

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

И. М. Борисов



E.LANBOOK.COM

И. М. БОРИСОВ

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

УЧЕБНИК



ЛАНЬ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР

2023

УДК 544
ББК 24.5я73

Б 82 **Борисов И. М.** Введение в физическую химию : учебник для вузов / И. М. Борисов. — Санкт-Петербург : Лань, 2023. — 216 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-507-46841-6

Учебник написан для студентов вузов химических и химико-технологических направлений, впервые приступающих к изучению физической химии. Здесь изложены основные понятия, определения и законы равновесной термодинамики, химической кинетики и электрохимии.

УДК 544
ББК 24.5я73

Рецензенты:

Ю. С. ЗИМИН — доктор химических наук, профессор кафедры физической химии и химической экологии Уфимского университета науки и технологий;

Н. И. КОЛЬЦОВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии и высокомолекулярных соединений Чувашского государственного университета им. И. Н. Ульянова.

Обложка

П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2023
© И. М. Борисов, 2023
© Издательство «Лань», художественное оформление, 2023

ПРЕДИСЛОВИЕ

В учебнике изложены элементарные базовые знания по химической термодинамике, химической кинетике и теоретической электрохимии для студентов химико-технологических специальностей. Даны основные понятия, определения и законы равновесной термодинамики на основе метода термодинамических функций Гиббса, термохимии, теории растворов, фазового и химического равновесия. В разделе, посвященном химической кинетике, показан понятийный аппарат и описание кинетических закономерностей простых необратимых реакций, обратимых, параллельных и последовательных реакций. В качестве примеров сложных многостадийных процессов описаны элементарные основы радикально-цепных и каталитических реакций. Раздел электрохимии содержит теорию растворов электролитов и теоретические основы электродных реакций в гальваническом элементе. В каждой главе даны вопросы для самоконтроля и изложены требования к профессиональным компетенциям студента. Дидактический материал пособия построен таким образом, чтобы студент смог самостоятельно подготовиться к изучению изданных ранее учебников.

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ ОСНОВЫ РАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

ГЛАВА 1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ЕЁ ОПИСАНИЕ

1.1. О взаимосвязи химических и физических явлений

Любые химические превращения связаны с изменениями энергетического состояния реакционной смеси и поэтому сопровождаются физическими явлениями. Известно, что химическим реакциям сопутствует физический процесс поглощения (эндотермические реакции) или выделения (экзотермические реакции) энергии в виде теплоты. При прокаливании известняка $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} = \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{газ})}$ в автоклаве, имеющем постоянный объем, будет возрастать давление. Если эту же реакцию проводить в реакторе, в котором возможно изменение объема, но постоянным сохраняется давление, то будет совершаться работа расширения за счет потраченной энергии в виде теплоты. Аналогично при сжигании углеводородного топлива в двигателях внутреннего сгорания энергия химической реакции превращается в механическую работу.

Разные химические реакции имеют разные тепловые эффекты. При изучении химических реакций важно знать не только структуру химических соединений, но и агрегатное состояние участников реакции, а также температуру процесса. Если сжигать водород в атмосфере кислорода при комнатной температуре, то сначала образуются пары воды, которые затем конденсируются, т. е. в ходе химической реакции происходит также и фазовый переход.

Из рассмотрения этих простых примеров следует, что для описания химических реакций необходимо знать не только природу исходных и конечных продуктов, но и физические величины, причастные к осуществлению реакции, такие как теплота Q , работа W , температура T , давление P , объем V . В дальнейшем будет показано, что для характеристики химических реакций используют также и другие физические величины: внутреннюю энергию U , энтальпию H , энтропию S , энергию Гиббса G , энергию Гельмгольца F , химический потенциал μ и т. д.

Рассмотрение «физических условий» химической реакции позволяет предсказать протекание реакции. Например, при синтезе аммиака $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ не достигается 100%-ный выход целевого продукта из-за установления химического равновесия. При изменении в реакторе температуры, давления или концентрации какого-либо продукта реакции, наступает новое равновесное состояние с другим выходом аммиака. Таким образом, из одних и тех же исходных веществ в зависимости от P и T можно получить разный выход конечного продукта.

Химические реакции протекают в газовой, жидкой, твердой фазах или на границе раздела фаз. Отсюда вытекает необходимость изучения влияния среды (например, в растворах) на химический процесс, а также зависимость агрегатного состояния химических реагентов от условий проведения процесса (P , T и т. п.).

Химическим реакциям сопутствуют также такие физические процессы, как адсорбция, сольватация, различные фазовые превращения, появление электрического тока и т. д.

Следовательно, описание любой химической реакции будет неполным без указания «физических условий» ее проведения. Изучение взаимосвязи химических и физических явлений является основной задачей **химической термодинамики** — одного из основных разделов физической химии. О неразрывной связи химических и физических явлений первым высказался еще в XVIII веке М. В. Ломоносов: «Физическая химия есть наука, дающая объяснение на основании физических начал и опытов тому, что происходит при смешении тел вследствие химических операций».

Законы, описывающие протекание химических реакций, можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся законы, характеризующие свойства отдельных химических элементов или индивидуальных веществ. Так, в курсе неорганической химии подробно изучаются свойства химических элементов, представленных в периодической системе Д. И. Менделеева. Органические соединения делят обычно на классы (углеводороды, спирты, кислоты и другие) и изучают их свойства. Ко второй группе относятся законы, которые характеризуют протекание любой химической реакции, независимо от природы реагирующих веществ: присоединения, разложения, замещения, окисления, восстановления, каталитических, радикальных, ионных и т. п. Эти общие законы изучает физическая химия, и в частности химическая термодинамика.

1.2. Предмет химической термодинамики

Химическая термодинамика — это макроскопическая теория, описывающая взаимосвязь химических явлений с физическими условиями проведения процесса.

Химическая термодинамика изучает свойства, присущие макроскопической системе, состоящей из большого числа частиц. В химической термодинамике свойства рассматриваются как результат взаимодействия совокупности огромного числа молекул, атомов, ионов. Например, в реакции горения водорода $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ нас будут интересовать не две молекулы водорода и одна молекула кислорода, а, допустим, 2 моль ($2 \times 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул) H_2 и 1 моль ($6,02 \cdot 10^{23}$ молекул) O_2 .

Химическая термодинамика изучает:

- зависимость свойств макроскопической системы от количества отдельных веществ, P , T , V и других физических параметров — характеристик системы;
- энергетические изменения, происходящие в системе;
- математические уравнения и формулы, объясняющие закономерности протекания химической реакции и сопутствующие физические процессы или свойства отдельных веществ и их смесей;
- физический смысл величин, входящих в математические уравнения и формулы, которые описывают физико-химические процессы.

Основные разделы химической термодинамики:

- *феноменологическая термодинамика* равновесных термодинамических систем (равновесная термодинамика) и ее приложения в термохимии, в теории

растворов, для описания химического, фазового, гетерогенного равновесия и адсорбции;

- *статистическая термодинамика* позволяет получить свойства макроскопической системы, исходя из свойств входящих в эту систему отдельных частиц;

- *неравновесная термодинамика* близких к равновесию систем, в которых термодинамические процессы протекают в условиях потока энергии или материальных тел, а в качестве термодинамического параметра используется и время.

Химическая термодинамика изучает не только химические реакции и свойства химических систем с разным числом компонентов, но и многие прикладные задачи, в том числе в области нефтехимии и биотехнологии. При разработке технологических процессов приходится определять тепловые эффекты протекающих процессов. Эффективность фракционной перегонки нефти зависит от условий фазового равновесия жидкой фазы с образующимся паром. Процесс экстракции связан с распределением экстрагируемого вещества между двумя несмешивающимися жидкостями, что также является прикладной задачей химической термодинамики.

1.3. Определение термодинамической системы. Классификация термодинамических систем

Химическая термодинамика применяет положения и законы общей термодинамики для изучения химических явлений. Химическая реакция заключается в разрыве отдельных связей в исходных реагентах (энергия тратится) и образовании новых связей в конечных продуктах (энергия выделяется) и поэтому сопровождается выделением или поглощением энергии в виде теплоты, света, работы расширения образовавшихся газов, а также изменением количества (числа молей) реагирующих веществ. Возможны при этом и различные фазовые превращения. Следовательно, для описания химических процессов с термодинамической точки зрения необходимо:

- установить взаимосвязь химических и физических явлений на количественном уровне в виде математических формул и уравнений. Крайне важен обоснованный выбор соответствующих параметров (T , P , V и т. п.), от которых зависит выход продуктов реакции, состояние химического равновесия, агрегатное состояние участников реакции;

- правильно выбрать такой метод описания исследуемой системы, чтобы полученные математические уравнения и формулы наиболее адекватно и корректно объясняли наблюдаемые процессы и явления.

Термодинамический метод является важным средством проверки закономерностей химической реакции. Все закономерности, выявленные химическими или другими методами, должны быть в согласии с термодинамическими законами.

Основными объектами исследования в химической термодинамике являются термодинамическая система и окружающая среда.

Термодинамической системой называется отдельное тело или группа взаимодействующих тел и обособленных от других веществ реальной или воображаемой поверхностью раздела.

Чаще всего под термодинамической системой понимают такой объект, который нас интересует и мы его исследуем. Он может иметь реальные границы или мысленно обособленные. Остальная часть пространства образует (внешнюю) *окружающую среду*. Некоторые примеры термодинамической системы:

- любые химические реакции;
- раствор соли, находящийся в равновесии с парами растворителя;
- гальванический элемент, вырабатывающий электрический ток;
- промышленный реактор или лабораторная установка.

Термодинамическая система является макроскопической и представляет собой совокупность большого числа частиц.

По типу взаимодействия термодинамической системы с окружающей средой различают:

- *открытые системы* — возможен обмен массой, теплообмен, изменение объема;
- *закрытые системы* — нет обмена массой, но возможен теплообмен, изменение объема, электрического заряда и т. п.;
- *изолированные системы* — нет обмена массой, теплотой и нет изменения объема;
- *адиабатически изолированные* — закрытые системы без теплообмена.

Массообмен и теплообмен возможны как внутри термодинамической системы, так и между системой и окружающей средой. Например, при протекании химической реакции количество исходных веществ уменьшается, а количество конечных продуктов возрастает. Если для проведения химической реакции приходится нагревать реакционную смесь, то в этом случае термодинамическая система (химическая реакция) получает теплоту из окружающей среды. Система может быть простой или сложной (стеклянный реактор в термостате или промышленная ректификационная установка для получения бензина). Системы бывают *гомогенные* (однородна и характеризуется равенством термодинамических параметров во всех частях системы) и *гетерогенные* (когда система имеет поверхность раздела фаз).

1.4. Термодинамические параметры

Любая термодинамическая система характеризуется определенными свойствами. Для описания свойств системы используют специальные *термодинамические переменные* или *термодинамические параметры* (от греч. *параметрон* — соразмеряющий, отмеривающий). Это физические величины, с помощью которых описывают явления, связанные с взаимными превращениями теплоты и работы. Все они являются макроскопическими величинами и выражают свойства больших групп молекул.

Свойства (параметры) системы называют *термодинамическими*, если они относятся к системе в целом или к ее отдельным макроскопическим частям в условиях равновесного состояния. Термодинамическими не являются свойства,

связанные с потоком энергии или вещества, например диффузия, теплопроводность, вязкость и другие, в размерность которых входит время (например, скорость химического процесса).

Экспериментально определяют *измеряемые* термодинамические параметры: давление P , объем V , температура T , количество вещества (в молях) n_i , заряд e , электрический потенциал ϕ . *Неизмеряемые* (вычисляемые) параметры (внутренняя энергия U , энтропия S , химический потенциал μ , энтальпия H , энергия Гиббса G , энергия Гельмгольца F и другие) рассчитывают на основе формул, связывающих эти величины с измеряемыми параметрами.

Параметры относят к *экстенсивным*, если их численное значение для системы постоянного химического состава пропорционально массе системы (V , e , U , S и т. д.). Экстенсивные величины, деленные на объем системы, называются плотностями. Экстенсивные величины, деленные на количество вещества (в молях), называются мольными свойствами или величинами. Экстенсивные величины, деленные на массу, называются удельными свойствами или величинами. Параметры относят к *интенсивным*, если их численные значения не зависят от массы системы. Примерами интенсивных параметров являются P , T , ϕ , а также удельные (в расчете на единицу количества вещества) экстенсивные величины.

Параметры разделяют также на *внутренние*, описывающие свойства выделенной системы, и *внешние*, относящиеся к окружающей среде. Объем можно относить и к внутренним, и к внешним параметрам, а интенсивные параметры можно задавать отдельно для системы и отдельно для окружающей среды.

Среди термодинамических параметров выделяют группу *обобщенных сил* и *обобщенных координат*. К обобщенным силам (P_k) относятся давление P (или механическая сила), электрический потенциал ϕ , химический потенциал μ_i , поверхностное двумерное давление σ и т. п. При равновесии эти величины равны для составляющих частей термодинамической системы независимо от размера самой системы. К обобщенным координатам (X_k) относятся: геометрическая координата l (длина, путь), объем V , заряд e , масса какого-либо i -го компонента m_i . Все они изменяются под действием отвечающих им обобщенных сил. При этом совершается *обобщенная работа*, которая в общем виде вычисляется по формуле

$$\delta W = P_k dX_k.$$

Так, механическая работа рассчитывается по формуле $\delta W_{\text{мех}} = PdV$, химическая $\delta W_{\text{хим}} = \sum \mu_i dn_i$, электрическая $\delta W_{\text{эл}} = \phi de$. Каждой обобщенной силе соответствует своя строго определенная обобщенная координата, например P и V . Не бывает такой пары P и l . Все обобщенные силы — интенсивные термодинамические параметры, хотя не все интенсивные параметры обладают свойствами обобщенных сил. Удельный объем и удельная теплоемкость являются интенсивными величинами, но не обладают свойствами обобщенных сил. Обобщенные координаты — это, как правило, экстенсивные величины.

Свойства системы связаны между собой строго определенным образом. Опытом установлено, что для однозначной характеристики какой-либо системы в выбранных условиях необходимо задать лишь некоторое число определенных

термодинамических параметров. Те параметры, которые выбирают для описания состояния системы, называются *независимыми*. Остальные величины рассматриваются как *функции независимых параметров*. Независимыми параметрами чаще всего выбирают величины, легко измеряемые экспериментально, например температуру, давление, объем, концентрацию.

Температура — важнейший термодинамический параметр. Она характеризует тепловое состояние данного тела или системы и определяется средней кинетической энергией движения атомов или молекул. В химической термодинамике используется абсолютная термодинамическая температура (T К), измеряемая по шкале Кельвина. Тройная точка замерзания воды при давлении атмосферного воздуха 1 атм соответствует 273,16 К (точно) или 0°C. Является характеристикой макроскопических систем.

Давление — зависит лишь от внутренних свойств системы, характеризует взаимодействие системы с внешней средой и определяется силой, действующей на единицу площади поверхности по нормали к ней. Если система находится в равновесии, то давление одинаково во всех ее частях и равно внешнему давлению. Единица измерения — паскаль Па (н/м^2). Физическая атмосфера 1 атм = 101325 Па = 1,01325 бар = 760 мм ртутного столба. Техническая атмосфера 1 ат = 98066,5 Па = 0,980665 бар. Является параметром макроскопических систем.

Объем — характеризует часть пространства, занимаемую термодинамической системой. Параметр состояния макроскопической системы. Единица измерения — м^3 .

1.5. Уравнение состояния термодинамической системы

Под *состоянием системы* понимается совокупность физических и химических свойств, характеризующих эту систему **в данный момент времени**. В химической термодинамике широко используются понятия *исходное*, *промежуточное* и *конечное* состояния (например, химической реакции).

Термодинамические системы сопоставляют между собой в условиях, которые называются стандартными. *Стандартное состояние* — это состояние термодинамической системы при внешнем давлении 1 атм и *любой* постоянной температуре.

Чаще всего для газов $P = 1$ атм и $T = 298,16$ К. Под стандартным состоянием жидкости или твердого вещества принимают наиболее устойчивое физическое состояние при стандартных условиях.

Термодинамические параметры характеризуют *данное состояние системы* (в данный момент времени) и ничего не говорят о предыдущем состоянии. Для вывода закономерностей химической термодинамики нужно знать начальное и конечное состояние системы, а также внешние условия (давление, температуру, концентрацию и т. п.), при которых протекает процесс.

Состояние термодинамической системы называется *равновесным*, если отсутствует перенос вещества или энергии через систему при постоянных

внешних условиях. Равновесное состояние характеризуется неизменностью параметров и отсутствием в системе потока частиц (молекул, ионов и т. п.) в определенном направлении. Иными словами, *равновесное состояние* — это состояние термодинамической системы, когда сохраняются постоянными термодинамические параметры при неизменности внешних условий. *Метастабильное равновесное состояние* — это состояние, при котором бесконечно малые воздействия вызывают бесконечно малые изменения состояния системы, а некоторые малые конечные воздействия — конечные изменения системы, не исчезающие при устранении этих воздействий. Так, насыщенный раствор или переохлажденная жидкость могут сохраниться при небольших изменениях температуры (очень чистую дистиллированную воду можно переохладить более чем на 10 градусов, и она не будет превращаться в лед даже при минусовой температуре по шкале Цельсия). Если в переохлажденной жидкости появятся зародыши новой фазы, то произойдет необратимое изменение в виде кристаллизации. Подобное равновесие может быть нарушено воздействием бесконечно малых внешних сил, по устранении которых система самопроизвольно не возвращается в исходное состояние.

Состояние системы, при котором значения параметров во всех частях остаются неизменными во времени благодаря внешнему воздействию и поддержанию в системе непрерывного потока вещества, энергии, импульса, заряда и т. п., называют *стационарным*.

Математическое уравнение, связывающее термодинамические параметры системы в состоянии равновесия, называется уравнением состояния. Чаще всего используют *термическое уравнение состояния* $f(P, V, T) = 0$. Это уравнение должно быть общим для всей термодинамической системы. К примеру, для идеального газа в качестве уравнения состояния используют уравнение Клапейрона — Менделеева $PV = nRT$. Это простое уравнение можно применять к любому газу или смеси газов, обладающих свойствами идеального газа (см. ниже).

Уравнение состояния описывает не только состояние термодинамической системы в данный момент, но и позволяет предсказать изменения, которые могут произойти в системе при внешних воздействиях. Так как уравнения состояния являются математическими уравнениями, с ними можно проводить математические операции (преобразования). Например, если термическое уравнение состояния продифференцировать по температуре, получится новое уравнение, которое будет показывать возможные изменения в термодинамической системе при изменении температуры.

Очень часто рассматривается *термическое равновесие (принцип термического равновесия)*. Принято считать, что системы находятся в термическом равновесии, если между ними в отсутствие теплоизоляции не происходит теплообмен. При соприкосновении тел, нагретых в разной степени, с течением времени устанавливается одинаковая температура. Это один из четырех постулатов термодинамики, установленный с появлением термометра в середине XVIII века шотландским ученым Джозефом Блэком и получивший название закона термического равновесия (*нулевое начало термодинамики*).

В современной термодинамике этот постулат формулируется следующим образом (Р. Фаулер, 1931): *если система 1 находится в состоянии термического равновесия по отдельности с системами 2 и 3, то эти две последние системы находятся в состоянии термического равновесия между собой.*

1.6. Термодинамические процессы

Термодинамическим процессом называется всякое изменение в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров.

