В этом случае скорость реакции ферментативного катализа прямо

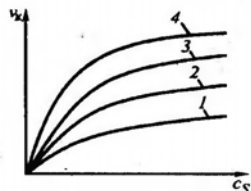


Рис. 19.3. Изменение скорости ферментативной реакции в зависимости от концентрации субстрата, когда константы равновесия реакций 1, 2, 3 и 4 относятся как  $(K_2)_1 < (K_2)_2 < (K_2)_3 < (K_2)_4$

пропорциональна концентрации фермента, что выражается кривой 1 рис. 19.3.

Во втором случае константа равновесия велика:  $c_c \cdot c_s \gg 1$  и можно пренебречь единицей. Тогда уравнение (19.22) упростится и примет вид

$$v_k = k_3 c_E^{об}. \quad (19.24)$$

Здесь скорость ферментативного катализа не зависит от концентрации субстрата и прямо пропорциональна концентрации фермента, что соответствует кривой 4 рис. 19.3.

Ферментативный катализ играет большую роль в жизнедеятельности организмов и широко используется в пищевой промышленности.

Хлебопекарные свойства муки определяются количеством и качеством клейковины и активностью входящих в ее состав ферментов – протеаз, гидролизующих белки в процессе приготовления теста. Газообразование, вызывающее подъем теста, зависит от содержания в муке сахаров и накопления их в результате гидролиза крахмала под действием амилolyтических ферментов муки. Дрожжи, добавляемые в тесто и содержащие свои ферменты, значительно ускоряют гидролиз белка и крахмала, вызывают сильное брожение с выделением углекислого газа и соответственно разрыхление теста.

При производстве помидных конфет фермент инвертаза стимулирует гидролиз сахарозы с образованием фруктозы и глюкозы. Фруктоза способствует поглощению влаги, сохраняя при этом свежесть и высокое качество продукции. (В отсутствие инвертазы масса помидных конфет становится твердой и неприятной на вкус.)

Широко применяют ферменты в виноделии и при производстве плодово-ягодных соков. При брожении винограда расщепление белка осуществляет фермент протеаза, а пектолитические ферменты гидролизуют пектин. Эти же ферментативные препараты используют для улучшения качества соков и повышения их устойчивости. При производстве спирта узловым технологическим процессом является ферментативный гидролиз крахмала с солодом, а в крахмалопаточном производстве фермент глюкомеразы превращает часть глюкозы во фруктозу, что обеспечивает необходимые качества сахарному сиропу.

## СЛОВАРЬ-УКАЗАТЕЛЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ

**Азеотропные растворы** (нераздельнокипящие) – растворы, характеризующиеся при определенной концентрации равенством состава равновесных жидкой и газовой фаз ... 178

**Активность** – концентрация, при которой реальные растворы приобретают термодинамические свойства идеальных растворов; величина, которую следует подставлять в выражение для химического потенциала реального раствора ... 86, 169

**Активные частицы** (применительно к химическим реакциям) – частицы (молекулы, атомы, радикалы, ионы), энергия которых равна или превышает энергию активации, т. е. способные вступать в химическое взаимодействие ... 266

**Активные частицы** (применительно к цепным реакциям) – атомы, обладающие неспаренными электронами, возбужденные молекулы, несольватированные ионы, радикалы – частицы с нескомпенсированной валентностью и более реакционноспособные, чем валентно-насыщенные молекулы ... 280

**Внутренняя энергия** – одна из термодинамических функций состояния, определяющая общий суммарный запас энергии системы ... 23

**Время (период) полупревращения** – время, в течение которого концентрация реагирующих веществ снижается наполовину ... 258

**Гальванический элемент** – устройство для получения электрического тока, в котором химическая энергия превращается в электрическую ... 227

**Гельмгольца энергия** (изохорно-изотермический потенциал) – термодинамическая функция состояния системы, определяющая условия самопроизвольного и равновесного процесса в изохорно-изотермических условиях ... 59

**Гиббса энергия** (изобарно-изотермический потенциал) – термодинамическая функция состояния системы, определяющая



условия самопроизвольного и равновесного процесса в изобарно-изотермических условиях ... 59

**Дипольный момент** (химической связи, двухатомных молекул) – произведение зарядов на расстояние между центрами этих зарядов; является векторной величиной; для молекул с числом атомов более двух равен векторной сумме дипольных моментов связей ... 122

**Диссоциация** – распад молекул, радикалов или ионов; на несколько частиц, имеющих меньшую массу ... 208

**Дистилляция** (перегонка) – разделение жидких смесей на компоненты, основанное на отличии состава жидкости от состава образующегося из нее пара ... 182