Например, если нагретое тело отдает теплоту в окружающую среду, то происходит термодинамический процесс охлаждения, который проявляется экспериментально в виде изменения температуры тела. Если изменение параметра зависит только от начального и конечного состояния термодинамической системы и не зависит от пути процесса (способа проведения), то такой параметр называется *функцией состояния* (U, H, S, G, F, μ). Изменения функции состояния математически описываются полным дифференциалом.

Процесс называется *квазистатическим* или *равновесным*, если он проходит через непрерывную последовательность состояний равновесия. Любое другое изменение состояния будет *нестатическим*, или *неравновесным*. Допустим, система $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ находится в равновесном состоянии. При нагревании начинается термодинамический процесс (химические реакции), который завершается новым конечным равновесным состоянием. Повторное нагревание этой реакционной смеси приводит к другому равновесию. Таким образом, система из исходного состояния переходит в конечное состояние через промежуточные равновесные состояния.

Термодинамические процессы могут быть обратимыми и необратимыми. *Обратимым* является равновесный процесс, если при проведении его в обратном направлении система приходит в исходное начальное состояние и во внешней среде не происходят никакие изменения. Те процессы, которые не удовлетворяют этому условию, называются *необратимыми*.

Круговым процессом, или *циклом*, называется процесс, при котором термодинамическая система, выйдя из некоторого начального состояния и, претерпев ряд изменений, возвращается в то же исходное состояние; в этом процессе изменение любого параметра состояния равно нулю.

В зависимости от условий протекания различают процессы: изобарный ($P = \text{const}$), изотермический ($T = \text{const}$), изохорный ($V = \text{const}$), адиабатический ($\Delta Q = 0$, нет теплообмена с окружающей средой), изобарно-изотермический ($P = \text{const}, T = \text{const}$), изохорно-изотермический ($V = \text{const}, T = \text{const}$) и другие.

Реальные процессы протекают в определенном направлении и, как правило, без изменения условий нельзя изменить направление процесса на обратное. Многие реальные процессы являются неравновесными. Неравновесные процессы (непосредственный переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, превращение работы в теплоту при трении, смешение двух газов и т. п.)

протекают с конечной скоростью; при этом система, являющаяся неравновесной, изменяясь, приближается к равновесному состоянию. Из менее выгодного состояния система переходит в более выгодное. С наступлением равновесия (выравниваются температуры тел, два газа дают однородную смесь и т. д.) процесс заканчивается. Неравновесные процессы без воздействия внешней среды протекают в направлении достижения равновесия. Обратные по направлению процессы (переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому, разделение компонентов газовой смеси) будут удалять систему от состояния равновесия. Поэтому без внешнего воздействия такие процессы не могут пойти. Перечисленные выше процессы и им подобные, протекающие «сами собой» и приближающие систему к равновесию, являются *самопроизвольными (положительными)*. Процессы, не способные протекать без воздействия извне и удаляющие систему от равновесия, называются *несамопроизвольными (отрицательными)*. В изолированной системе, где исключены внешние воздействия, могут протекать только самопроизвольные процессы.

В результате протекания термодинамического процесса, как правило, в термодинамической системе (например, экзотермические или эндотермические реакции) изменяется запас энергии. *Энергия E* — основная физическая величина химической термодинамики. По определению Планка, энергия есть *измеренная в единицах механической работы величина всех действий (механический эквивалент), которые материальная система производит в своем внешнем окружении, когда она любым образом переходит из некоторого определенного состояния в произвольно фиксированное нулевое или стандартное состояние, имеет однозначное значение, и, является, следовательно, независимой от способа перехода*. Иными словами, энергией называется мера взаимодействия и движения материальных систем.

Математический аппарат химической термодинамики основан на различных формах *закона сохранения энергии*. Однако важнейшая особенность макроскопических систем, которые рассматриваются в термодинамике, состоит в том, что невозможно никакими физическими методами непосредственно измерить абсолютное значение их энергии. Различные физические методы позволяют определить *только изменение энергии* отдельных частиц системы — атомов, молекул, ионов. *Изменение энергии макроскопической системы определяют в виде теплоты или работы*.

Размерность энергии — джоуль (Дж). Раньше измеряли в калориях (кал). $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$ (точно).

Внутренней энергией U системы называется сумма потенциальной энергии всех составляющих частиц системы и кинетической энергии их движения внутри системы.

Внутренняя энергия (например, газа внутри шарика) складывается из:

- энергии, заключенной в ядрах атомов;
- энергии электронов в атомах и молекулах;
- энергии внутримолекулярного колебательного движения атомов и атомных групп, составляющих молекулы;

- энергии вращательного движения молекул;
- потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия молекул;
- кинетической энергии поступательного движения молекул.

Внутренняя энергия не включает в себя потенциальную энергию положения и кинетическую энергию движения термодинамической системы как целого (при определении внутренней энергии газа шарик должен находиться в состоянии покоя и не учитывается потенциальная энергия притяжения к земле). Полная энергия термодинамической системы представляет собой сумму кинетической энергии движения и потенциальной энергии положения системы как целого и ее внутренней энергии. Абсолютная внутренняя энергия любой термодинамической системы неизвестна. В химической термодинамике важно знать не абсолютную величину U , а ее изменение. Внутренняя энергия является функцией состояния, и поэтому ее изменение при термодинамических процессах определяется только исходным и конечным состояниями.

Все изменения внутренней энергии при термодинамических процессах можно разбить на две группы. В первой группе процессов энергия передается в виде теплоты (например, за счет хаотического столкновения молекул двух соприкасающихся газов, при передаче колебательной энергии от одного твердого тела другому). *Теплота является формой передачи энергии микрофизического неупорядоченного движения частиц.* Во вторую группу входят многие формы перехода энергии при перемещении масс, состоящих из большого числа частиц, под действием каких-либо сил. Сюда относится расширение газа, переход электричества от большего к меньшему потенциалу, поднятие тел в поле тяготения и т. п. Общей мерой передаваемой таким образом энергии является работа. *Работа — макрофизическая форма передачи энергии упорядоченного, организованного движения молекул или других материальных частиц.* Работу можно представить как произведение двух факторов: интенсивности (обобщенная сила P_k) и емкости (обобщенная координата X_k), $\delta W = P_k dX_k$. Во многих процессах передача U может осуществляться частично в виде теплоты и частично в виде работы. Теплота и работа характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи энергии от одного тела к другому. Они не являются функциями состояния. Термины «теплота» и «работа» означают лишь **форму передачи** энергии. Теплота и работа измеряются в тех же единицах (Дж), что и энергия.

1.7. Идеальный и реальный газы как модели термодинамической системы

Идеальный газ — это система абсолютно не взаимодействующих между собой частиц (материальных точек), не имеющих собственного объема (А. Крёниг, 1856).

Уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона — Менделеева):

$$PV = nRT. \quad (1.1)$$

Физический смысл величин, входящих в уравнение:

- число молей газа n показывает, что молекулы идеального газа имеют массу и представляют собой материальные частицы;
- V характеризует объем пространства, который занимают молекулы газа (собственным объемом молекул газа пренебрегают);
- P характеризует давление молекул на границы объема (пространства), в котором они находятся;
- T — температура характеризует энергетическое состояние газа. В результате теплообмена изменяется значение температуры.
- R — универсальная газовая постоянная численно равна работе расширения одного моля идеального газа при его нагревании на один градус. $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Реальный газ. Молекулы реального газа, в отличие от идеального, имеют собственные объемы и взаимодействуют между собой. Это обстоятельство следует учитывать при выводе уравнения состояния реального газа.

Реальные газы могут обладать свойствами идеального газа, если их молярные объемы удовлетворяют условию $V_m \geq 5 \text{ л}$ (одно- и двухатомные газы) или $V_m \geq 20 \text{ л}$ (трех- и многоатомные газы). Например, при атмосферном давлении $P = 1 \text{ атм}$ и комнатной температуре (298 К) 1 моль водорода занимает объем 22,4 л, и поэтому его можно рассматривать как идеальный газ. Если же 1 моль водорода находится при давлении 10 атм при 298 К, то он будет занимать объем примерно 2,2 л, и вследствие этого его свойства будут отличаться от свойств идеального газа.

В 1873 году Ван-дер-Ваальс первым предложил *уравнение состояния реального газа*:

$$(P + n^2a/V^2)(V - nb) = nRT. \quad (1.2)$$

Это уравнение отличается от уравнения состояния идеального газа наличием двух параметров:

a — эмпирическая постоянная, зависящая от природы межмолекулярных сил;

b — параметр, учитывающий собственный молярный объем молекул газа.

Уравнение учитывает не только собственный объем молекул газа nb , но и межмолекулярное притяжение частиц, которое эквивалентно появлению некоторого внутреннего давления, равного n^2a/V^2 . Сопоставление уравнений (1.1) и (1.2) показывает, что при установлении уравнения состояния реального газа приходится вносить в уравнение дополнительные величины, учитывающие собственный объем молекул и силу межмолекулярного взаимодействия между ними.

Это уравнение применимо к любому реальному газу при относительно низких давлениях, но оно недостаточно точно описывает состояние реальных газов при средних и повышенных давлениях. При использовании данного уравнения вначале необходимо экспериментально определять для каждого газа в зависимости от условий эксперимента величины a и b . Во избежание этих не-

удобств Ван-дер-Ваальс, опираясь на собственное учение о соответственных состояниях, получил приведенное уравнение состояния

$$(\pi + 3/\varphi)(3\varphi - 1) = 8\tau, \quad (1.3)$$

не содержащее явно ни одного коэффициента, который зависел бы от химической природы газа. Здесь π , φ и τ — так называемые *приведенные параметры*, вычисленные из соотношений

$$\pi = \frac{P}{P_{\text{крит}}}; \quad \varphi = \frac{V}{V_{\text{крит}}}; \quad \tau = \frac{T}{T_{\text{крит}}}.$$

Это уравнение содержит индивидуальные характеристики вещества неявно, в виде критических величин давления, объема и температуры. Чем больше отличается состояние газа от критического, тем справедливее данное уравнение.

Для идеального газа при $n = 1$ отношение $\frac{PV}{RT} = 1$. Для реального газа при $n = 1$ отношение

$$\frac{PV}{RT} = z, \quad (1.4)$$

где z — коэффициент сжимаемости, который зависит от температуры и давления (эти зависимости обычно представляют в виде диаграмм).

Каммерлинг-Оннес и Кизом в 1901 году отказались от подхода Ван-дер-Ваальса и предложили *вириальное уравнение состояния*.

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots + \frac{B_n(T)}{V^{n-1}}, \quad (1.5)$$

где $B_i(T) = bT + b_2T^2 + b_3T^3 + \dots$ представляют собой вириальные коэффициенты, в свою очередь зависящие от температуры. Каждый газ характеризуется собственным значением вириальных коэффициентов. Вириальные уравнения позволяют описывать экспериментальные данные с высокой точностью, так как являются полиномами. Более того, эти уравнения можно решать, используя компьютерную технику.

Для смеси газов справедливы следующие уравнения.

Уравнение Дальтона: общее давление смеси газов P равно сумме парциальных давлений P_i .

$$P = \sum P_i; \quad P_i = Px_i; \quad x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (1.6)$$

где x_i — мольная доля компонента газовой смеси.

Уравнение Амага: общий объем смеси газов V равен сумме парциальных объемов V_i .

$$V = \sum V_i; \quad V_i = Vx_i. \quad (1.7)$$

Следует отметить, что весь математический аппарат химической термодинамики вначале был разработан для описания состояния идеального газа.

В дальнейшем при выводе уравнений состояния реальных газов были учтены всевозможные межмолекулярные взаимодействия и собственные размеры молекул.

1.8. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики представляет собой фактически следствие закона сохранения энергии: *при всех процессах суммарная энергия системы сохраняется.*

1.8.1. Понятия и определения

Из всех видов энергии нас в первую очередь будет интересовать внутренняя энергия. Рассмотрим термодинамическую систему в состоянии покоя (не обладающую кинетической энергией движения), без учета потенциальной энергии положения. В этом случае весь запас энергии будет составлять внутренняя энергия. Например, это может быть кусок металла, реакционная смесь в колбе или поршень с цилиндром, заполненный газом. Сообщим системе некоторое количество теплоты δQ (т. е. нагреем), которое израсходуется на изменение внутренней энергии (dU) и совершение работы расширения (δW)

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (1.8)$$

Это уравнение является дифференциальной формой аналитического выражения *первого начала термодинамики: теплота, сообщенная термодинамической системе, расходуется на изменение внутренней энергии и совершение работы.*

Q и W имеют знак вариации δ , характеризующий малое изменение параметра, величина которого зависит от пути процесса, т. е. от способа проведения процесса, так как теплота и работа не являются функциями состояния. U входит в это уравнение под знаком дифференциала d , потому что она является функцией состояния и ее изменение не зависит от пути процесса. Уравнение (1.8) описывает любые термодинамические процессы: эндотермические, экзотермические, термонейтральные. Так, в экзотермическом процессе теплота выделяется за счет изменения внутренней энергии или совершенной работы. Допустим, имеется некоторое количество воды при температуре T_1 с внутренней энергией U_1 . Требуется перевести воду в новое состояние с температурой T_2 и с внутренней энергией U_2 . Этот процесс можно провести двумя путями. Сначала можно охладить воду до температуры T_3 , а затем нагреть до температуры T_2 . Либо предварительно нагреем воду до T_4 ($T_4 > T_2$), а затем охладим до T_2 . При этом изменение внутренней энергии в обоих случаях будет одинаковым и равно разности конечного и начального значений внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ (не зависит от пути процесса). Работа, совершаемая в этих процессах, может быть разной в зависимости от того, каким образом они проведены, например равновесно или неравновесно (зависит от пути процесса).

Конечное изменение внутренней энергии и совершенной работы можно определить путем интегрирования уравнения (1.8):

$$\int \delta Q = \int dU + \int \delta W. \quad (1.9)$$

Интегрирование данного уравнения приводит к аналитическому выражению первого начала термодинамики в интегральной форме:

$$Q = \Delta U + W. \quad (1.10)$$

Данное уравнение применимо к любому термодинамическому процессу. Оно показывает, что при изучении термодинамических процессов необходимо учитывать изменения внутренней энергии, теплоты и работы.

Все виды возможных работ в термодинамике делят на два типа:

– работа расширения $\delta W_{\text{расш}}$;

– все другие виды работ (например, химическую, электрическую и т. п.)

объединяют термином «полезная работа», $\delta W'$.

$$\delta W = \delta W_{\text{расш}} + \delta W'.$$

Работа расширения зависит от давления и изменения объема $\delta W_{\text{расш}} = PdV$. В этой формуле объем является функцией состояния, и поэтому его изменение описывается математически дифференциалом. Полезную работу можно представить как произведение обобщенной силы на изменение обобщенной координаты $\delta W' = P_k dX_k$. С учетом этих формул уравнение первого начала термодинамики будет выглядеть следующим образом:

$$\delta Q = dU + PdV + \delta W'. \quad (1.11)$$

В правой части данного уравнения имеем три слагаемых. Поэтому физический смысл этого уравнения можно выразить так: теплота, сообщенная термодинамической системе, вызывает протекание трех процессов:

- изменение внутренней энергии системы;
- совершение работы расширения;
- совершение полезной работы.

В термодинамике работа считается положительной, если она совершается термодинамической системой. Если работа совершается над термодинамической системой, то такая работа будет отрицательной.

Из уравнения (1.11) следует, что теплота процесса связана также с давлением и объемом, т. е. при описании термодинамических процессов необходимо учитывать и внешние условия. Например, если при проведении процесса не совершается полезная работа и не изменяется объем ($dV = 0$), то сообщаемая теплота согласно (1.11) будет равна изменению внутренней энергии:

$$\delta Q_v = dU. \quad (1.12)$$

При изохорном процессе, когда не совершается полезная работа, приращение внутренней энергии происходит за счет энергии, полученной извне в виде теплоты.

Так как теплота процесса связана и с давлением, и с объемом, наряду с внутренней энергией используют в термодинамике еще одну функцию состояния, *энтальпию H*:

$$H = U + PV. \quad (1.13)$$

В этой формуле внутренняя энергия, давление и объем не зависят от пути термодинамического процесса, и поэтому энтальпия также не зависит от пути процесса. Так как неизвестно абсолютное значение внутренней энергии, то не представляется возможным расчет и абсолютного значения энтальпии. Поэтому в термодинамике используют изменение энтальпии dH или ΔH . Энтальпия имеет размерность энергии Дж/моль.

Физический смысл энтальпии раскрывает формула (1.13), содержащая два слагаемых. Первое слагаемое в виде внутренней энергии учитывает энергетическое состояние рассматриваемой термодинамической системы. Второе слагаемое показывает влияние окружающей среды (внешних условий): за счет воздействия давления (например, атмосферного) возрастает запас потенциальной энергии. Так, если рассмотреть запас энергии какого-либо тела (кусочек мела) на равнине, в горах и в космосе в виде энтальпии, то она будет различной при одинаковой температуре. В космосе в условиях невесомости нет атмосферного давления, и поэтому весь запас энергии будет равен внутренней энергии. В горах атмосферное давление повысит запас энергии, и поэтому энтальпия будет больше по величине по сравнению с внутренней энергией. На равнине атмосферное давление выше, чем в горах, и поэтому произведение этого давления на объем кусочка мела даст большую прибавку энергии к внутренней энергии.

Энтальпию называют также тепловой функцией при постоянном давлении (по Гиббсу). Раскроем смысл данного понятия. Чтобы найти изменение энтальпии при бесконечно малом процессе, необходимо продифференцировать уравнение (1.13) и тогда получим

$$dH = dU + PdV + VdP. \quad (1.14)$$

Вспомним уравнение $\delta Q = dU + PdV + \delta W'$ и подставим его в уравнение (1.14).

Тогда

$$dH = \delta Q + VdP - \delta W'. \quad (1.15)$$

Последнее уравнение также является аналитическим выражением первого начала термодинамики.

При $P = \text{const}$ и $\delta W' = 0$ изменение энтальпии

$$dH = \delta Q_p. \quad (1.16)$$

Приращение энтальпии системы при изобарном процессе в отсутствие полезной работы происходит за счет энергии, полученной извне в виде теплоты.

Иногда употребляют для раскрытия физического смысла энтальпии термин «теплосодержание». Это определение не выдерживает критики, так как тепло является лишь формой передачи энергии.

Известно, что величина теплового эффекта термодинамического процесса зависит также от температуры. Как определить эту зависимость? С точки зрения математики подобную зависимость выражают в виде производной какого-либо физического параметра (δQ , dU , dH) по температуре. Применим этот подход и мы. Рассмотрим однородное тело (например, газ), которое не претерпевает химических или иных превращений при нагревании. Для нахождения зависимости теплового эффекта процесса от температуры (чтобы узнать величины тепловых эффектов при разных температурах) продифференцируем по температуре уравнение первого начала термодинамики для простейшего случая, когда в системе отсутствует полезная работа:

$$\frac{\delta Q}{\delta T} = \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial(PdV)}{\partial T}. \quad (1.17)$$

Производная теплового эффекта по температуре является теплоемкостью $\frac{\delta Q}{\delta T} = C_i$. Ранее было отмечено, что теплота зависит от пути процесса, поэтому и ее производная будет определяться внешними условиями. Пусть процесс протекает при постоянстве объема. В этом случае $\delta Q_v = dU$, а теплоемкость

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v. \quad (1.18)$$

При изобарном процессе ($P = \text{const}$) $\delta Q_p = dH$, а теплоемкость

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1.19)$$

Таким образом, теплоемкости при постоянном объеме C_v и при постоянном давлении C_p являются частными производными внутренней энергии и энтальпии, которые являются функциями состояния. Следовательно, и C_v и C_p также представляют собой функции состояния, т. е. в этих уравнениях нет связи с путем процесса, а учитывается лишь зависимость U и H от температуры. Это заключение верно для любой термодинамической системы.

Для идеального газа

$$dU = C_v dT, \quad \text{а} \quad C_v = \text{const}, \quad (1.20)$$

т. е. *внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры* (закон Джоуля). Интегрирование данного уравнения позволяет найти конечное изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT. \quad (1.21)$$

Аналогично

$$dH = C_p dT \quad \text{и} \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (1.22)$$

Теплоемкость — очень важная характеристика, которая для реальных газов и веществ в конденсированном состоянии определяется экспериментально. Теплоемкости C_v и C_p — величины экстенсивные, и, как правило, их относят к единице массы (удельные) или количества вещества (мольные). Опытное определение удельной (c) или мольной (C) теплоемкости тела заключается в измерении теплоты ΔQ , поглощаемой при нагревании одного грамма или одного моля вещества на $\Delta T = T_2 - T_1$ градусов при определенных условиях ($V = \text{const}$ или $P = \text{const}$). При этом находят средние теплоемкости в интервале температур от T_1 до T_2 :

$$\bar{C}_P = \frac{\Delta Q_P}{T_2 - T_1} \quad \text{и} \quad \bar{C}_V = \frac{\Delta Q_V}{T_2 - T_1}. \quad (1.23)$$

Средние теплоемкости, в свою очередь, зависят от температуры; эта зависимость выражается в виде многочлена.

Истинные теплоемкости представляют предельные значения средних теплоемкостей при их измерении в малом интервале температур ($\Delta T \rightarrow 0$). Чтобы найти истинные теплоемкости, необходимо многочлен, выражающий связь между средней теплоемкостью и температурой, умножить на температуру и продифференцировать по температуре. Истинные теплоемкости описываются полиномами:

– для неорганических веществ

$$C_p = a + bT + c'T^2 \quad \text{или} \quad C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2; \quad (1.24)$$

– для органических веществ

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad \text{или} \quad C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3. \quad (1.25)$$

Величины C_p и C_v для идеального газа не зависят от температуры и связаны между собой соотношением $C_p - C_v = R$, где R — универсальная газовая постоянная.

Теплоемкости имеют размерность Дж/(моль·градус).

Первое начало термодинамики позволяет определить энергетический баланс и взаимопревращения разных видов энергии при протекании термодинамических процессов. В термодинамической системе знаков принято считать, что увеличение энергии системы за счет теплопередачи является положительным. Работа, совершаемая системой, также положительна. Поэтому для эндотермических реакций $\Delta H > 0$ и $\Delta U > 0$, а для экзотермических реакций $\Delta H < 0$ и $\Delta U < 0$. Ранее использовалась термохимическая система знаков, согласно которой положительной считалась теплота, отдаваемая системой окружающей среде. Эндотермические реакции характеризовались величиной $Q < 0$, а экзотермические реакции имели значение $Q > 0$.

1.8.2. Применение первого начала термодинамики для описания химических реакций

При протекании химических реакций в исходных веществах разрываются некоторые связи, а в конечных продуктах образуются новые химические связи. Разрыв связей требует затрат энергии, а при образовании связей энергия выде-

ляется. Вследствие этого тепловой эффект химической реакции представляет собой фактически баланс затраченной и выделяющейся энергии. Поэтому величина Q в уравнении первого начала термодинамики может быть как положительной (много энергии выделяется и мало тратится на разрыв связей), так и отрицательной величиной. Каждое химическое соединение имеет свой запас внутренней энергии. Поскольку исходные и конечные продукты отличаются по составу, суммарный запас внутренней энергии исходных и конечных продуктов также будет различен. Следовательно, при протекании химических реакций происходит изменение внутренней энергии ΔU (это в том случае, когда химическая реакция проводится при постоянном объеме). При изобарных условиях в ходе химической реакции изменяется энтальпия ΔH . Исходные вещества превращаются в конечные продукты за счет совершения химической работы (работа переноса вещества). Величина этой работы зависит от способа проведения реакции (обратимо или необратимо). Максимальное значение работа будет иметь в обратимой равновесной химической реакции. При химических реакциях работа совершается в результате убыли энергии Гиббса (изобарно-изотермический процесс) или энергии Гельмгольца (изохорно-изотермический процесс). Этот аспект химической реакции будет рассмотрен более подробно ниже.

1.9. Второе начало термодинамики

Второе начало термодинамики (как и первое начало) вытекает из человеческого опыта. Это аксиома (постулат), и поэтому корректнее формулировать ее как начало, но не закон.

Первое начало термодинамики позволяет составить энергетический баланс при протекании термодинамических процессов. Но оно не отвечает на вопрос о том, будет ли протекать тот или иной процесс и до какой степени (на какую глубину) он будет протекать. Много примеров, которые не противоречат первому началу термодинамики, но в этих системах невозможны термодинамические процессы.

Если в стакан с водой опустить кипятильник (спираль), который питается от аккумулятора, то вода будет нагреваться. Электрическая энергия превращается в тепло. Однако обратный процесс невозможен, т. е. нагретая вода (кипяток) не будет заряжать аккумулятор, хотя система и не противоречит первому началу термодинамики. В рассматриваемой системе электрическая работа может превратиться в теплоту (см. уравнение 1.11), но теплота не может служить источником электрической работы.

Все протекающие в природе процессы отличаются определенной направленностью. Самопроизвольно протекают процессы лишь в направлении достижения равновесия. Несамостоятельные процессы «уводят» систему от состояния равновесия.

Второе начало термодинамики позволяет выявить процессы, которые могут протекать самопроизвольно при данных условиях. Оно устанавливает пре-

дел протекания процесса в требуемом направлении. *Второе начало термодинамики — один из наиболее общих законов природы.*

Предложено много различных формулировок второго начала термодинамики:

Никакая совокупность процессов не может сводиться только к передаче теплоты от холодного тела к горячему, тогда как передача теплоты от горячего тела к холодному может быть единственным результатом процессов (Клаузиус). Теплота не может переходить от холодного тела к горячему, если одновременно не происходит другое, компенсирующее изменение.

Никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению теплоты в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процессов (Томсон).

Невозможно создание вечного двигателя второго рода (Оствальд).

Все эти формулировки страдают ограниченностью, так как выводятся из рассмотрения частных случаев.

Для решения вопроса о самопроизвольности процесса в термодинамике применяют два основных метода: критериев интенсивности и термодинамических функций.

Метод критериев интенсивности. Направление процесса определяют путем сравнения интенсивных параметров (температуры, давления и т. д.) рассматриваемых систем или двух состояний одной и той же системы. При этом интенсивные параметры двух систем при соприкосновении выравниваются, а экстенсивные — складываются. Если $T_1 > T_2$, то нагретое тело отдает тепло, т. е. происходит самопроизвольный процесс выравнивания факторов. Как показывает человеческий опыт, тепло не может перейти самопроизвольно от менее нагретого тела к более нагретому.

Этот метод ограничен. В частности, его нельзя применять для неоднородных систем.

Данный подход к описанию термодинамических систем был использован, в первую очередь, для расчета коэффициента полезного действия тепловых машин (С. Карно).

Метод термодинамических функций (предложен Гиббсом). Для каждого конкретного случая подбирают вполне определенную термодинамическую функцию (внутреннюю энергию U , энтальпию H , энергию Гельмгольца F , энергию Гиббса G , энтропию S). Состоянию равновесия соответствует минимум (U, H, F, G) или максимум (S) термодинамической функции. Возможность протекания термодинамического процесса выясняется путем сопоставления значений выбранной термодинамической функции для термодинамической системы в данном состоянии (в котором находится интересующая нас система) и в состоянии равновесия (в котором может оказаться система, если будет протекать самопроизвольный процесс). Самопроизвольно протекают те процессы, в которых термодинамическая функция стремится к своему экстремуму.

Для понимания сути второго начала термодинамики в настоящее время используют статистическую термодинамику.

1.9.1. Статистический характер второго начала термодинамики

Больцман показал, что второе начало термодинамики обусловлено молекулярной природой вещества. Общее состояние термодинамической системы зависит от состояния каждого из составляющих частиц (молекул, атомов, ионов и т. п.). Любое *состояние* термодинамической системы характеризуется *определенной вероятностью*. В связи с этим *общий принцип второго начала термодинамики* можно сформулировать так:

Самопроизвольно могут протекать только те процессы, при которых система переходит из менее вероятного состояния в более вероятное.

Любая система, предоставленная сама себе, переходит в наиболее вероятное состояние. Значит, для того чтобы узнать направление процесса, необходимо найти количественную характеристику (меру), которая бы описывала вероятность исходного и конечного состояний системы. Такой характеристикой является *термодинамическая вероятность* W . Она тождественно равна $\Omega_{U,V}$ — числу микросостояний, соответствующих данному энергетическому состоянию (запасу внутренней энергии) при данном объеме, т. е. $W = \Omega_{U,V}$. Система рассматривается при $V = \text{const}$, значит, не совершается работа расширения. При рассмотрении $\Omega_{U,V}$ нас интересует только внутренняя энергия, причем $U = \text{const}$. Существенно заметить, что при этом $\delta Q = 0$, т. е. рассматриваем адиабатические условия.

Таким образом, *в качестве количественной меры термодинамической вероятности выступает число различных микросостояний, которые могут описать данное макросостояние.*

Предположим, что микросостояния будут отличаться лишь координатами положений. Возьмем сосуд объемом V . Разобьем его на X ячеек и будем помещать в них молекулы. Примем, что одна ячейка может содержать лишь одну молекулу. Пусть в первом случае будет одна молекула. Она может с одинаковой вероятностью находиться в любой ячейке. Тогда $\Omega = X$. Возьмем две молекулы. Число микросостояний (разных способов расположить молекулы в ячейках) будет равно $\Omega = X(X - 1)$. Реальные термодинамические системы являются макроскопическими и состоят из большого числа частиц, и поэтому сосуд также необходимо разбить на большое число ячеек, т. е. X — большое число. С учетом данного обстоятельства можно принять $X - 1 \approx X$ и тогда $\Omega = X^2$. Рассуждая аналогично, получим для N молекул значение $\Omega = X^N$ (термодинамическая вероятность намного больше единицы (большая величина), в то время как математическая вероятность меньше или равна единице). Из этой формулы следует: *чем больше число способов, которыми может быть получено данное состояние системы при постоянном объеме и внутренней энергии, тем выше термодинамическая вероятность*. Но термодинамическая вероятность еще не является термодинамической функцией, которая позволила бы предсказать направление процесса. Поэтому от W надо перейти к новой функции, являющейся функцией состояния, чтобы не зависеть от пути процесса. Это позволит

применять такую функцию к любой термодинамической системе для описания любого термодинамического процесса.

В термодинамике используют, как правило, аддитивные параметры (целое равно сумме частей), например внутреннюю энергию и энтальпию. Значит, используя термодинамическую вероятность, надо найти такую *функцию состояния*, которая:

- а) должна быть аддитивной;
- б) должна иметь экстремум (например, максимум);
- в) позволит предсказать направление термодинамического процесса, являясь функцией состояния.

Эту задачу можно решить следующим образом. Допустим, что имеем две сообщающиеся системы (камеры, соединенные отверстием). Разобьем их на ячейки и будем помещать в них молекулы как и в предыдущем случае. Общее число способов (микросостояний) будет равно произведению микросостояний отдельных систем $\Omega_{1,2} = \Omega_1 \Omega_2$. Это свойство называется мультипликативностью (целое равно произведению частей).

От произведения можно перейти к сумме, если рассматриваемую величину прологарифмировать

$$\ln \Omega_{1,2} = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2.$$

Полученную величину Больцман связал с *энтропией*

$$S = k \ln \Omega \quad \text{или} \quad S = k \ln W, \quad (1.26)$$

где $k = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана.

Функцию S ввел в науку Клаузиус (1865) и назвал её энтропией (слово образовано от слов «энергия», «эн», и «тропе» (*греч.*) — превращение). Согласно Клаузиусу, энтропия — «это величина, представляющая собой сумму всех превращений, которые должны были иметь место, дабы привести любое тело или систему тел в нынешнее состояние». Он предложил связь энтропии с теплотой процесса

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (1.27)$$

Тогда

$$k \ln \Omega_{1,2} = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 \quad \text{или} \quad S_{1,2} = S_1 + S_2. \quad (1.28)$$

Новая функция энтропия является, таким образом, аддитивной величиной.

Ω является функцией от U и V , значит, S также будет функцией U и V . Как найти эту зависимость? Рассмотрим изотермическое расширение 1 моля идеального газа при подведении теплоты $Q = \Delta U + P \Delta V$. Так как $T = \text{const}$, внутренняя энергия газа не изменяется, $\Delta U = \int C_v dT = 0$. Вся теплота расходуется на совершение работы расширения:

$$Q = W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{или} \quad \frac{Q}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.29)$$

С другой стороны, изотермическое расширение можно рассматривать как переход системы (1 моля идеального газа) из одного состояния в другое. Эти состояния можно охарактеризовать числом микросостояний в исходном объеме V_1 и конечном объеме V_2 . Разобьем эти объемы на ячейки X_1 и X_2 и поместим в них сначала одну молекулу. Тогда вероятность нахождения молекулы в объеме V_1 будет равна $\Omega_1' = X_1$, а в объеме V_2 вероятность определится как $\Omega_2' = X_2$. Найдем отношение чисел этих микросостояний, чтобы выяснить их отличие друг от друга:

$$\text{Так как } \frac{X_2}{X_1} = \frac{V_2}{V_1}, \text{ получим } \frac{\Omega_2'}{\Omega_1'} = \frac{V_2}{V_1}.$$

Если в объемы V_1 и V_2 поместить две молекулы, отношение числа микросостояний равно:

$$\frac{\Omega_2'}{\Omega_1'} = \frac{(X_2)^2}{(X_1)^2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^2.$$

Рассуждая аналогично, для 1 моля идеального газа, состоящего из $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, получим

Ω_1 — вероятность нахождения в объеме V_1 , которая связана с энтропией $S_1 = k \ln \Omega_1$;

Ω_2 — вероятность нахождения в объеме V_2 , которая связана с энтропией $S_2 = k \ln \Omega_2$;

а отношение
$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \left(\frac{X_2}{X_1}\right)^N = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N.$$

При переходе от состояния 1 (был объем V_1) к состоянию 2, характеризующемуся объемом V_2 , изменение энтропии равно

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_2 - S_1 = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1 = k \ln \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right) = \\ &= k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = kN \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right), \end{aligned} \quad (1.30)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Таким образом, энтропия связана с одной стороны с теплотой процесса, а с другой стороны — с числом микросостояний (термодинамической вероятностью) системы. Эта формула применима для равновесных обратимых процессов, так как при её выводе использовали уравнения, описывающие обратимые процессы. Она позволяет также выразить энтропию и через другие термодинамические функции (например, внутреннюю энергию и энтальпию), которые связаны с теплотой.

Характеристики энтропии как термодинамической функции:

— энтропия выражает свойства статистического набора молекул, но не отдельных частиц. Отдельная частица не обладает энтропией;

- число микросостояний не зависит от пути процесса, значит, и энтропия является функцией состояния;
- энтропия связана с другими термодинамическими функциями (через Q);
- энтропия является аддитивной величиной $\Delta S = \sum \Delta S_i$;
- энтропия как функция имеет экстремум. При увеличении Ω возрастает и S . Максимально возможному числу микросостояний отвечает максимальное значение энтропии.

Как вычислить энтропию? Для этого надо знать число микросостояний термодинамической системы. Это неудобно. На практике используют связь между изменением энтропии и теплотой процесса (уравнение 1.27). Для обратимого процесса *приращение энтропии равно бесконечно малому приращению теплоты, отнесенному к термодинамической температуре*.

$$dS = \left(\frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} \right) \quad \text{или} \quad \delta Q_{\text{обр}} = TdS. \quad (1.31)$$

Ранее отмечали, что энергетические характеристики термодинамической системы представляют произведение обобщенной силы на приращение обобщенной координаты. Значит S — также координата. Её называют *тепловой координатой*. Размерность энтропии — Дж/(моль·К).

Энтропия — функция состояния и не зависит от пути процесса. Покажем это свойство, сопоставив изменение энтропии для обратимого и необратимого процессов. Пусть система из исходного состояния может перейти в конечное состояние при $T = \text{const}$, поглотив δQ двумя путями: обратимым и необратимым. Из курса физики известно, что при обратимом протекании процесса совершается максимально возможная работа. Поэтому уравнение первого начала термодинамики для обратимого и необратимого процессов запишем отдельно:

$$\delta Q_{\text{обр}} = dU + \delta W_{\text{макс}} \quad \text{и} \quad \delta Q_{\text{необр}} = dU + \delta W_{\text{необр}}. \quad (1.32)$$

Так как в обоих случаях $dU = \text{const}$ (процесс проходит при постоянной температуре), а $\delta W_{\text{макс}} > \delta W_{\text{необр}}$, будут разными и теплоты $\delta Q_{\text{обр}} > \delta Q_{\text{необр}}$. Отсюда следует, что

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}; \quad \Delta S > \int \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}; \quad \Delta S = \left(\frac{Q_{\text{обр}}}{T} \right) > \frac{Q_{\text{необр}}}{T}. \quad (1.33)$$

Последние формулы показывают, что и в обратимом и в необратимом процессе энтропия изменится на одну и ту же величину, но знак равенства в уравнении можно ставить лишь в случае обратимого процесса.

В общем случае

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}; \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{или} \quad \delta Q \leq TdS. \quad (1.34)$$

Уравнения (1.33) и (1.34) выступают *аналитическим выражением второго начала термодинамики*. Из этих выражений следует важный вывод в случае приложения их к изолированной системе, в которой протекают адиабатические

процессы. Тогда $\delta Q = 0$ и, очевидно, $dS \geq 0$. Иными словами, в таких системах энтропия постоянна ($dS = 0$ и $S = \text{const}$), если протекают только обратимые процессы. Если в системе протекают необратимые процессы, то $dS > 0$ или $S_2 - S_1 > 0$, т. е. энтропия возрастает. Следовательно, второе начало термодинамики устанавливает различие между двумя типами процессов: обратимыми и необратимыми.

Если в адиабатически изолированной системе в результате процесса энтропия возрастает, то процесс является самопроизвольным. Если энтропия не изменяется, то система находится в равновесии. Если в ходе процесса энтропия уменьшается, то этот процесс несамопроизвольный. Таким образом, энтропия выступает критерием протекания процесса в изолированной системе.

Так как в изолированной системе рост энтропии не может быть безграничным, то, очевидно, она стремится к максимуму. Для максимума S в состоянии равновесия характерно $(dS)_{U,V} = 0$; $(d^2S)_{U,V} < 0$. Это условие относится к системе в целом (в отдельных частях системы могут протекать различные процессы).

1.9.2. Примеры расчета изменения энтропии некоторых процессов

1. *Агрегатные переходы $\alpha \rightarrow \beta$ (плавление, испарение, возгонка и т. п.).*

Эти процессы, как правило, обратимы и осуществляются при постоянной температуре. Поэтому

$$\Delta S = S_\beta - S_\alpha = \int \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{\Delta Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (1.35)$$

Если процесс протекает не только при постоянной температуре, но и при $P = \text{const}$, то $\Delta Q_p = \Delta H$ и

$$\Delta S = S_\beta - S_\alpha = \frac{\Delta H}{T}. \quad (1.36)$$

Величину ΔH находят экспериментально либо рассчитывают по уравнению Клапейрона — Клаузиуса (3.14).