### **Законы**

**Бугера–Ламберта–Бера** – определение интенсивности поглощенного веществом электромагнитного излучения ... 139, 285,

**Генри** – зависимость концентрации газа в жидком растворе от парциального давления этого газа над поверхностью раствора ... 197

**Гесса** – при постоянном давлении или объеме тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути перехода ... 33

### **Гиббса–Коновалова**

**первый** – пар обогащается наиболее летучим компонентом ... 177

**второй** – наличие азеотропных нераздельнокипящих смесей и положение их точек на диаграмме состава системы ... 178

**действующих масс**: скорость простой или элементарной, стадии сложной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степени, равной стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции ... 252

**независимости движения ионов** (закон Кольрауша): при бесконечном разбавлении мольная электропроводность равна сумме ионных электропроводностей ... 218

**Кирхгофа** – зависимость тепловых эффектов химических процессов от температуры ... 44

**Оствальда** (закон разбавления) – определение константы диссоциации слабых электролитов через электропроводность ... 221

**Рауля** – относительное понижение давления пара над раствором равно мольной доле растворенного вещества ... 159

**Изобара химической реакции** – зависимость константы равновесия от температуры в изобарных условиях (при постоянстве давления) ... 92

**Изотерма химической реакции** характеризует направление химической реакции в неравновесных условиях ... 87

**Изохора химической реакции** – зависимость константы равновесия от температуры в изохорных условиях (при постоянном объеме) ... 93

**Изотонический коэффициент** – отношение общего числа частиц (ионов и молекул) растворенного вещества в растворе электролитов к числу растворенных молекул; всегда больше единицы ... 209

**Ингибиторы** – вещества, снижающие скорость химических реакций ... 291

**Ионная сила раствора** – полусумма произведения концентрации на квадрат заряда ионов ... 226

**Интенсивные параметры состояния** – параметры, не зависящие от количества вещества в системе (давление, температура и др.) ... 16

**Катализ** – изменение скорости химической реакции веществами, которые участвуют в реакции, но в конце ее остаются неизменными ... 290

**Катализаторы** – вещества, повышающие скорость химической реакции ... 291

**Квантовый выход** – отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов света ... 287

**Кинетические уравнения** химических реакций устанавливают зависимость скорости химических реакций от концентрации исходных веществ ... 253

**Коллективные (коллигативные)** свойства растворов для данного растворителя обусловлены числом частиц растворенного вещества и не зависят от его природы ... 152

**Компонент** – вещество, которое может быть выделено из системы и существовать самостоятельно ... 97

**Константа диссоциации** – константа равновесия диссоциации слабых электролитов – отношение произведения концентрации ионов как продуктов диссоциации к концентрации недиссоциированных молекул ... 221

**Константа равновесия** – в условиях равновесия при данной температуре постоянная величина, равная отношению произведения равновесных концентраций (парциальных давлений) продуктов реакции к произведению концентрации (парциальных давлений) исходных веществ, взятых в степенях,

равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении химической реакции ... 78

**Константа скорости** химической реакции – коэффициент пропорциональности в кинетических уравнениях, численно равный скорости химической реакции, когда концентрации реагирующих веществ равны единице ... 252

**Коэффициент активности** характеризует степень отклонения свойств реальных растворов от идеальных, для которых он равен единице ... 170, 225

**Криоскопия** – физико-химический метод исследования жидких растворов нелетучих веществ, основанный на измерении понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя ... 161

**Криоскопическая постоянная (или моляльная константа понижения температуры замерзания раствора)** не зависит от свойств растворенного вещества и показывает понижение температуры замерзания раствора при моляльности, равной единице ... 164

**Макросостояние системы** – состояние, определяемое большим количеством частиц с распределением по положениям и энергиям, т. е. реализуемое через множество различных микросостояний ... 52

**Межмолекулярное взаимодействие** (ван-дер-ваальсовы силы) – относительно слабые взаимодействия между молекулами, не приводящие к разрыву или образованию новых химических связей ... 134

**Механизм химических реакций** – совокупность элементарных стадий, из которых складывается процесс превращения исходных веществ в продукты реакции ... 263

**Микросостояние системы** – состояние, определяемое энергией и положением каждой частицы системы ... 52

**Молекулярность химических реакций** определяется числом частиц (молекул, атомов, радикалов, ионов), одновременно участвующих в элементарном акте химического взаимодействия ... 251