Если процесс протекает при постоянной температуре и $V = \text{const}$, то

$$\Delta Q_v = \Delta U \quad \text{и} \quad \Delta S = S_\beta - S_\alpha = \frac{\Delta U}{T}. \quad (1.37)$$

2. *Изменение энтропии идеального газа при нагревании.*

Сообщим 1 моль идеального газа некоторое количество теплоты $\delta Q = dU + PdV$. При этом энтропия изменится на величину

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{(dU + PdV)}{T} = \int_1^2 \frac{(C_v dT + PdV)}{T} = \int_1^2 \frac{C_v dT}{T} + \int_1^2 \frac{PdV}{T}.$$

Для идеального газа $C_v = \text{const}$, $\frac{P}{T} = \frac{R}{V}$, и тогда

$$\Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right). \quad (1.38)$$

Уравнение (1.38) состоит из двух слагаемых, показывающих изменение энтропии за счет двух процессов: изменения температуры и изменения объема. Энтропия может изменяться и при варьировании других термодинамических параметров, например давления. Найдем эту зависимость. По уравнению Менделеева — Клапейрона $V_1 = \frac{RT_1}{P_1}$; $V_2 = \frac{RT_2}{P_2}$. После подстановки этих величин в уравнение (1.38) получим

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R\left(\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)\right) = (C_v + R)\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right). \quad (1.39)$$

Для идеального газа $C_v + R = C_p$, и поэтому

$$\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right).$$

Полученное уравнение характеризует изменение энтропии при одновременном изменении температуры и давления. Если изменяются V или P при $T = \text{const}$, то

$$\Delta S = R\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = R\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right).$$

Данные уравнения (1.38 и 1.39) выведены для 1 моля идеального газа; если взято n молей, то правые части уравнений следует умножить на число молей.

3. Изменение энтропии при смешении идеальных газов.

Приведем в соприкосновение два газа с объемами V_1 и V_2 , имеющие одинаковые T и P . Поскольку газы идеальны (нет взаимодействия) при диффузии одного газа в другой суммарная энергия сохраняется, а энтропия изменяется. Процесс смешения газов можно представить таким образом, что каждый газ изотермически расширяется от V_1 и V_2 до суммарного объема $(V_1 + V_2)$. Изменение энтропии вычисляется по формуле (1.38):

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right) \text{ для первого газа;}$$

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_2}\right) \text{ для второго газа.}$$

Учитывая, что энтропия — аддитивная величина, получаем

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right) + n_2 R \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_2}\right). \quad (1.40)$$

Анализ уравнения показывает, что оба слагаемых — положительные величины, и поэтому $\Delta S > 0$, т. е. процесс смешения газов протекает самопроизвольно.

Отношение $\frac{V_i}{\sum V_i}$ равно мольной доле $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$. Поэтому уравнение (1.40) можно преобразовать следующим образом:

$$\Delta S = -[n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln x_2] = -R[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]. \quad (1.41)$$

4. Изменение энтропии при нагревании индивидуального вещества.

Нагреем индивидуальное вещество (газ, жидкость, твердое тело) от T_1 до T_2 при $P = \text{const}$. Вся теплота израсходуется на изменение энтальпии $\delta Q_p = dH = C_p dT$,

а изменение энтропии вычисляется по формуле $\Delta S = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T}$. Так как теплоем-

кость неидеальных веществ зависит от температуры, например в виде полинома $C_p = a + bT + cT^2$, формула для расчета ΔS приобретает вид

$$\Delta S = \int_1^2 (a + bT + cT^2) \frac{dT}{T}. \quad (1.42)$$

Далее подынтегральное выражение делят на T и вычисляют сумму трех интегралов.

Если в интервале $T_1 \div T_2$ возможны фазовые превращения, то это обстоятельство необходимо учесть при вычислении ΔS .

Пример. Рассчитать абсолютную энтропию метана при стандартных условиях ($P = 1$ атм и $T = 298,16$ К), если известно, что при 20,44 К происходит фазовый переход первой твердой модификации во вторую твердую модификацию, а температуры плавления и испарения метана соответственно равны 90,6 К и 111,8 К.

Решение. Нагреем метан от $T = 0$ К до 298,16 К и рассчитаем изменение энтропии. Весь процесс нагрева будет состоять из семи этапов:

1) нагрев первой твердой модификации метана от 0 К до 20,44 К, сопровождающийся изменением энтропии:

$$\Delta S_1 = \int_1^2 C_{p(\text{ТВ})}(\text{I}) \frac{dT}{T};$$

2) фазовый переход при 20,44 К с изменением энтропии:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H(\text{I} \rightarrow \text{II})}{20,44};$$

3) нагрев второй твердой модификации метана от 20,44 К до 90,6 К, сопровождающийся изменением энтропии:

$$\Delta S_3 = \int_1^2 C_{p(\text{ТВ})}(\text{II}) \frac{dT}{T};$$

4) плавление твердого метана при 90,6 К с изменением энтропии:

$$\Delta S_4 = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(\text{II})}{90,6};$$

5) нагрев жидкого метана от 90,6 К до 111,8 К, сопровождающийся изменением энтропии:

$$\Delta S_5 = \int_1^2 C_{p(\text{ж})} \frac{dT}{T};$$

6) испарение жидкого метана при 111,8 К с изменением энтропии:

$$\Delta S_6 = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{111,8};$$

7) нагрев газообразного метана от 111,8 К до 298,16 К, сопровождающийся изменением энтропии:

$$\Delta S_7 = \int_1^2 C_{p(\text{газ})} \frac{dT}{T}.$$

Каждый из этапов процесса является обратимым, и поэтому в формулах для расчета изменения энтропии стоит знак равенства. Суммарное изменение энтропии при нагревании от 0 К до 298,16 К при постоянном давлении $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7 = S_{298}^o - S_0^o$ определяется суммой ΔS_i отдельных этапов. С другой стороны, величину ΔS можно найти как разность стандартных абсолютных энтропий метана при конечной температуре (S_{298}^o) и начальной температуре (S_0^o), так как энтропия является функцией состояния и её изменение определяется начальным и конечным состоянием метана.

Таким образом, измерив ΔS_i отдельных этапов, находят общее изменение энтропии ΔS . Зная ΔS , можно решить задачу определения абсолютной энтропии S_{298}^o , если известна абсолютная энтропия S_0^o .

Согласно *постулату М. Планка (1911): при абсолютном нуле энтропия индивидуального идеально построенного кристалла равна нулю*. Данный постулат является формулировкой *третьего начала термодинамики*.

При абсолютном нуле идеальный кристалл можно построить лишь одним способом, и поэтому для него число микросостояний $\Omega = 1$. Тогда $S = k \ln \Omega = 0$. Данный постулат свидетельствует, что *энтропия — это мера неупорядоченности системы и она показывает, насколько данное состояние отличается от идеального порядка*. По определению Денбига и Гуггенгейма энтропия представляет собой меру «размазанности» системы.

С другой стороны, этот постулат дает точку отсчета ($S = 0$ при $T = 0$ К) при измерении энтропии в ходе термодинамического процесса. Возвращаясь к

формуле для расчета ΔS при нагревании метана, с учетом постулата Планка получаем

$$\Delta S = S_{298}^o - S_0^o = S_{298}^o. \quad (1.43)$$

Таким образом, чтобы определить абсолютное значение энтропии при какой-либо температуре, необходимо нагреть индивидуальное вещество от абсолютного нуля до данной температуры и измерить изменение энтропии, которое будет равно искомой величине. В рассматриваемом примере абсолютная энтропия метана при стандартных условиях будет равна изменению энтропии при нагревании метана от абсолютного нуля до интересующей нас температуры при постоянном давлении.

5. Расчет энтропии необратимого процесса.

При необратимом процессе $\Delta S > \Delta Q_{\text{необр}}/T$. Можно ли рассчитать значение ΔS ? Да, учитывая, что энтропия является функцией состояния, и поэтому её изменение определяется лишь конечным и исходным состоянием и не зависит от того, каким способом произошел переход из исходного в конечное состояние. Фактически протекающий процесс надо заменить на комбинацию нескольких возможных обратимых процессов и посчитать для них ΔS . При этом важно, чтобы оба процесса (и необратимый, и комбинация обратимых) имели одни и те же исходные и конечные состояния.

Пример. Рассчитать ΔS при кристаллизации переохлажденной жидкости, протекающей необратимо.

Решение. Пусть жидкость переохлаждена до температуры T_o , меньшей температуры кристаллизации $T_{\text{крис}}$ жидкости, т. е. $T_o < T_{\text{крис}}$. После кристаллизации переохлажденной жидкости установится конечная температура $T_{\text{кон}}$, отличающаяся от начальной, так как при кристаллизации выделяется тепло. Заменим необратимый процесс комбинацией трех обратимых:

- 1) нагрев жидкости от T_o до $T_{\text{крис}}$; при этом изменение энтропии равно

$$\Delta S_1 = \int_{T_o}^{T_{\text{кр}}} C_{p(\text{ж})} \frac{dT}{T};$$

- 2) кристаллизация жидкости при постоянной температуре

$$T_{\text{крис}}; \quad \Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{крис}}}{T_{\text{крис}}};$$

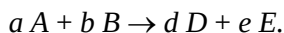
- 3) охлаждение кристаллов от $T_{\text{крис}}$ до $T_{\text{кон}}$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{кр}}}^{T_{\text{кон}}} C_{p(\text{тв})} \frac{dT}{T}.$$

При переходе от состояния с T_o в состояние с $T_{\text{кон}}$ изменение энтропии $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$ будет одновременно описывать и необратимую кристаллизацию переохлажденной жидкости.

6. Изменение энтропии при протекании химической реакции.

Представим химическую реакцию в общем виде:



Изменение энтропии в ходе реакции зависит от конечного и исходного состояний. Вследствие этого величина ΔS равна разности сумм абсолютных энтропий конечных и исходных продуктов реакции с учетом их стехиометрических коэффициентов

$$\Delta S = (dS_D + eS_E) - (aS_A + bS_B). \quad (1.44)$$

Обычно в справочной литературе приводятся значения абсолютных энтропий при 298 К. Если химическая реакция проводится при любой другой температуре, следует учесть зависимость энтропий всех участников реакции от температуры по формуле (1.42).

1.10. Методы описания термодинамических систем

Основное предназначение химической термодинамики — это способность описать состояние системы (как правило, применяя математические формулы и уравнения) и способность предсказывать направление термодинамического процесса при изменении внешних условий. *Термодинамическое описание системы заключается в установлении уравнения состояния этой системы.* В 1.7 было показано, что идеальный газ описывается простым уравнением состояния (уравнение Менделеева — Клапейрона). В случае реальных газов при выводе уравнения состояния возникает необходимость учета различных видов взаимодействия между молекулами, а также их собственных объемов, вследствие чего уравнения усложняются (уравнение Ван-дер-Ваальса). Подобный подход для нахождения уравнений состояния веществ в конденсированном состоянии (жидкостей, твердых тел) представляется бесперспективным, так как невозможно в рамках какого-либо одного уравнения учесть всевозможные внутримолекулярные взаимодействия для конденсированных веществ разного строения.

Достаточно простой выход из этой ситуации предложил Льюис. По Льюису для описания состояния реальных газов используют метод летучести (фугитивности), а для жидкостей применяют метод активности. Он предложил использовать для описания реальных систем уравнения состояния идеальных газов и жидкостей путем замены в них отдельных аргументов и сохраняя вид функциональной зависимости. Иными словами, для реальных газов и жидкостей используют те же уравнения, что и для идеальных веществ, но только заменяют в этих уравнениях некоторые параметры. Например, для газов вместо давления P используют летучесть f , а в растворах концентрацию c заменяют на активность a :

$$f = \gamma P a = \gamma c. \quad (1.45)$$

В этих уравнениях коэффициент активности γ является безразмерной величиной, а f и a имеют те же размерности, что и P и c . Коэффициент активности находится экспериментально, и он зависит от природы вещества и условий проведения термодинамического процесса (T , P , начальной концентрации и т. п.). Коэффициент активности характеризует степень отклонения реальной термодинамической системы от идеального состояния. *Коэффициент активности является мерой работы, которую надо совершить, чтобы перевести реальную систему в идеальное состояние* (физический смысл). Например, чтобы преодолеть или устранить силы межмолекулярного взаимодействия в реальных газах и тем самым уподобить реальный газ идеальному, необходимо совершить работу расширения газа (понижив давление газа).

Метод активности Льюиса является формальным, но позволяет широко использовать термодинамический подход к описанию реальных газов и жидкостей (растворов). Этот метод термодинамический, так как не раскрывает причины и механизм межмолекулярного взаимодействия, а лишь учитывает эти факторы через экспериментальное определение коэффициента активности. Благодаря своей простоте метод активности нашел широкое применение.

Для описания термодинамических систем, в которых совершаются круговые (циклические) процессы, применяют метод циклов. Наиболее широко известен обратимый цикл Карно, описанный в учебниках.

Все рассмотренные выше методы имеют существенные недостатки. Например, уравнения состояния реальных газов можно использовать, как правило, в относительно узком диапазоне температур и давлений. Метод активности требует предварительного экспериментального определения коэффициента активности для изучаемой термодинамической системы, и лишь затем можно использовать этот метод. Метод циклов применяют только для циклических процессов. Эти методы не являются общими, и их нельзя применять для любой термодинамической системы.

Термодинамические системы, состоящие из нескольких фаз, часто описываются диаграммами состояния. *Диаграмма состояния — это графическое изображение соотношения (связи) между термодинамическими параметрами системы, т. е. графическое изображение уравнения состояния*. Этот подход применяют в том случае, если для сложных систем не удастся вывести уравнение состояния. Диаграммы строят на основе экспериментальных данных о концентрации, температуре, давлении или объеме компонентов гетерогенных систем. Диаграммы состояния характеризуют равновесное состояние термодинамической системы. Более подробно о диаграммах состояния будет сказано в разделе «Фазовые равновесия».

Новый метод описания химических процессов с использованием законов термодинамики предложил Джозайя Уиллард Гиббс (1875–1878). Суть метода заключается в следующем. Для любой системы протекание термодинамических процессов рассматривается при определенных внешних условиях, например изобарно-изотермических ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$), изохорно-изотермических ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$), изохорно-изоэнтروпийных ($V = \text{const}$, $S = \text{const}$), изобарно-изоэнтро-

пийных ($P = \text{const}$, $S = \text{const}$). В зависимости от внешних условий для описания термодинамической системы выбирается вполне определенная *термодинамическая функция состояния* (не зависящая от пути процесса) и соответствующие ей *естественные параметры*. К примеру, в изохорно-изоэнтروпийных условиях термодинамической функцией состояния служит внутренняя энергия U , а естественными параметрами являются объем и энтропия (более подробно см. в 1.11). Уравнение состояния термодинамической системы представляет собой зависимость выбранной термодинамической функции от своих естественных параметров.

Метод термодинамических функций оказался наиболее продуктивным и позволил выстроить строгую и логичную научную теорию для описания термодинамических процессов в химии. Этот метод является общим; его можно применять к любой термодинамической системе. С помощью данного метода можно описать обратимые и необратимые, самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Используя метод термодинамических функций возможно предсказать не только направление, но и глубину протекания процесса.

1.11. Метод термодинамических функций

1.11.1. Объединенное уравнение Гиббса

Вспомним уравнения первого и второго начал термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

$$\delta Q \leq TdS \quad \text{или} \quad \delta Q_{\text{обр}} = TdS; \quad \delta Q_{\text{необр}} < TdS.$$

Оба уравнения содержат в левой части δQ . Объединим уравнения первого и второго начал термодинамики, чтобы связать изменение энтропии с изменением внутренней энергии и совершаемой работой при сообщении системе теплоты δQ .

$$TdS = dU + \delta W \quad (\text{для обратимого процесса}) \quad (1.46)$$

$$TdS > dU + \delta W \quad (\text{для необратимого процесса}). \quad (1.47)$$

В общем виде *объединенное уравнение Гиббса* может быть представлено следующим образом:

$$dU \leq TdS - \delta W. \quad (1.48)$$

Так как $\delta W = PdV + \delta W' = PdV \pm \sum P_k dX_k$, уравнение (1.48) примет вид

$$dU \leq TdS - PdV \pm \sum P_k dX_k. \quad (1.49)$$

Получили в итоге уравнение, в котором все величины под знаком дифференциала d и нет знака вариации δ . Значит, в этом уравнении все переменные величины не зависят от пути процесса. Это обстоятельство существенно облегчает рассмотрение термодинамических процессов с точки зрения математики (происходящие в системе изменения находят путем решения этих дифференциальных уравнений).

Объединенное уравнение Гиббса является фактически уравнением состояния термодинамической системы. Оно, как и любое уравнение состояния, позволяет предсказать следующие свойства системы:

- от каких параметров зависит состояние системы (предсказывает влияние параметров, которые входят в уравнение состояния);
- как будет меняться какое-либо свойство системы, описываемое термодинамической функцией, при изменении параметров, входящих в уравнение. На языке математики это означает, что уравнение состояния надо продифференцировать, и тогда мы сможем узнать, насколько изменится термодинамическая функция при изменении параметра;
- если надо узнать конечное (но не бесконечно малое, т. е. не d , а Δ) изменение термодинамической функции, то полученное уравнение следует проинтегрировать.

1.11.2. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца

Как было показано в 1.9.1, энтропия — удобный критерий направления процесса в изолированной системе, когда $\delta Q = 0$. В неизолированной системе по изменению энтропии не всегда удается узнать направление процесса, так как в уравнении $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ приходится учитывать все факторы, влияющие на величину δQ . Нужен другой критерий.

В принципе можно судить о самопроизвольности процесса, рассматривая работу. Например, если окружающая среда производит работу над системой ($\delta W < 0$), то процесс несамопроизвольный. Для самопроизвольного процесса $\delta W > 0$ (система совершает работу). В состоянии равновесия совершается максимально возможная работа и $\delta W = 0$ (W — максимальна). Сама по себе работа — неудобный критерий, так как работа (как и теплота) зависит от пути процесса (она может быть больше или меньше в зависимости от способа проведения процесса). Поэтому нас будет интересовать *максимальная работа*, главным образом немеханических сил. Найдем критерий (термодинамическую функцию), который был бы связан с работой и являлся при этом функцией состояния, т. е. не зависел бы от пути процесса.

Ранее показали, что δQ процесса при определенных условиях превращается в дифференциал: при изобарных ($P = \text{const}$; $\delta Q_p = dH$) или изохорных ($V = \text{const}$; $\delta Q_v = dU$) условиях тепловой эффект перестает зависеть от пути процесса. Поделив δQ на температуру, также получаем функцию состояния (dS). Воспользуемся этим подходом.

Когда работа не зависит от пути процесса? Для обратимых процессов *в условиях равновесия работа максимальна*.

Найдем полезную работу из объединенного уравнения Гиббса:

$$\delta W' \leq TdS - PdV - dU. \quad (1.50)$$

Очень важно, что в этом уравнении S , V и U находятся под знаком дифференциала, т. е. их изменение определяется только конечным и начальным со-

стоянием (и нет зависимости от пути процесса). Полезная работа зависит от пяти факторов U, S, T, P, V . Следовательно, эти факторы следует учитывать при выяснении направления термодинамического процесса. При проведении химического эксперимента невозможно одновременно учесть изменение всех факторов. Рассмотрим случаи, когда постоянны два параметра.

1. $V = \text{const}; S = \text{const}$.

При изохорно-изоэнтروпийном процессе $dV = 0$ и $dS = 0$, а полезная работа

$$\delta W' \leq -dU. \quad (1.51)$$

Полезная работа изохорно-изоэнтروпийного процесса равна или меньше убыли внутренней энергии, т. е. полезная работа совершается за счет убыли внутренней энергии. Значит, убыль внутренней энергии dU определяет величину полезной работы, и поэтому в этих условиях максимальная полезная работа зависит от функции состояния (dU) и вследствие этого не будет зависеть от пути процесса. При обратимом процессе ($\delta W' = -dU$) полезная работа будет иметь максимальное значение. Если процесс необратимый, то $\delta W' < -dU$, т. е. часть убыли внутренней энергии теряется на бесполезную работу.

Значит, о направлении изохорно-изоэнтروпийного процесса можно судить по изменению внутренней энергии. Если при изохорно-изоэнтропийном процессе внутренняя энергия убывает, то этот процесс — самопроизвольный (если $dU < 0$, то $\delta W' > 0$).

2. $P = \text{const}; S = \text{const}$.

При изобарно-изоэнтропийном процессе $dS = 0$, а полезная работа

$$\delta W' \leq -PdV - dU = -d(U + PV) = -dH \quad (1.52)$$

$$\text{или } \delta W' \leq -dH. \quad (1.53)$$

Критерием направления изобарно-изоэнтропийного процесса выступает изменение энтальпии, и поэтому полезная работа также не зависит от пути процесса. Максимальная полезная работа (находим путем интегрирования уравнения 1.52)

$$W' = U_1 - U_2 - P(V_2 - V_1) = -(U_2 + PV_2) + (U_1 + PV_1) = -\Delta H.$$

Для самопроизвольного изобарно-изоэнтропийного процесса максимальная полезная работа будет равна убыли энтальпии.

3. $U = \text{const}; V = \text{const}$.

В этих условиях $dU = 0$, $dV = 0$, и поэтому

$$\delta W' \leq TdS. \quad (1.54)$$

В данном случае энтропия выступает критерием направления процесса для любой системы (не только изолированной). Однако такое условие на практике не используют.

4. $V = \text{const}; T = \text{const}$.

Примерами изохорно-изотермического процесса служат опыты в автоклаве при постоянной температуре. Так как $dV = 0$,

$$\delta W' \leq TdS - dU = -d(U - TS) = -dF, \quad (1.55)$$

где

$$F = U - TS \quad (1.56)$$

представляет собой новую функцию, которая называется *функцией или энергией Гельмгольца*. Энергия Гельмгольца является функцией состояния, так как включает в себя две функции состояния U и S . Размерность F (как и внутренней энергии) — Дж/моль. Абсолютное значение F измерить невозможно, так как нельзя вычислить или экспериментально измерить абсолютное значение внутренней энергии, входящей в уравнение. В термодинамических расчетах используют dF или ΔF .

Таким образом, при изохорно-изотермических условиях полезная работа совершается за счет убыли энергии Гельмгольца (самопроизвольный процесс).

Однако из уравнения $F = U - TS$ или $U = F + TS$ следует, что не вся внутренняя энергия U может превратиться в максимальную полезную работу в виде энергии Гельмгольца F , а лишь часть. Поэтому эту часть внутренней энергии принято называть *свободной энергией* (Гельмгольца) при обратимом проведении процесса. Вторая часть внутренней энергии, равная TS , следовательно, является *связанной энергией* и не может быть превращена в работу.

Для вычисления максимальной полезной работы обратимых процессов при изохорно-изотермических условиях воспользуемся интегральной формой уравнения $\delta W' = -dF$:

$$W' = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = -(U_2 - TS_2) + (U_1 - TS_1) = -\Delta F. \quad (1.57)$$

Последнее уравнение раскрывает *физический смысл энергии Гельмгольца* — это максимальная полезная работа при обратимых изохорно-изотермических процессах.

5. $P = \text{const}$; $T = \text{const}$.

При изобарно-изотермических условиях (химические опыты в любом реакторе при постоянной температуре и постоянном атмосферном давлении)

$$\delta W' \leq TdS - PdV - dU = -d(U + PV - TS) = -dG, \quad (1.58)$$

где

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (1.59)$$

представляет собой новую функцию, которая называется *функцией, или энергией, Гиббса*. Энергия Гиббса (как и энергия Гельмгольца) также является функцией состояния, так как включает в себя три функции состояния U , V и S . Размерность G (как и внутренней энергии) — Дж/моль. По определению G включает в себя внутреннюю энергию, абсолютное значение которой неизвестно и невозможно определить, и поэтому принципиально невозможно вычислить и абсолютное значение энергии Гиббса. При термодинамических процессах вычисляют изменение энергии Гиббса.

При самопроизвольном изобарно-изотермическом процессе полезная работа совершается за счет убыли энергии Гиббса.

Как и в случае с F , для $G = H - TS$ или $H = G + TS$ можно утверждать, что энергия Гиббса является *свободной энергией* и представляет ту часть энергии системы в виде энтальпии, которая при обратимом проведении процесса может превратиться в максимальную полезную работу. *Связанная энергия* системы, которая не может превратиться в работу, и в данном уравнении равна произведению TS . Следовательно, *максимальная полезная работа при обратимых изобарно-изотермических процессах будет равна убыли энергии Гиббса* (физический смысл).

Подытожим выбор условия самопроизвольности протекания процессов до достижения равновесия с использованием термодинамических функций. В зависимости от «внешних условий» выбирается вполне конкретная термодинамическая функция состояния. При этом в случае самопроизвольного процесса внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гиббса и энергия Гельмгольца убывают, а энтропия — возрастает.

Постоянные Параметры	Функция в условиях равновесия	Уравнение (для обратимых поцессов)
V, U	$\max S$	$\delta W' = TdS$
S, V	$\min U$	$\delta W' = -dU$
S, P	$\min H$	$\delta W' = -dH$
V, T	$\min F$	$\delta W' = -dF$
P, T	$\min G$	$\delta W' = -dG$

Во всех рассмотренных случаях система совершает работу ($\delta W' > 0$).

Рассмотрим процессы, единственным видом работы в которых является работа расширения, и поэтому $\delta W' = 0$. Тогда вместо уравнений (1.55) и (1.58) получим

$$dG \leq 0 \quad \text{или} \quad \Delta G \leq 0$$

$$dF \leq 0 \quad \text{или} \quad \Delta F \leq 0.$$

При равновесии $\Delta G = 0$ и $\Delta F = 0$, а функции G и F принимают минимальное значение (не равное нулю).

Изменение энергии Гиббса является критерием направления процесса и условия равновесия при P и $T = \text{const}$.

Изменение энергии Гельмгольца является критерием направления процесса и условия равновесия при V и $T = \text{const}$.

Степень самопроизвольного протекания (глубина) термодинамического процесса определяется изменением G или F до достижения минимального значения. Если исходное состояние системы сильно отличается от равновесного состояния, то будет наблюдаться значительное изменение G или F , а глубина процесса будет большая. Если исходное состояние мало отличается от равновесного, то величины ΔG и ΔF будут невелики и процесс будет протекать на небольшую глубину.

Таким образом, рассмотренный метод термодинамических функций Гиббса отвечает на вопрос второго начала термодинамики о возможности, направ-

лении и пределе протекания процесса. Рассматривая изменение пяти функций (U , H , S , F , G) при определенных внешних условиях, можно описать любую термодинамическую систему и любой термодинамический процесс. Невозможно найти одну универсальную функцию, которая описывала бы все случаи в природе. Следует заметить, что все эти пять функций взаимосвязаны; основу этой связи составляет внутренняя энергия (см. формулы 1.46–1.58).

Рассмотрим, в каких случаях F и G можно использовать для описания состояния термодинамической системы и протекающих в ней процессов. Для этого продифференцируем уравнения $F = U - TS$; $G = U + PV - TS$ (чтобы узнать о том, как будет протекать процесс, надо определить изменение величины, описывающей этот процесс, т. е. дифференциал).

$$dF = dU - TdS - SdT. \quad (1.60)$$

С учетом объединенного уравнения Гиббса $TdS = dU + PdV$ при $\delta W' = 0$ получаем

$$dF = -PdV - SdT.$$

Для необратимого процесса

$$dF < -PdV - SdT.$$

В общем случае

$$dF \leq -PdV - SdT. \quad (1.61)$$

Полученное уравнение показывает, что энергию Гельмгольца можно использовать как функцию состояния в системах, когда переменными параметрами выступают объем и температура. Из этого уравнения также следует, что *самопроизвольно могут протекать при постоянном объеме и температуре только те процессы, которые сопровождаются уменьшением энергии Гельмгольца до минимума*. Лишь при изохорно-изотермических условиях $dV = 0$, $dT = 0$, а $dF \leq 0$. При равновесии $dF = 0$; для неравновесного процесса $dF < 0$.

Выясним изменение энергии Гельмгольца, если химический эксперимент проводится при переменном объеме реактора (реакционной смеси) и постоянной температуре. Для этого необходимо вычислить частную производную F по объему при постоянной температуре

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P, \quad (1.62)$$

которая равна давлению. В химическом эксперименте при постоянном объеме и переменной температуре частная производная F по температуре (показывает, каким образом меняется энергия Гельмгольца при варьировании температуры при $V = \text{const}$) равна энтропии химической системы

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S. \quad (1.63)$$

Аналогичные математические выкладки характерны и для энергии Гиббса:

$$G = U + PV - TS; \quad dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT. \quad (1.64)$$

Учитывая $TdS = dU + PdV$ при $\delta W' = 0$, получаем

$$dG = VdP - SdT.$$

Для необратимого процесса

$$dG < VdP - SdT.$$

В общем случае

$$dG \leq VdP - SdT. \quad (1.65)$$

Энергия Гиббса как термодинамическая функция может быть использована для описания систем, состояние которых зависит от температуры и давления.

В системе при постоянных температуре и давлении самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса до некоторого минимума, не равного нулю. При изобарно-изотермических условиях $dP = 0$, $dT = 0$, а $dG \leq 0$. При равновесии $dG = 0$; для неравновесного процесса $dG < 0$.

Частные производные энергии Гиббса по температуре или давлению (в эксперименте сохраняется постоянным один из параметров, а второй меняется) позволяют найти энтропию или объем:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= S; \quad P = \text{const}; T \text{ — изменяется;} \\ -\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T &= V; \quad T = \text{const}; P \text{ — изменяется.} \end{aligned}$$

1.11.3. Фундаментальные уравнения Гиббса

Первым фундаментальным уравнением выступает объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики (1.49):

$$dU \leq TdS - pdV \pm \sum P_k dX_k.$$

Изменение энтальпии при термодинамических процессах можно найти по дифференциальному уравнению (1.14):

$$dH = dU + pdV + VdP.$$

Подставим в (1.14) величину dU из (1.49):

$$dH \leq TdS + VdP \pm \sum P_k dX_k. \quad (1.66)$$

Аналогично используя определения $F = U - TS$ и $G = U + pV - TS$, дифференцируя их, после подстановки величины dU из (1.49–1.57) получим:

$$dF \leq -SdT - pdV \pm \sum P_k dX_k, \quad (1.67)$$

$$dG \leq -SdT + VdP \pm \sum P_k dX_k. \quad (1.68)$$

На этих фундаментальных уравнениях Гиббса зиждется практически вся термодинамика. Эти уравнения состояния систем называются фундаментальными, так как составляют основу математического аппарата химической термодинамики. Они пригодны для описания любой термодинамической системы (химическая реакция, фазовый переход и т. д.). Фундаментальность этих уравнений заключается также и в том, что они позволяют описать самые разнообразные термодинамические процессы (химические реакции, фазовые переходы и другие физико-химические процессы). При этом выбирают одно из этих уравнений в зависимости от условий проведения процесса. Если переменными являются P и T (могут быть и зафиксированы), то следят за изменением энергии Гиббса, а уравнением состояния термодинамической системы является (1.68).

Фундаментальные уравнения Гиббса можно записать, воспользовавшись следующей схемой на рисунке 1.1 (полезная работа не представлена).

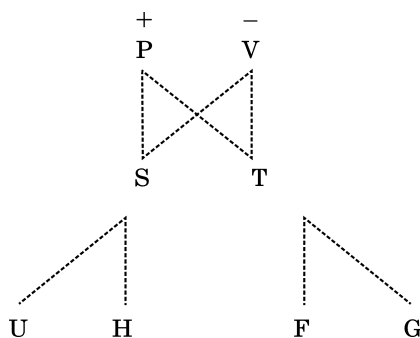


Рис. 1.1

Взаимосвязь термодинамических потенциалов

На одной линии с термодинамическими функциями лежат параметры, входящие в фундаментальные уравнения в виде дифференциала со знаком «+» или «-». По горизонтали расположены величины, входящие в уравнения в виде произведения.

Внутреннюю энергию, энтальпию, энергию Гельмгольца и энергию Гиббса называют также *характеристическими функциями*, так как их значения и значения их производных достаточны для полного описания системы. Термодинамические параметры, входящие в фундаментальные уравнения Гиббса под знаком дифференциала, являются *естественными переменными* этих функций. Например, для энергии Гиббса естественными переменными выступают давление и температура.

Характеристические функции называются *термодинамическими потенциалами*, если их убыль в равновесных процессах, происходящих при постоянстве соответствующей пары естественных переменных, равна максимальной полезной работе. Наиболее часто применяют в качестве термодинамических потенциалов рассмотренные выше функции U, H, F, G .

Свойства термодинамических потенциалов:

– характеризуют разные виды энергии, которая может расходоваться или выделяться при термодинамических процессах в зависимости от условий проведения процесса;

- экстенсивные величины;
- аддитивные величины;
- функции состояния;
- характеристические функции;
- при непрерывном изменении термодинамических параметров изменяются непрерывно. При изобарно-изотермических и изохорно-изотермических фазовых превращениях энтальпия и внутренняя энергия меняются скачкообразно, а энергии Гиббса и Гельмгольца сохраняются постоянными;
- значения ΔU , ΔH , ΔF , ΔG характеризуют глубину протекания термодинамического процесса;
- по знаку (положительный или отрицательный) величин ΔU , ΔH , ΔF , ΔG судят о направлении процесса;
- имеют экстремумы в условиях равновесия.

1.11.4. Химический потенциал

При протекании химических и физико-химических процессов число молей компонентов в системе, как правило, меняется. Такие системы называются открытыми. При химических реакциях число молей исходных веществ уменьшается, конечных — возрастает. При фазовых переходах количество молей вещества в одной фазе уменьшается, в другой — возрастает.

Допустим, что система гомогенна и в любой части системы термодинамические свойства одинаковы. Для открытых систем термодинамические потенциалы будут зависеть не только от естественных параметров, но и от количества вещества (например, при протекании химической реакции изменение энергии Гиббса зависит также от изменения числа молей как исходных, так и конечных продуктов).

Закрытые системы	Открытые системы
$G = f(P, T)$	$G = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$
$F = f(V, T)$	$F = f(V, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$
$H = f(S, P)$	$H = f(S, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$
$U = f(S, P)$	$U = f(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$

Рассмотрим зависимость термодинамического потенциала от количества компонентов на примере энергии Гиббса.

G — функция состояния, и поэтому dG будет полным дифференциалом

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n \angle n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{P, T, n \angle n_2} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{P, T, n \angle n_k} dn_k \quad (1.69)$$

$n \angle n_k$ — за исключением n_k , все остальные параметры постоянны.

Уравнение (1.68) означает, что в случае открытых систем изменение энергии Гиббса есть функция не только P и T , но и количества компонентов.

Обозначим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n\angle n_i} = \mu_i, \quad (1.70)$$

где μ_i — химический потенциал (ввел Гиббс, 1875).

Химический потенциал i -го компонента равен, например, приращению энергии Гиббса при добавлении одного моля этого компонента к большому объему системы при постоянных T и P и числа молей всех остальных компонентов.

«Большой объем» необходим с целью сохранения постоянными P , T и состава в ходе добавления i -го компонента.

Химический потенциал чистого вещества равен энергии Гиббса одного моля этого вещества

$$\mu_i = G_i \quad \text{при } n_i = 1 \text{ моль.} \quad (1.71)$$

Вернемся к уравнению (1.68) и запишем в следующем виде:

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (1.72)$$

Уравнение (1.72) — это фундаментальное уравнение Гиббса для открытых систем.

Подобным образом можно найти химический потенциал и через другие характеристические функции.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n\angle n_i}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n\angle n_i}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n\angle n_i}. \quad (1.73)$$

Химический потенциал есть мера изменения термодинамических потенциалов при постоянстве их естественных параметров и количества (числа молей) всех компонентов за исключением количества того компонента, которое изменяется в ходе процесса.

С учетом уравнений (1.69)–(1.73) фундаментальные уравнения Гиббса для открытых систем предстанут в виде:

$$dF = -pdV - SdT + \sum \mu_i dn_i; \quad (1.74)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i; \quad (1.75)$$

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i. \quad (1.76)$$

При постоянстве естественных параметров фундаментальные уравнения Гиббса для открытых систем запишутся:

$$P, T = \text{const}; \quad dG = \sum \mu_i dn_i$$

$$V, T = \text{const}; \quad dF = \sum \mu_i dn_i$$

$$S, P = \text{const}; \quad dH = \sum \mu_i dn_i$$

$$S, V = \text{const}; \quad dU = \sum \mu_i dn_i$$

В этом случае dG , dF , dH , dU характеризуют максимальную полезную работу (произведение интенсивного фактора на изменение экстенсивного фактора).

$\sum \mu_i dn_i$ характеризует полную химическую работу:

$$\delta W_{\text{химич.}} = \sum \mu_i dn_i. \quad (1.77)$$

Формула (1.77) раскрывает *физический смысл химического потенциала как силы в явлениях переноса вещества при химических превращениях*. Химическая работа — это работа переноса в химических реакциях, связанная с перемещением масс.

Чтобы представить изменение μ_i в самопроизвольных процессах и при равновесии, рассмотрим систему с энергией G при $P, T = \text{const}$. Пусть система закрыта. Разделим ее на две части. Так как G — величина аддитивная, то $G = G_1 + G_2$. Примером может служить фазовое равновесие, схематически изображенное на рисунке 1.2.

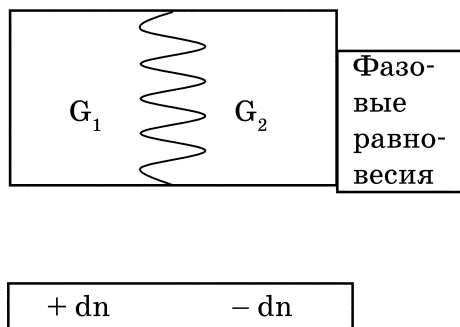


Рис. 1.2

Изменение энергии Гиббса при фазовом превращении

Пусть из одной части системы в другую перейдет dn вещества. Так как химический потенциал характеризует изменение G за счет изменения n , получим:

$$dG = dG_1 + dG_2 = \mu_1 dn + \mu_2(-dn) = (\mu_1 - \mu_2)dn.$$

После перехода вещества в системе устанавливается равновесие, и поэтому $dG = 0$ или $(\mu_1 - \mu_2)dn = 0$.

Так как $dn \neq 0$, нулю равна разность химических потенциалов

$$(\mu_1 - \mu_2) = 0; \quad \mu_1 = \mu_2.$$

В условии равновесия химические потенциалы частей системы равны.

Если протекает самопроизвольный процесс, то $dG < 0$;

$(\mu_1 - \mu_2)dn < 0$; dn — положительная величина, и поэтому

$$\mu_1 - \mu_2 < 0; \quad \mu_1 < \mu_2.$$

Процесс будет протекать с уменьшением μ до тех пор, пока не сравняются химические потенциалы всех частей системы. Следовательно, μ_i позволяет определить направление процесса.