**Моляльная доля** – отношение числа молей одного компонента к суммарному числу молей всех компонентов раствора ... 155

**Моляльность** – число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя ... 155

**Молярность** – число молей растворенного вещества в одном литре раствора ... 155

**Начала термодинамики** – утверждения в виде постулатов, не противоречащие эксперименту:

*нулевое* ... 19

*первое* ... 26

*второе* ... 49

*третье* ... 71

**Неравновесная система** – система, не достигшая равновесия, термодинамические параметры которой изменяются во времени и имеют разные значения в различных точках системы ... 106

**Неравновесная термодинамика** – термодинамика неравновесных процессов:

*линейная* – термодинамика вблизи равновесия; определяет линейную связь между потоком и термодинамической силой ... 109

*нелинейная* – термодинамика вдали от равновесия; в любой неравновесной системе существуют локальные участки, находящиеся в равновесном состоянии ... 111

**Обратимые (двусторонние) химические реакции** – реакции, в которых устанавливается равновесие между прямой (получение продуктов из исходных веществ) и обратной (образование исходных веществ из продуктов) реакциями, т. е. реакции, идущие в прямом и обратном направлении ... 275

**Осмоз** – самопроизвольный процесс перехода растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану) из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный раствор ... 167

**Осмотическое давление** – разность давлений, при которой прекращается переход вещества; равна избыточному внешнему давлению, которое следует приложить к раствору, чтобы предотвратить осмос через полупроницаемую перегородку (мембрану) ... 168

**Параллельные (конкурирующие) химические реакции** – реакции, в которых исходное вещество одновременно превращается в продукты разными путями ... 278

**Параметры состояния** – физические величины, характеризующие состояние термодинамической системы в условиях термодинамического равновесия (давление, температура, объем, теплємкость и др.) ... 16

**Парциальное давление компонента** – давление, которое имел бы компонент при данной температуре, если бы он один занимал тот же объем, что и газовая смесь ... 79

**Подвижность ионов, или ионная электропроводность** – электропроводность ионов (катионов и анионов) ... 216

**Поляризация** – смещение электронов и (или) атомов в молекуле, а также ориентация молекул под действием внешнего

**Теплота сгорания** – тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом с образованием высших оксидов элементов этого соединения ... 41

**Термический анализ** – метод исследования физико-химических процессов, в том числе и фазовых переходов, и химических превращений в условиях программированного изменения температуры вещества (при охлаждении расплава или при нагревании твердого тела) ... 193

**Термодинамика** – наука, рассматривающая превращение энергии во всех ее формах в макроскопических системах ... 12

**Термодинамическая вероятность** – число микросостояний системы, при помощи которых реализуется данное макросостояние ... 51

**Термодинамическая система** – совокупность макроскопических тел, обособленных от внешней среды реальной или воображаемой границей, являющаяся предметом термодинамического рассмотрения ... 14, 279

**Термохимические уравнения** – уравнения химических реакций, в которых наряду с формулами веществ, участвующих в реакции, указывается тепловой эффект реакции ... 33

#### **Уравнение**

**Аррениуса** – зависимость константы скорости от температуры ... 264

**Больцмана** – определение энтальпии в зависимости от термодинамической вероятности ... 52

**Гиббса-Гельмгольца** – изменение хода процесса в зависимости от температуры ... 70

**Клапейрона-Клаузиуса** – определение теплового эффекта при фазовых переходах ... 103

**Фаза** – совокупность частей системы, тождественных по химическому составу и термодинамическому состоянию и находящихся в термодинамическом равновесии ... 15, 97

**Фазовый переход** – переход по крайней мере одного компонента системы из одного фазового состояния в другое при изменении параметров, характеризующих термодинамическое равновесие ... 97

**Ферменты** (энзимы) – биокатализаторы белковой природы, ускоряющие процессы в живых организмах ... 301

**Фотохимические реакции** – реакции, инициируемые действием света ... 285

**Фотохимия** – наука о химических превращениях веществ под действием света ... 285

**Фугитивность** (летучесть) – парциальное давление реального газа, при котором газ ведет себя как идеальный ... 84

**Функции состояния** – функции, изменение которых зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода из одного состояния в другое ... 22

**Характеристические функции** – функции, значений которых или значений их производных разного порядка достаточно для выражения в явной форме всех термодинамических свойств системы. Это – внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса и энергия Гельмгольца ... 64, 69

**Химическая кинетика** – учение о скорости и механизме химических процессов (химических реакций) ... 247

**Химическая переменная** – отношение изменения числа молей компонента в химической реакции к стехиометрическому коэффициенту, которое одинаково для всех компонентов и характеризует полноту реакции; изменяется от нуля до единицы ... 88

**Химическая термодинамика** – термодинамика в приложении к химическим и физико-химическим процессам ... 12

**Химический потенциал** – частная производная одной из характеристических функций, чаще всего энергии Гиббса, по изменению числа молей одного компонента при неизменном числе молей остальных компонентов и неизменности соответствующих параметров состояния ... 74, 85

**Химическое сродство** – функция состояния, характеризующая способность веществ вступать в химическое взаимодействие в макроскопической системе; показывает отклонение системы от состояния равновесия; для стандартного состояния определяет константу равновесия ... 89

**Цепные реакции** характеризуются возникновением в каждом элементарном акте активной частицы, что вызывает цепь превращения исходных веществ в продукты реакции ... 280

**Число переноса** – отношение абсолютной скорости движения катиона или аниона к сумме абсолютных скоростей катиона и аниона ... 219

**Число степеней свободы** равновесной термодинамической системы – это число параметров (например, температура, давление, концентрация для многокомпонентных систем), которые можно произвольно изменять, не изменяя при этом числа и вида фаз ... 99

**Эбулиоскопия** – физико-химический метод исследования жидких растворов нелетучих веществ, основанный на измерении

**Московская государственная  
технологическая академия**

образована в 1953 году и за время своего существования подготовила 82 тыс. специалистов, работающих в России, странах СНГ и государствах дальнего зарубежья.

Пролицензирована (№ 24Г-0739 от 18.11.99 г.), прошла государственную аттестацию и аккредитацию (№ 25-0604 от 26.07.99 г.).

В академии, ее 18 филиалах и 48 представительствах в 34 регионах России по дневной (д), вечерней (в) и заочной (з) формам обучения ведется подготовка высококвалифицированных специалистов (полный и сокращенный срок обучения) по следующим 28 специальностям:

- Технология продуктов общественного питания (д, в, з)
- Товароведение и экспертиза товаров (з)
- Технология хлеба, кондитерских и макаронных изделий (з)
- Технология бродильных производств и виноделия (д, з)
- Технология консервов и пишеконцентратов (з)
- Технология хранения и переработки зерна (з)
- Технология рыбы и рыбных продуктов (з)
- Технология сахаристых продуктов (з)
- Технология жиров, эфирных масел, парфюмерно-косметической продукции (з)
- Водные биоресурсы и аквакультура (з)
- Биоэкология (з)
- Дизайн (д)
- Юриспруденция (д, в, з)
- Психология (д, з)
- Мировая экономика (з)
- Педагогика (д)
- Антикризисное управление (з)
- Экономика и управление на предприятии (в, з)
- Бухгалтерский учет, анализ и аудит (д, в, з)
- Финансы и кредит (д, в, з)
- Менеджмент организации (д, з)
- Коммерция (торговое дело) (з)
- Автоматизированные системы обработки информации и управления (з)
- Автоматизация технологических процессов и производств (з)
- Техника и физика низких температур (з)
- Машины и аппараты пищевых производств (з)
- Пищевая инженерия малых предприятий (з)

Имеются подготовительные курсы.

Государственный диплом академии о высшем образовании дает право на ведение профессиональной деятельности не только в России, но и за рубежом. Во время обучения по дневной форме дается отсрочка от призыва в вооруженные силы.

В академии обучается 28 тыс. студентов.

В числе преподавателей академии 88 профессоров и докторов наук, 179 доцентов и кандидатов наук.

Адрес академии: Россия, 109004, Москва, ул. Земляной вал, д.73

Контактные телефоны: (095)915-52-10, 915-79-09, 915-23-24.

Учебное издание

Зимон Анатолий Давыдович

**Физическая химия**

Учебник для высших учебных заведений

Компьютерная верстка Блинникова О.А.  
Оформление обложки Голубкова О.О.  
Корректор Миненкова Н.В.

Лицензия ИД № 03740 от 12.01.2001.

Сдано в набор 08.08.2002. Подписано в печать 05.11.2002.  
Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Печать офсетная.  
20 печ. л. Тираж 4000 экз. Заказ № 2808.

Издательство «Агар»,  
103045, Москва, Костянский пер., д. 6  
Тел./факс: (095) 956-76-15, 232-29-90.

Отпечатано в Государственном ордена Октябрьской Революции,  
ордена Трудового Красного Знамени Московском предприятии  
«Первая Образцовая типография»

115054, Москва, Валовая, 28.