Подобным образом изменяется химический потенциал при термодинамическом процессе с участием индивидуального вещества. Если в процессе принимает участие смесь веществ, то следует рассматривать изменение химического потенциала каждого компонента в отдельности.

1.11.5. Химический потенциал идеального и реального газов

Любые равновесные свойства газов можно выразить через химический потенциал, если известна зависимость μ от температуры и давления. Используя химический потенциал, можно выразить равновесные свойства не только чистых газов, но и их смесей.

Если в ходе термодинамического процесса будут изменяться давление и температура при постоянстве числа молей компонента, то изменение энергии Гиббса будет описываться фундаментальным уравнением для закрытых систем:

$$dG = -SdT + VdP$$

(полезная работа не совершается, так как не изменяется число молей компонента). Для 1 моля индивидуального вещества $G_i = \mu_i$, и поэтому при постоянной температуре справедливы соотношения:

$$dG = d\mu = VdP; \quad (1.78)$$

$$\mu = \text{const} + \int VdP, \quad (1.79)$$

где const — константа интегрирования; она не зависит от давления, но зависит от температуры.

Чтобы решить уравнение (1.79), надо знать связь между V и P при $T = \text{const}$, т. е. уравнение состояния рассматриваемого вещества.

Для идеального газа мольный объем: $V_m = \frac{RT}{P}$.

Тогда

$$d\mu = RT \frac{dP}{P} = RT d \ln P;$$

$$\int_1^2 d\mu = \int_{P_{\text{станд}}}^P RT d \ln P;$$

$$\mu - \mu^0 = RT \ln \frac{P}{P^0}.$$

μ^0 — стандартный химический потенциал (характеризует стандартное состояние, которое выбрано в качестве исходного).

Если $P_{\text{станд}}^0 = 1$ атм, то

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P. \quad (1.80)$$

В уравнении (1.79) давление P надо выражать в атмосферах, поскольку стандартное давление $P_{\text{станд}}^0$ было представлено в атмосферах.

Общее давление в смеси идеальных газов складывается из давлений отдельных газов. Уравнение Менделеева — Клапейрона является справедливым как для отдельного идеального газа, так и для их смеси (в идеальном газе нет взаимодействия, и поэтому не надо учитывать межмолекулярные взаимодействия в уравнении состояния идеального газа). Можно сказать, что i -й идеальный газ в смеси ведет себя так же, как и чистый i -й идеальный газ. Поэтому в приведенных выше уравнениях вместо общего давления можно подставить парциальные давления (P_i).

Тогда

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i. \quad (1.81)$$

Химический потенциал реального газа можно вычислить двумя способами. Первый способ состоит в том, что для решения уравнения $d\mu = VdP$ объем газа выражают через давление, используя одно из уравнений реального газа. При этом получаются сложные математические уравнения, неудобные в работе. Другой способ вычисления химического потенциала реального газа предложил Льюис. В этом случае используются те же выражения, что и для вычисления химического потенциала чистого идеального газа, но вместо давления в них подставляют новую переменную — фугитивность (летучесть) f .

$$d\mu = RTd \ln f_i; \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i. \quad (1.82)$$

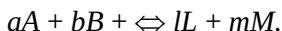
Фугитивность представляет собой величину, которую надо подставить в выражение для μ идеального газа, чтобы получить значение μ для реального газа.

$\gamma = \frac{f}{P}$ — коэффициент летучести — *мера работы переноса системы из реального состояния в идеальное* (физический смысл);

f — имеет размерность давления, γ — безразмерна.

1.11.6. Изменение химического потенциала в химических реакциях

Пусть протекает химическая реакция:



Если в ходе реакции изменяется число молей n_A , то изменятся и n_B , и n_L , и n_M . Ранее было сказано, что химический потенциал связан с изменением числа молей компонента. По определению $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{\neq i}} = \mu_i$ должно меняться число

молей одного компонента, а число молей других компонентов должно оставаться постоянным. Тогда возникает вопрос: можно ли использовать химический потенциал для описания химических реакций? Да, если рассматривать *изменение* химического потенциала при протекании химической реакции, связанное с изменением числа молей компонентов.

Для химической реакции отношение изменения числа молей к стехиометрическому коэффициенту остается постоянным. Оно равно изменению химической переменной:

$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \dots = \frac{dn_L}{l} = \frac{dn_M}{m} = \dots = d\chi. \quad (1.83)$$

χ — химическая переменная. Показывает массу каждого компонента, вступившего в реакцию, в эквивалентных единицах, т. е. глубину реакции.

$\chi = 0$ — нет реакции; $\chi = 1$ — реакция прошла полностью.

χ — одинакова для всех компонентов в любой момент времени.

χ — характеризует только одну реакцию. Каждая реакция имеет свою химическую переменную.

Из (1.82) следует: $-dn_A = ad\chi$; $-dn_B = bd\chi$; $dn_L = ld\chi$; $dn_M = md\chi$.

Химическую реакцию можно рассматривать как процесс в открытой термодинамической системе, и поэтому фундаментальное уравнение Гиббса запишется так:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i,$$

где

$$\begin{aligned} \sum \mu_i dn_i &= \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_L dn_L + \mu_M dn_M + \dots = \\ &= -\mu_A ad\chi - \mu_B bd\chi + \mu_L ld\chi + \mu_M md\chi + \dots = \left(\sum v_i' \mu_i' - \sum v_i \mu_i \right) d\chi. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$dG = -SdT + VdP + \left(\sum v_i' \mu_i' - \sum v_i \mu_i \right) d\chi. \quad (1.84)$$

Теперь G предстает как функция трех переменных параметров: P , T , χ (уже не надо учитывать $dn_1, dn_2, \dots, dn_k$).

При изобарно-изотермическом равновесии $dG_{P,T} = 0$, но $d\chi \neq 0$.

Тогда

$$\sum v_i' \mu_i' - \sum v_i \mu_i = 0 \quad \text{или} \quad \sum v_i \mu_i = \sum v_i' \mu_i'. \quad (1.85)$$

Равенство (1.85) представляет *термодинамическое условие достижения равновесия в ходе химической реакции: при химическом равновесии сумма химических потенциалов исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов равна сумме химических потенциалов конечных продуктов с учетом их стехиометрических коэффициентов.*

При превращении исходных веществ в конечные $dG_{p,T} < 0$. Значит,

$$\sum \nu_i' \mu_i' - \sum \nu_i \mu_i < 0 \quad \text{или} \quad \sum \nu_i' \mu_i' < \sum \nu_i \mu_i. \quad (1.86)$$

Уравнения (1.85) и (1.86) показывают, что изменения химических потенциалов компонентов в ходе реакции взаимосвязаны, и поэтому их следует рассматривать в совокупности.

Вопросы для самоконтроля

1. Приведите конкретный пример взаимосвязи термодинамической системы и окружающей среды.
2. Какие физические величины чаще всего используются в уравнении состояния термодинамической системы?
3. Сопоставьте отличительные признаки термодинамических методов описания состояния системы.
4. Проанализируйте методы описания термодинамических процессов.
5. Каким образом математически описывается влияние какого-либо параметра на термодинамический процесс?
6. Почему малые изменения в термодинамической системе описываются в виде производной, а конечные (большие) изменения находят путем интегрирования (например, фундаментальных уравнений Гиббса)?
7. В чем заключается суть метода Гиббса?
8. Какие величины называются термодинамическими потенциалами?
9. Раскройте смысл понятия «естественные переменные».
10. Физический смысл внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса и энтропии.
11. Физический смысл химического потенциала.
12. Как определяют химический потенциал?
13. Отличительные признаки понятий «термодинамический потенциал» и «химический потенциал».
14. Какие физические величины являются функциями состояния?
15. В чем различие первого и второго начал термодинамики?
16. Почему законы термодинамики являются всеобщими и описывают любые термодинамические процессы в любых термодинамических системах?
17. Как описывается равновесное состояние (химическое, фазовое и т. п.) в химической термодинамике?
18. Каким образом термодинамически выявляется направление физико-химического процесса?

Изучив данную главу, студент **должен знать:**

- основные понятия и определения химической термодинамики;
- методы описания состояния термодинамической системы;
- физический смысл термодинамических параметров и функций, используемых для описания термодинамической системы;

- методы описания термодинамических процессов;
- основные законы химической термодинамики.

Студент должен уметь:

- применять теоретические положения для описания конкретных химических реакций и других физико-химических процессов;
- вычислять изменения термодинамических потенциалов в ходе физико-химических процессов;
- пользоваться справочной литературой;
- корректно выбирать термодинамические потенциалы для описания физико-химических процессов в зависимости от условий их проведения.

ГЛАВА 2

ТЕРМОХИМИЯ

В первой главе изложены общие закономерности протекания термодинамических процессов, характерные для любой термодинамической системы. В настоящей главе будет рассмотрено приложение этих законов для описания термохимических процессов.

Термохимия представляет собой раздел термодинамики, посвященный теплотам химических реакций и определению изменений внутренней энергии и энтальпии этих макроскопических систем. Термохимические данные используют в технологии, определении теплотворной способности топлива, энергии химической связи, строении молекул и т. п.

При протекании любой химической реакции в исходных веществах разрываются химические связи (на это затрачивается энергия), а в конечных продуктах образуются новые связи (при этом энергия выделяется). Количество выделяемой (экзотермические реакции) или поглощаемой (эндотермические реакции) теплоты в ходе химического процесса есть фактически баланс количества затрачиваемой и количества образующейся энергии при разрыве и образовании химических связей. Теплота не является функцией состояния, и поэтому её величина будет зависеть от внешних условий проведения химической реакции. При проведении химической реакции в изолированном реакторе с постоянным объемом теплота реакции будет равна изменению внутренней энергии $Q_V = \Delta U$. Если химическая реакция проводится при постоянном внешнем атмосферном давлении, то теплота реакции равна изменению энтальпии $Q_P = \Delta H$. Поэтому в настоящее время энергетические изменения в ходе химической реакции определяют не по теплоте, а по величине приращения или убыли внутренней энергии или энтальпии. Поэтому в термохимии используют величину, называемую **тепловым эффектом**. Следует различать понятия «теплота процесса» и «тепловой эффект процесса». «Теплота процесса» — это количество энергии (δQ), поглощаемой или выделяемой в ходе реакции. При определении теплоты процесса не накладываются строгие ограничения на условия проведения процесса, например, могут меняться температура, давление, объем. Термин «тепловой эффект» применяют в том случае, если *процесс проводят термодинамически необратимо при постоянном давлении или постоянном объеме, а продукты реакции имеют ту же температуру, что и исходные вещества*. В этом случае теплота процесса называется тепловым эффектом и определяется по изменению энтальпии или внутренней энергии. В термохимии тепловой эффект определяют обычно в виде ΔH , так как экспериментально удобнее поддерживать постоянным давление (внешнее атмосферное). При определении теплот сгорания органических веществ в герметично замкнутом автоклаве при неизменном объеме определяют ΔU . Эти величины при стандартных условиях обозначают ΔH^0 и ΔU^0 .

Химическая реакция, как и любая термодинамическая система, описывается фундаментальными уравнениями Гиббса (уравнения 1.49 и 1.66). Первое слагаемое этих уравнений показывает, что тепловой эффект химической реак-

ции в виде $Q_V = \Delta U$ или $Q_P = \Delta H$ зависит не только от температуры эксперимента, но и изменения энтропии вследствие превращения структур исходных соединений в структуры конечных продуктов. Вторые слагаемые рассматриваемых уравнений 1.49 и 1.66 характеризуют влияние переменных естественных параметров на тепловой эффект химической реакции. Третьи слагаемые данных уравнений связывают тепловой эффект с величиной химической (полезной) работы.

Найдем связь между ΔH и ΔU газовой химической реакции:

$$aA + bB = lL + mM.$$

При протекании этой реакции в стандартных условиях изменение мольных объемов газообразных веществ равно

$$\Delta n = (l + m) - (a + b) = \sum n_i' - \sum n_i, \quad (2.1)$$

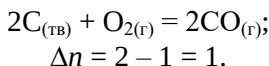
где $\sum n_i'$ и $\sum n_i$ — суммы числа молей конечных и исходных продуктов, соответствующих стехиометрическим коэффициентам.

Так как $H = U + PV$, то $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$.

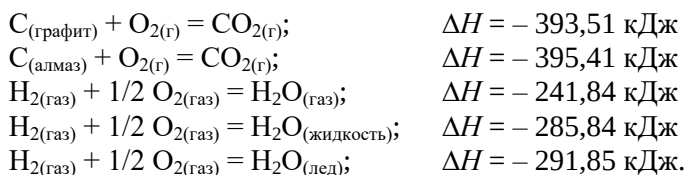
Если принять, что продукты реакции подчиняются закону идеального газа $PV = nRT$ или $\Delta(PV) = \Delta nRT$, получим

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (2.2)$$

Допустим, что в химической реакции участвуют и газообразные вещества, и соединения в конденсированном состоянии. Принято считать, что мольные объемы конденсированных веществ по ходу реакции не изменяются и поэтому их не учитывают в уравнении (2.1) (так как за счет этих веществ не совершается работа расширения). Например, для реакции



В термохимии используют термохимические уравнения. *Термохимические уравнения — это уравнения химических реакций, в которых наряду с формулами химических соединений указываются и тепловые эффекты (в правой части уравнения).* Тепловой эффект пропорционален количеству реагирующих веществ. Например, при сгорании 1 моля или 12 грамм углерода (графит), выделяется 393,51 кДж теплоты, а при сгорании 120 грамм углерода выделится в 10 раз больше теплоты. Поэтому тепловой эффект в термохимических уравнениях относят к такому количеству реагентов, когда число молей исходных и конечных продуктов равно их стехиометрическим коэффициентам. При написании термохимических уравнений необходимо также указывать агрегатное состояние веществ, T и P . Например, термохимические уравнения сгорания углерода и водорода при $P = 1$ атм и $T = 298$ К будут выглядеть следующим образом:



Из этих примеров видно, что количество выделяемой теплоты зависит от агрегатного состояния как исходных, так и конечных продуктов реакции. Приведенные значения тепловых эффектов наблюдаются в том случае, если эти реакции проводят при постоянном внешнем давлении 1 атм и постоянной температуре 298К (25°C). При другой температуре эксперимента величины тепловых эффектов будут иметь иные значения.

Химические реакции часто сопровождаются физическими процессами (например, фазовые переходы). Поэтому в термохимии рассматривают следующие тепловые эффекты:

$\Delta_r H$ — тепловой эффект какой-либо конкретной реакции;

$\Delta_f H$ — энтальпия образования вещества;

$\Delta_c H$ — энтальпия сгорания вещества;

$\Delta_s H$ — энтальпия сублимации (возгонки);

$\Delta_v H$ — энтальпия испарения;

$\Delta_m H$ — энтальпия плавления;

$\Delta_{tr} H$ — энтальпия фазового перехода.

2.1. Основные постулаты термохимии

Постулат первый — это закон Гесса, сформулированный русским академиком Гессом Германом Ивановичем в 1840 году еще до открытия первого начала термодинамики. В современной формулировке он гласит следующее: *тепловой эффект процесса не зависит от пути процесса (промежуточных стадий), а определяется только начальным и конечным состоянием системы при условии, что P или V будут постоянны*. Действительно, тепловой эффект определяют в виде изменения энтальпии ΔH или внутренней энергии ΔU , которые являются функциями состояния (т. е. зависят только от исходного и конечного состояний).

Закон Гесса является применением первого начала термодинамики к термохимическим процессам.

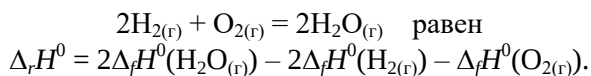
Некоторые области применения закона Гесса:

- расчет теплового эффекта реакций, которые невозможно провести;
- некоторые органические реакции протекают слишком долго, и поэтому их тепловые эффекты рассчитывают;
- если для рассматриваемой реакции нет справочных данных и т. д.

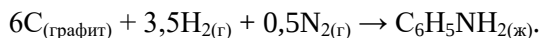
Постулат второй (следствие из закона Гесса). *Тепловой эффект любой реакции равен разности между суммой энтальпий образования конечных веществ и суммой энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов при формулах этих веществ в уравнении реакции*

$$\Delta H = \sum_{\text{конечные}} \nu'_i \Delta_f H_i^0 - \sum_{\text{исходные}} \nu_i \Delta_f H_i^0, \quad (2.3)$$

где $\sum \nu'_i \Delta_f H_i^0$ и $\sum \nu_i \Delta_f H_i^0$ — сумма энтальпий образования конечных и исходных продуктов реакции. Например, тепловой эффект реакции



Энтальпией образования принято называть тепловой эффект реакции образования (при $P = \text{const}$) 1 моля какого-либо соединения из составляющих его простых веществ. При этом принимается, что простые вещества реагируют в виде той модификации и в том агрегатном состоянии, которые отвечают наиболее устойчивому их состоянию при данной температуре и давлении 101,325 кПа (стандартные условия). При стандартных условиях энтальпию образования обозначают $\Delta_f H_i^0$.



Энтальпии образования простых веществ условно приняты равными нулю. Например, $\Delta_f H^0(\text{C}) = 0$; $\Delta_f H^0(\text{H}_2) = 0$; $\Delta_f H^0(\text{N}_2) = 0$. Вторым постулат является следствием закона Гесса, который дает возможность рассчитать энтальпию трудно осуществляемой реакции, исходя из тепловых эффектов легко осуществляемых реакций. В качестве последних обычно принимают теплоты образования химических соединений.

Третий постулат. Тепловой эффект любой реакции равен разности между суммой энтальпий сгорания исходных веществ и суммой энтальпий сгорания конечных продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов при формулах этих веществ в уравнении реакции.

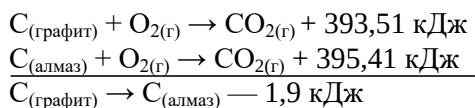
$$\Delta H = \sum v_i \Delta_c H - \sum v_i' \Delta_c H \quad (2.4)$$

исходные продукты
вещества реакции

Энтальпией сгорания называется тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моля данного соединения с образованием газообразных продуктов. Особо следует подчеркнуть, что при сгорании органических веществ должны образоваться именно высшие оксиды углерода и водорода (обязательно CO_2 , но не CO) и вода. При сгорании азотсодержащих соединений в эксперименте, как правило, образуется молекулярный азот N_2 , но не оксид, а из серосодержащих соединений в ходе сгорания образуется обычно SO_2 . При сгорании галогенсодержащих органических соединений образуются галогеноводороды.

Четвертый постулат. Тепловой эффект фазового превращения есть алгебраическая сумма тепловых эффектов термохимических уравнений, комбинация которых дает термохимическое уравнение рассматриваемого фазового перехода.

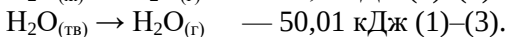
Например, тепловой эффект перехода графита в алмаз $\text{C}_{(\text{графит})} \rightarrow \text{C}_{(\text{алмаз})}$ можно найти, если известны термохимические уравнения реакций горения графита и алмаза (из первого уравнения вычитаем второе):



Комбинацией следующих термохимических уравнений можно рассчитать энтальпии различных фазовых переходов воды:

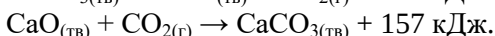
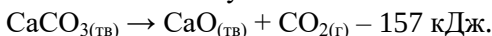
1. $\text{H}_{2(\text{г})} + 0,5 \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 241,84 \text{ кДж.}$
2. $\text{H}_{2(\text{г})} + 0,5 \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 285,84 \text{ кДж.}$
3. $\text{H}_{2(\text{г})} + 0,5 \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})} + 291,85 \text{ кДж.}$

Например:



Этот постулат также является следствием закона Гесса.

Пятый постулат. *Тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования.* Этот постулат известен как закон Лавуазье — Лапласа.



2.2. Влияние на тепловой эффект различных факторов

Химическая реакция, как и любой термодинамический процесс, испытывает воздействие внешних параметров, входящих в фундаментальные уравнения Гиббса (1.49) и (1.66), например температуры, которая оказывает наибольшее влияние. Математически зависимость теплового эффекта (ΔH или ΔU) от температуры описывается производной

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V. \quad (2.5)$$

Конечное изменение величины теплового эффекта в температурном интервале от T_1 до T_2 возможно вычислить путем интегрирования этих формул. Так как энтальпия и внутренняя энергия являются функциями состояния, то можно перейти от частных производных к полным дифференциалам.

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT. \quad (2.6)$$

Чтобы исключить влияние давления, проинтегрируем при постоянном значении $P = 1 \text{ атм}$ (стандартное условие)

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT. \quad (2.7)$$

Очень часто выбирают $T_1 = 298 \text{ К}$:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT. \quad (2.8)$$

Аналогично можно получить зависимость внутренней энергии от температуры:

$$\Delta U_T^0 = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_V dT. \quad (2.9)$$

Уравнения (2.8) и (2.9) содержат в правой части два слагаемых. Первое слагаемое (например, ΔH_{298}^0) характеризует тепловой эффект при стандартных условиях, и оно может быть вычислено на основе второго постулата термодинамики. Второе слагаемое равно разности тепловых эффектов при данной температуре T и при 298 К (более подробно смотри ниже).

Рассмотрим некоторые примеры влияния температуры на тепловой эффект.

Как следует из постулатов термодинамики, тепловой эффект химической реакции зависит от энтальпий каждого реагента и продукта реакции, которые в свою очередь испытывают влияние температуры. Для индивидуального вещества уравнения (2.8) и (2.9) имеют вид

$$\Delta H^0 = \Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^T = \int_{298}^T C_P dT; \quad (2.10)$$

$$\Delta U^0 = \Delta U_T^0 - \Delta U_{298}^0 = \int_{298}^T C_V dT. \quad (2.11)$$

Если вещество является идеальным газом, то теплоемкости C_P и C_V не зависят от температуры, и тогда

$$\Delta H^0 = C_P(T - 298); \quad (2.12)$$

$$\Delta U^0 = C_V(T - 298). \quad (2.13)$$

Для реальных систем (газ, жидкость, твердое тело) теплоемкость зависит от температуры и описывается полиномом. Тогда

$$\Delta H = \int_{298}^T (a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_{-2} T^{-2} + a_3 T^3) dT. \quad (2.14)$$

Зависимость внутренней энергии от температуры (уравнение (2.11)) используется редко.

Если в изучаемом температурном интервале происходят фазовые превращения при нагревании индивидуального вещества, то это обстоятельство следует учитывать при расчете ΔH .

Пример. Рассчитать изменение энтальпии при нагревании льда от -10°C до 150°C .

Решение. Процессы, происходящие при нагревании льда можно представить следующей схемой, изображенной на рисунке 2.1:

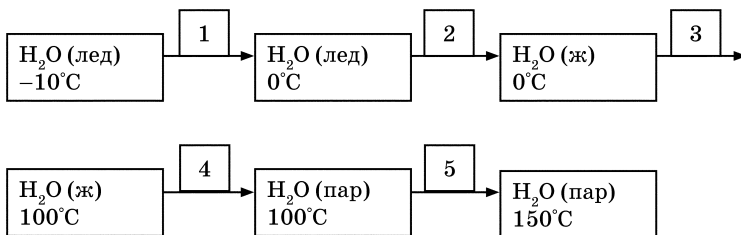


Рис. 2.1

Изменение энтальпии в термическом процессе

Единой формулы расчета ΔH нет, так как необходимо учитывать изменение энтальпии на каждой стадии:

- 1) нагревание льда от -10°C до 0°C ;
- 2) плавление льда при 0°C ;
- 3) нагревание жидкой воды от 0°C до 100°C ;
- 4) испарение воды при 100°C ;
- 5) нагревание пара от 100°C до 150°C .

Такой расчет правомерен, так как энтальпия является функцией состояния и аддитивна.

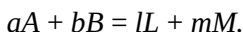
$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 + \Delta H_5^0 = \\ &= \int_{273}^{273} C_{P(\text{лед})} dT + \Delta H_{\text{пл}}^0 + \int_{273}^{373} C_{P(\text{ж})} dT + \Delta H_{\text{исп}}^0 + \int_{273}^{423} C_{P(\text{пар})} dT.\end{aligned}$$

Данные о C_p относятся к определенному температурному интервалу и агрегатному состоянию.

Приведенные выше формулы относятся к 1 молю вещества. Если $n \neq 1$, то все слагаемые умножают на число молей.

Изменение энтальпии при протекании химической реакции.

Рассмотрим химическую реакцию в общем виде:



По закону Гесса (второй постулат)

$$\Delta H^0 = (l\Delta_f H_L^0 + m\Delta_f H_M^0) - (a\Delta_f H_A^0 + b\Delta_f H_B^0) = \sum \nu_i' \Delta_f H_i^{0'} - \sum \nu_i \Delta_f H_i^0.$$

Изменение энтальпии с изменением температуры равно

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P &= l \left(\frac{\partial \Delta_f H_L^0}{\partial T}\right)_P + m \left(\frac{\partial \Delta_f H_M^0}{\partial T}\right)_P - a \left(\frac{\partial \Delta_f H_A^0}{\partial T}\right)_P - b \left(\frac{\partial \Delta_f H_B^0}{\partial T}\right)_P = \\ &= \sum \nu_i' \left(\frac{\partial \Delta_f H_i^{0'}}{\partial T}\right)_P - \sum \nu_i \left(\frac{\partial \Delta_f H_i^0}{\partial T}\right)_P = \sum \nu_i' C_{P_i'} - \sum \nu_i C_{P_i} = \Delta C_P\end{aligned}$$

или

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P, \quad (2.15)$$

где
$$\Delta C_P = (lC_P^L + mC_P^M) - (aC_P^A + bC_P^B). \quad (2.16)$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V. \quad (2.17)$$

Уравнения (2.15) и (2.17) называют уравнениями Кирхгофа в дифференциальной форме. Интегрирование этих уравнений в интервале от 298 К до T дает уравнения (2.8) и (2.9). Следует помнить, что при использовании уравнений (2.15), (2.17), (2.8), (2.9) исходные и конечные продукты должны находиться в одинаковых условиях (T , V , P).

Теплоемкость каждого реагента химической реакции зависит от температуры, и поэтому ΔC_P , вычисленная по (2.16), также будет описываться полиномом.

Пример. Рассчитать ΔC_P для реакции $2C_{(\text{графит})} + O_{2(g)} = 2CO_{(г)}$.

Решение. Выпишем из справочника уравнения для теплоемкостей участников этой реакции:

$$C_{(\text{графит})} \quad C_P = 17,15 + 4,27 \cdot 10^{-3} T - 8,79 \cdot 10^5 / T^2.$$

$$O_{2(g)} \quad C_P = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 / T^2.$$

$$CO_{(г)} \quad C_P = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 / T^2.$$

Величина ΔC_P рассчитывается как разность суммы теплоемкостей конечных продуктов и суммы теплоемкостей исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов. Так как теплоемкости представлены полиномами, получаем

$$\Delta C_P = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2.$$

$$\begin{aligned} \Delta C_P &= (2 \cdot 28,41 - 2 \cdot 17,15 - 31,46) + (2 \cdot 4,10 - 2 \cdot 4,27 - 3,39) \cdot 10^{-3} T = \\ &= -8,94 - 3,73 \cdot 10^{-3} T + 20,43 \cdot 10^5 / T^2. \end{aligned}$$

Тепловой эффект химической реакции можно рассчитать также, используя высокотемпературные составляющие. Расчет основан на формулах $H_T = H_{\text{ст}} + (H - H_{\text{ст}})$ и $\Delta H^0 = \Delta H_{\text{ст}}^0 + \Delta(H^0 - H_{\text{ст}}^0)$, в которых в правой части прибавляется и отнимается одно и то же значение стандартной энтальпии. Очень часто в качестве стандартной температуры используют 298 К:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta(H_T^0 - H_{298}^0). \quad (2.18)$$

Этим уравнением удобнее пользоваться при расчете ΔH_T^0 для индивидуального соединения по сравнению с уравнением (2.10), так как высокотемпературная составляющая $\Delta(H_T^0 - H_{298}^0)$ учитывает и интеграл $\int C_P dT$ и энтальпии фазовых переходов. Значения высокотемпературных составляющих табулированы в справочниках.

В случае химической реакции уравнение (2.18) удобнее представить в виде

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \sum v_i (H_T^0 - H_{298}^0), \quad (2.19)$$

где ΔH_{298}^0 — тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях ($P = 1$ атм, $T = 298$ К); $\sum v_i (H_T^0 - H_{298}^0)$ — алгебраическая сумма высокотемпературных составляющих конечных и исходных продуктов с учетом их стехиометрических коэффициентов.

Пример. Вычислить тепловой эффект реакции:



Решение. Воспользуемся формулой (2.19) и выпишем табличные данные:

Вещество	H ₂	N ₂	NH ₃
$\Delta_f H_{298}^0$ кДж/моль	0	0	–45,90
$H_T^0 - H_{298}^0$ кДж/моль	20,686	21,460	32,604

$$\Delta H_{298}^0 = -45,90 - 3/2 \cdot 0 - 1/2 \cdot 0 = -45,90 \text{ (моль)}.$$

$$\sum v_i (H_T^0 - H_{298}^0) = 32,604 - 3/2 \cdot 20,686 - 1/2 \cdot 21,460 = 6,460 \text{ (кДж/моль)}.$$

$$\Delta H_{1000}^0 = -45,90 + 6,46 = -39,44 \text{ (кДж/моль)}.$$

Высокотемпературные составляющие получают следующим образом:

1) для газообразных веществ вычисляют из спектральных данных (колебательный и вращательный спектры);

2) для твердых и жидких веществ используют данные о температурной зависимости теплоемкости. Рассчитывают как интеграл $\int C_p dT$.

Важно при расчетах проверить, нет ли фазовых переходов в изучаемом температурном интервале. В таблицах приводятся данные, в которых уже учтены фазовые превращения, а также агрегатное состояние вещества.

Применение изобары и изохоры Вант — Гоффа для расчета тепловых эффектов химических реакций.

Тепловые эффекты равновесных химических реакций можно вычислить, используя изобару или изохору Вант — Гоффа:

$$\Delta H = RT_2 \frac{d \ln K_f}{dT} \quad \text{и} \quad \Delta U = RT^2 \frac{d \ln K_a}{dT}.$$

Более подробно об этом будет сказано в главе 5.

Очень часто химические реакции сопровождаются фазовыми переходами. Поэтому целесообразно рассмотреть влияние температуры на энтальпию фазового перехода. Возьмем 1 моль вещества в агрегатном состоянии α и сообщим некоторое количество энергии, чтобы осуществить фазовый переход из состояния α в состояние β ($\alpha \rightarrow \beta$, например жидкость $\rightarrow$ пар) при $P_1 = \text{const}$ и $T_1 = \text{const}$. Тепловой эффект этого фазового перехода равен $\Delta_{tr} H_1$. Если этот процесс будем проводить при $P_2 = \text{const}$ и $T_2 = \text{const}$, то будем иметь $\Delta_{tr} H_2$.

Найдем связь между этими значениями тепловых эффектов. Для фазового перехода как термодинамического процесса справедливо выражение:

$$d\Delta_{tr}H = \Delta C_P dT = (C_P^\beta - C_P^\alpha) dT. \quad (2.20)$$

Интегрирование этого уравнения от T_1 и T_2 дает искомую зависимость:

$$\Delta_{tr}H_2 = \Delta_{tr}H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (C_P^\beta - C_P^\alpha) dT. \quad (2.21)$$

Теплоемкости вещества в агрегатных состояниях α и β зависят от температуры, и поэтому их разность также будет представлена в виде полинома, например

$$(C_P^\beta - C_P^\alpha) = (a_0^\beta - a_0^\alpha) + (a_1^\beta - a_1^\alpha)T + (a_{-2}^\beta - a_{-2}^\alpha)T^{-2}.$$

Полученное уравнение (2.21) позволяет рассчитать энтальпию фазового перехода и при других условиях ($\Delta_{tr}H_3$ при T_3 и P_3), если известны $\Delta_{tr}H_1$ и теплоемкости C_P^β и C_P^α . Для этого в уравнении (2.21) необходимо лишь изменить пределы интегрирования во втором слагаемом (от T_1 до T_3).

2.3. Примеры использования термохимических уравнений

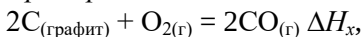
С термохимическими уравнениями можно выполнять любые математические операции: складывать, вычитать, умножать на целые числа и на дроби. Однако при этом следует четко записывать исходные термохимические уравнения:

- 1) $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 \Delta H_1$;
- 2) $\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \leftrightarrow NH_3 \Delta H_2$;
- 3) $\frac{1}{3} N_2 + H_2 \leftrightarrow \frac{2}{3} NH_3 \Delta H_3$.

Естественно, что тепловые эффекты этих реакций будут различны: $\Delta H_1 \neq \Delta H_2 \neq \Delta H_3$. Поэтому обычно записывают уравнение, а рядом тепловой эффект.

Применение термохимических уравнений основано на использовании закона Гесса.

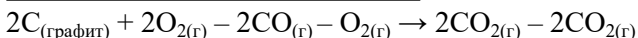
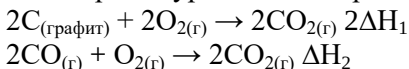
Пример 1. Рассчитать тепловой эффект реакции:



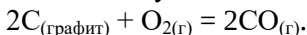
используя следующие термохимические уравнения:

- 1) $C_{(графит)} + O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)} \Delta H_1$;
- 2) $2CO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2CO_{2(г)} \Delta H_2$.

Решение. Умножим эти уравнения на соответствующие коэффициенты и вычтем из первого уравнения второе:

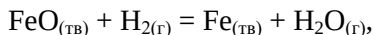


В итоге получается искомое уравнение

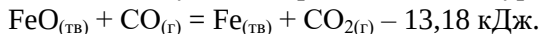


Для вычисления теплового эффекта интересующей реакции необходимо проделать те же операции с тепловыми эффектами известных термохимических уравнений, т. е. $\Delta H_x = 2\Delta H_1 - \Delta H_2$.

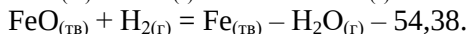
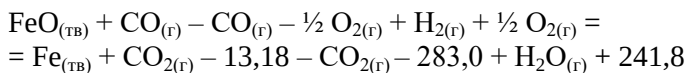
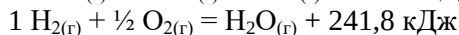
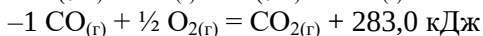
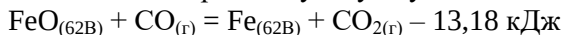
Пример 2. Вычислить тепловой эффект восстановления FeO водородом по уравнению



если известны следующие термохимические уравнения:

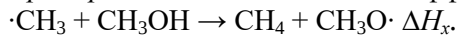


Решение. Как и в предыдущем примере, путем комбинации известных термохимических уравнений необходимо получить уравнение интересующей реакции. Для этого эти уравнения умножим на соответствующие коэффициенты и найдем их алгебраическую сумму:

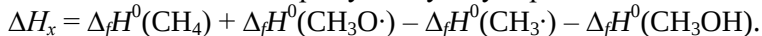


Таким образом, реакция восстановления оксида железа водородом является эндотермической реакцией с $\Delta H = 54,38 \text{ кДж}$.

Пример 3. Рассчитать тепловой эффект реакции:

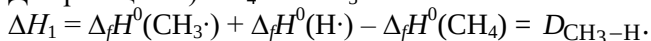


Решение. Согласно второму постулату термохимии



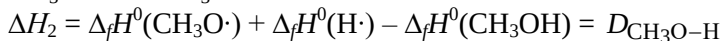
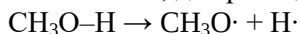
Такой путь определения теплового эффекта требует знания энтальпий образования и молекулярных и радикальных продуктов. Воспользуемся методом комбинации термохимических реакций. Для этого рассмотрим реакции разрыва связей С–Н в метане и О–Н в метиловом спирте.

Для реакции 1) $\text{CH}_4 \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H} \cdot$ величина теплового эффекта

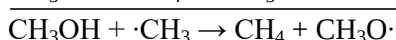
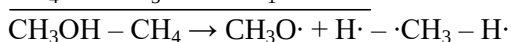


Тепловой эффект реакции разрыва связи С–Н принимают равным прочности этой связи (в пределах погрешности эксперимента).

Аналогично, для реакции 2)



Вычтем из реакции 2) реакцию 1):



Получили рассматриваемую реакцию, и поэтому

$$\Delta H_x = \Delta H_2 - \Delta H_1 = D_{\text{CH}_3\text{O}-\text{H}} - D_{\text{CH}_3-\text{H}}.$$

Таким образом, для расчета теплового эффекта реакции радикального замещения достаточно знать прочности разрываемой и образующейся связей.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем заключается различие в понятиях «теплота процесса» и «тепловой эффект процесса»?
2. Почему теплота процесса зависит от способа проведения процесса?
3. Почему тепловой эффект какой-либо химической реакции можно вычислить путем комбинации известных термохимических уравнений?
4. Какие данные необходимы при использовании уравнения Кирхгофа для расчета тепловых эффектов химических реакций при разных температурах?
5. Как рассчитывается изменение теплоемкости при протекании химической реакции?
6. Проанализируйте влияние температуры на тепловой эффект фазового превращения.

Изучив данную главу, студент **должен знать:**

- основные понятия и определения термохимии;
- термодинамический подход к экспериментальному определению и расчету тепловых эффектов;
- влияние различных факторов на тепловые эффекты.

Студент **должен уметь:**

- применять теоретические положения для расчета тепловых эффектов конкретных химических реакций и других физико-химических процессов;
- вычислять тепловые эффекты физико-химических процессов при разных температурах;
- пользоваться справочной литературой.

ГЛАВА 3

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

В зависимости от внешних условий (T , P) химические реагенты могут быть в трех агрегатных состояниях: газ, жидкость, твердое тело. Например, вода при атмосферном давлении при $T < 273$ К представляет собой лед, в интервале 273–373 К — это жидкость, а при $T > 373$ К находится в парообразном состоянии. Эти агрегатные состояния могут находиться в равновесии. Число сосуществующих фаз зависит от внешних параметров (T , P). Так, жидкая вода при атмосферном давлении 1 атм всегда содержит пар. При $P = 1$ атм и $T = 273,16$ К вода является термодинамической системой, состоящей из льда, жидкости и пара.

Одно и то же вещество в разных агрегатных состояниях имеет разные термодинамические свойства. Кроме того, бывают термодинамические системы, состоящие из нескольких веществ, причем в разных фазах. Естественно, термодинамические свойства таких систем следует рассматривать как совокупность свойств отдельных составляющих.

Из сказанного вытекает ряд вопросов:

- почему агрегатное состояние вещества зависит от внешних параметров?
- какие параметры (кроме упомянутых P и T) влияют на термодинамические свойства вещества?
- при каких условиях наступит равновесие между разными фазами?
- как изменяются термодинамические свойства при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое? Как меняется при этом энергетический запас системы?
- можно ли описать термодинамические свойства многокомпонентных систем, когда входящие в эти системы вещества находятся в разных агрегатных состояниях?

На эти и подобные вопросы будут даны ответы в настоящей главе химической термодинамики.

3.1. Основные понятия и определения

Фаза — гомогенная часть термодинамической системы с постоянными или непрерывно меняющимися экстенсивными параметрами, отделенная поверхностью раздела.

Фаза — это однородность, обладающая во всех точках одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Не следует путать понятия «фаза» и «модификация». Так, лед имеет 6 модификаций, но все они представляют одну твердую фазу, в то время как жидкая вода и лед — это две фазы. Винная кислота в виде одной твердой фазы имеет две модификации (лево- и правовращающая).

Составляющие вещества — это вещества, которые могут быть выделены из системы и способны существовать отдельно от нее. Например, в вод-

ном растворе хлорида натрия имеются разные частицы: молекулы H_2O , димеры $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$ и другие ассоциаты, ионы Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- , H_3O^+ , H_5O_2^+ и другие. Однако составляющих веществ всего два: вода и хлорид натрия.

Для термодинамического описания системы важно выбрать минимальное количество составляющих веществ, которое позволит описать и остальные частицы системы. При этом предъявляются два требования:

- а) минимальность набора (лишь основные);
- б) независимость, т. е. эти частицы не могут быть образованы друг из друга.

Независимые составляющие вещества термодинамической системы называются компонентами. Иными словами, компоненты представляют собой тот самый минимальный набор частиц, который необходим для описания термодинамической системы. Компонент — это макроскопическое чистое вещество данного вида, из которого построена система.

При подсчете числа компонентов надо учитывать и состояние системы. Если в гомогенной системе C составляющих веществ, количество и концентрации которых связаны между собой Y уравнениями, то число компонентов K равно

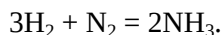
$$K = C - Y. \quad (3.1)$$

Под числом компонентов понимают наименьшее число составляющих веществ, достаточных для образования как всей системы, так и отдельных частей (каждой фазы).

Для нахождения числа компонентов надо знать не только число составных элементов системы, но и условия, при которых они находятся.

Пример. Рассчитать число компонентов системы, в которую входят H_2 , N_2 , NH_3 .

Решение. Если эта система находится при комнатной температуре в отсутствие катализатора (т. е. невозможно химическое взаимодействие), то число составляющих системы равно 3, число компонентов также равно 3. При повышенной температуре возможно химическое взаимодействие:



Это взаимодействие можно описать одним уравнением (связь константы равновесия с концентрациями реагирующих веществ):

$$K_{\text{равн.}} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 * P_{\text{N}_2}}.$$

Тогда, согласно (3.1), система будет двухкомпонентной ($K = C - Y = 3 - 1 = 2$). Если рассматривать это химическое равновесие как разложение аммиака (в начале реакции был только NH_3 , а H_2 и N_2 образуются в ходе реакции), то появляется второе уравнение, устанавливающее количественную связь между объемами реагентов:

$$V(\text{H}_2) = 3V(\text{N}_2)$$

(в ходе реакции объем образующегося водорода в три раза больше объема азота). В этом случае система будет однокомпонентной ($K = C - Y = 3 - 2 = 1$).

Степень свободы термодинамической системы. Обычно рассматривают два аспекта этого понятия:

1. Под числом степеней свободы f понимают число термодинамических параметров, которые можно менять, не изменяя состояние системы.

2. Степень свободы — это вариантность системы. Под числом степеней свободы понимают число независимых переменных, достаточных для термодинамического описания системы. Например, если для описания системы достаточно двух любых параметров, то $f = 2$.

Термодинамические системы различают по трем признакам:

– по числу фаз. Система, содержащая одну фазу, является гомогенной. Гетерогенной называется система, состоящая из двух и более фаз;

– по числу компонентов: однокомпонентные, двухкомпонентные (бинарные), трехкомпонентные и т. д.;

– по числу степеней свободы:

если $f = 0$, то невариантная;

если $f = 1$, то моновариантная;

если $f = 2$, то двухвариантная и т. д.

3.2. Правило фаз Гиббса

Рассмотрим многокомпонентную гетерогенную равновесную систему, состоящую из K компонентов, находящихся в Φ фазах. Для описания состояния этой модели будем рассматривать ее как термодинамическую систему и воспользуемся методом Гиббса. В качестве термодинамических параметров используем температуру, давление и концентрации компонентов (так как эти параметры легко определяются экспериментально). Если фаза состоит из K компонентов, то для описания состава требуется $(K - 1)$ независимых концентраций. Число требуемых концентраций на единицу меньше числа компонентов, так как концентрации всех компонентов (кроме последнего), можно выбирать произвольно, а концентрация последнего компонента определяется однозначно. Общее количество концентраций, которое характеризует всю систему, равно $\Phi(K - 1)$. Температуру и давление для каждой фазы в отдельности не рассматривают, так как все фазы находятся в равновесии и поэтому имеют одинаковые температуру и давление. Тогда для описания системы потребуется $\Phi(K - 1) + 2$ параметра. Если температура либо давление поддерживаются постоянными, то число независимых переменных будет равно $\Phi(K - 1) + 1$. С другой стороны, на систему могут оказывать влияние и другие внешние параметры. Например, если влияют T , P и силы магнитного поля, то число независимых параметров равно $\Phi(K - 1) + 3$. В общем случае подобные термодинамические системы характеризуются независимыми параметрами, число которых находится по формуле:

$$\Phi(K - 1) + n, \quad (3.2)$$

где n — число *внешних переменных факторов* интенсивности, оказывающих влияние на систему. С помощью числа n учитывается влияние внешних условий на систему.

Состояние равновесной гетерогенной системы опишем соответствующими уравнениями. Так как мы выбрали в качестве термодинамических параметров T и P , то, согласно методу Гиббса, в качестве термодинамической функции состояния следует выбирать энергию Гиббса G_i или химический потенциал μ_i (энергию Гиббса, отнесенную к количеству компонента). Условием равновесия в гетерогенной системе (как и в любой термодинамической системе) является равенство химического потенциала каждого компонента во всех фазах. Это условие математически предстает в виде ряда равенств (верхние индексы обозначают фазу, а нижние — номер компонента):

$$\begin{aligned} \mu_1^a &= \mu_1^b = \mu_1^c = \dots = \mu_1^\Phi \\ \mu_2^a &= \mu_2^b = \mu_2^c = \dots = \mu_2^\Phi \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_k^a &= \mu_k^b = \mu_k^c = \dots = \mu_k^\Phi \end{aligned} \tag{3.3}$$

Необходимо учитывать, что в реальных системах химический потенциал каждого компонента зависит от характера взаимодействия рассматриваемого вещества со всеми остальными компонентами, т. е. от концентраций всех компонентов, температуры и давления. В общем случае вид этой функции не удастся установить, и поэтому он неизвестен. Иными словами, для многокомпонентной гетерогенной системы невозможно вывести какое-либо уравнение состояния даже в условиях равновесия. Более того, при переходе от одной фазы к другой вид функции, выражающей зависимость химического потенциала какого-либо компонента от состава, температуры и давления, изменяется, и каждое из равенств $\mu_1^a = \mu_1^b$; $\mu_1^b = \mu_1^c$ и т. д. является независимым уравнением. Подсчитаем число независимых уравнений на основе ряда равенств (3.3). Каждая строка ряда (3.3) позволяет составить $(\Phi - 1)$ независимых уравнений. Всякое другое уравнение, отражающее равенство двух химических потенциалов, входящих в эту строку, может быть получено комбинацией уже имеющихся $(\Phi - 1)$ уравнений, а потому не будет независимым уравнением. Число строк в (3.3) равно K , а потому общее число независимых уравнений равно

$$K(\Phi - 1). \quad (3.4)$$

Разность числа независимых параметров (3.2) и числа независимых уравнений (3.4) есть число термодинамических степеней свободы системы f :

$$f = \Phi(K - 1) + n - K(\Phi - 1) = K - \Phi + n. \quad (3.5)$$

Данное уравнение раскрывает *физический смысл числа степеней свободы* f — это *дополнительное число переменных, которые должны быть заданы для полного определения состояния системы*. Уравнение (3.5) называется *уравнением Гиббса* (опубликовано в 1876 г.) и выражает *правило фаз*. Из уравнения (3.5)

видно, что чем больше компонентов в системе, тем больше число степеней свободы; с другой стороны, чем больше фаз, тем меньше переменных (таких, как температура, давление, концентрация) необходимо знать для полного описания состояния системы.

Уравнение Гиббса выведено при условии, что каждое из составляющих веществ может беспрепятственно переходить из одной фазы в другую. Поэтому оно неприменимо, например, к системам, состоящим из двух или большего числа растворов, разделенных полупроницаемыми перегородками.

Правило фаз Гиббса неприменимо при критических значениях давления и температуры и в области, близкой к критической.

Величина K в этом уравнении характеризует лишь число компонентов и не зависит от природы этих компонентов. Значение K не зависит также от концентрации компонентов.

Величина F равна числу фаз, которые могут находиться в равновесии при данных условиях, но не зависит от их природы. Численное значение F в уравнении (3.5) никак не связано с относительными количествами отдельных фаз. Например, при охлаждении воды, находящейся в равновесии с паром ($F = 2$), до 273 К начинается кристаллизация. Появление первого кристалла льда (даже незаметного визуально) означает появление третьей фазы.

Число степеней свободы f не зависит от природы и количества компонентов и фаз. Поэтому правило фаз Гиббса применимо к любой гетерогенной системе при обычных условиях. Единственное условие применения — все фазы должны находиться в равновесии между собой (иначе не выполняется ряд равенств (3.5)). К неравновесным системам правило фаз Гиббса неприменимо.

В настоящее время отсутствуют методы и приемы нахождения уравнений состояния для гетерогенных систем. Поэтому для описания их термодинамических свойств широко используют *диаграммы состояния* (см. далее). Правило фаз Гиббса позволяет рассчитать число параметров, необходимых для построения диаграмм состояния. В зависимости от числа необходимых параметров диаграммы бывают плоскими (например, если на оси ординат откладывается давление, а на оси абсцисс — температура) и объемными (если на осях откладываются давление, температура, объем или другие комбинации трех и более параметров). Вид диаграмм состояния зависит также от числа компонентов в гетерогенной системе (более подробно см. ниже).

Диаграммы состояния строят по экспериментальным результатам, полученным в ходе физико-химического анализа. При этом руководствуются двумя принципами (Н. С. Курнаков): непрерывности и соответствия.

Согласно *принципу непрерывности* при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз также изменяются непрерывно. Свойство всей системы в целом изменяется непрерывно до тех пор, пока не меняется число или природа фаз. При исчезновении старых или появлении новых фаз термодинамические свойства системы меняются скачкообразно. Например, при испарении ацетона образующиеся пары будут иметь значения энтальпии и энтропии, отличающиеся от этих величин для жидкого ацетона.

Согласно *принципу соответствия* на диаграмме состояния при равновесии каждому комплексу фаз и каждой фазе в отдельности соответствует свой геометрический образ (плоскость, линия, точка). В однокомпонентной системе каждая фаза будет изображаться *плоскостью* — совокупностью фигуративных точек. Каждая фигуративная точка характеризует состояние термодинамической системы при выбранных значениях термодинамических параметров. Равновесие двух фаз изображается *линией* пересечения двух плоскостей. Равновесие трех фаз изображается *точкой*.

3.3. Термодинамика фазовых переходов

Ограничимся рассмотрением фазовых переходов, которые являются равновесными процессами. Термодинамическим условием фазового равновесия является равенство химических потенциалов каждого компонента в сосуществующих фазах (равенства (3.3)). Так как нас в первую очередь будет интересовать влияние T и P , то в качестве термодинамической функции состояния будем использовать энергию Гиббса.

Для описания фазового равновесия воспользуемся фундаментальным уравнением Гиббса для открытых систем, так как при фазовых переходах изменяется количество вещества в равновесных фазах:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i.$$

Обычно фазовые переходы $\alpha \leftrightarrow \beta$ происходят при постоянном атмосферном давлении и температуре, и поэтому первое и второе слагаемые в этом уравнении равны нулю. При достижении фазового равновесия выполняется термодинамическое условие $dG = 0$ и $\sum \mu_i dn_i = \mu_\beta dn_\beta - \mu_\alpha dn_\alpha = (\mu_\beta - \mu_\alpha)dn = 0$. После установления фазового равновесия не прекращается перенос вещества из одной фазы в другую и обратно, но количества переносимых веществ равны $dn_\beta = dn_\alpha = dn$. Поскольку dn не равно нулю, выполняется условие

$$\mu_\beta - \mu_\alpha = 0 \quad \text{и} \quad \mu_\beta = \mu_\alpha. \quad (3.6)$$

При фазовом равновесии химические потенциалы сосуществующих фаз равны.

Внутренняя энергия, энтальпия и энтропия равновесных фаз различаются. Например, при фазовом равновесии воды, состоящей из льда, жидкости и пара, значения энтропий описываются неравенством

$$S_{\text{лед}} < S_{\text{жидкость}} < S_{\text{пар}}.$$

Если на установившееся фазовое равновесие оказать внешнее воздействие (например, бесконечно малое изменение температуры при постоянном давлении), то, согласно фундаментальному уравнению Гиббса, изменение энергии Гиббса в каждой фазе будет сопровождаться изменением энтропии:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S. \quad (3.7)$$

При бесконечно малом изменении давления и постоянной температуре изменится объем фаз:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (3.8)$$

Из большого разнообразия фазовых равновесий обычно выделяют фазовые переходы первого и второго рода.

Фазовый переход I рода — это равновесный переход одной фазы в другую, при котором скачкообразно изменяются первые производные:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_P = -S \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad \text{т. е. энтропия или объем.}$$

Примерами фазовых переходов первого рода являются следующие физические процессы: плавление, кристаллизация, испарение, конденсация, возгонка.

При этих процессах возможны фазовые равновесия:

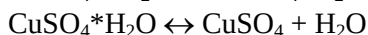
$$\begin{aligned} \text{твердое тело} &\leftrightarrow \text{жидкость} \\ \text{жидкость} &\leftrightarrow \text{пар} \\ \text{твердое тело} &\leftrightarrow \text{газ} \end{aligned}$$

Для этих переходов в равновесных условиях характерно равенство значений энергий Гиббса сосуществующих фаз.

Фазовый переход II рода — это равновесный переход одной фазы в другую, при котором первые производные изменяются непрерывно, а скачкообразно меняется вторая производная, т. е. теплоемкость:

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

Химические процессы



осуществляются как фазовые переходы второго рода. Другой пример — это переход жидкого гелия из обычного состояния в сверхтекучее состояние и обратно.

Найдем связь между G , P , T , S , V при фазовых превращениях (так как с помощью этих параметров мы описываем термодинамику фазового перехода). Условием равновесия при фазовых переходах первого рода $\alpha \leftrightarrow \beta$ является равенство энергий Гиббса в α и β фазах:

$$G_\alpha = G_\beta \quad \text{или} \quad dG_\alpha = dG_\beta. \quad (3.9)$$

Воспользовавшись фундаментальным уравнением Гиббса, получим (значения сумм $\sum \mu_i dn_i$ для фаз α и β равны, и поэтому они сокращаются)

$$V_\beta dP - S_\beta dT = V_\alpha dP - S_\alpha dT$$

или

$$(V_{\beta} - V_{\alpha})dP = (S_{\beta} - S_{\alpha})dT. \quad (3.10)$$

Отсюда следует:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\beta} - S_{\alpha}}{V_{\beta} - V_{\alpha}} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (3.11)$$

Изменение энтропии при фазовом переходе связано с тепловым эффектом и температурой перехода уравнением

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (3.12)$$

После объединения уравнений (3.11) и (3.12) получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}. \quad (3.13)$$

Это уравнение в 1834 году получил Клапейрон, и поэтому оно носит его имя.

Клаузиус показал (1850), что уравнение Клапейрона можно видоизменить для случаев испарения и возгонки, исходя из двух предположений:

– молярным объемом жидкости (твердого тела) можно пренебречь по сравнению с молярным объемом пара:

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_{\text{газ}} - V_{\text{ж}} \approx V_{\text{газ}}; \\ \Delta V &= V_{\text{газ}} - V_{\text{тв}} \approx V_{\text{газ}}; \end{aligned}$$

– газ (пар) подчиняется уравнению идеального газа $V_{\text{газ}} = RT/P$, где $V_{\text{газ}}$ — молярный объем газа.

Тогда

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H * P}{RT^2}. \quad (3.14)$$

Это уравнение (3.14) известно как уравнение Клаузиуса — Клапейрона; оно описывает образование одного моля газообразного вещества при испарении или возгонке.

После небольших преобразований выражение (3.14) можно представить следующим образом:

$$\frac{dP}{P} = \left(\frac{\Delta H}{RT^2} \right) dT; \quad (3.15)$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (3.16)$$

Интегрирование в предположении, что энтальпия испарения или возгонки ΔH не зависит от температуры (малый температурный интервал), дает:

$$\ln P = - \left(\frac{\Delta H}{R} \right) \frac{1}{T} + \text{const}', \quad (3.17)$$

где const' — константа интегрирования.

Или

$$P = \text{const} * \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right). \quad (3.18)$$

Последнее уравнение показывает, что зависимость давления пара над жидкостью или твердой фазой от температуры нелинейна; с повышением температуры давление пара будет возрастать.

Зная зависимость давления пара от температуры на основе уравнений (3.14)–(3.17) можно найти энтальпии испарения или возгонки:

$$\Delta H = \frac{RT^2}{P} * \frac{dP}{dT} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT} = R \frac{d \ln P}{\left(\frac{dT}{T^2}\right)} = -R \frac{d \ln P}{d\left(\frac{1}{T}\right)}. \quad (3.19)$$

Чтобы воспользоваться уравнением (3.19), зависимость давления от температуры следует представлять в виде

$$P = f(T); \quad \ln P = f(T) \quad \text{или} \quad \ln P = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

Фазовые переходы бывают энантиотропными (обратимый переход одной твердой фазы в другую) и монотропными (необратимый переход одной твердой фазы в другую). Примером энантиотропного перехода является фазовое равновесие между двумя модификациями серы: ромбической и моноклинной. При 95°C и атмосферном давлении наблюдается равновесие между этими модификациями серы. При $T < 95^\circ\text{C}$ происходит самопроизвольный переход моноклинной серы в ромбическую, а при $T > 95^\circ\text{C}$, наоборот, ромбическая сера переходит в моноклинную. Таким образом, для энантиотропных переходов существует температура, выше которой устойчива одна модификация, а ниже — другая.

При монотропных превращениях возможен переход лабильной модификации в более устойчивую, а обратный переход принципиально невозможен при любой температуре. Например, неустойчивая модификация α -бензофенона самопроизвольно может превращаться в устойчивый β -бензофенон, обратный переход неосуществим.

3.4. Однокомпонентные системы

Применим правило фаз Гиббса для описания фазовых равновесий в однокомпонентной системе, когда из внешних параметров переменными являются давление и температура. Данное правило позволяет рассчитать максимальное число фаз, которые могут одновременно находиться в равновесии, $\Phi = K + n - f$. Число равновесных фаз прямо пропорционально числу компонентов и числу внешних переменных интенсивных параметров, оказывающих влияние на систему. Максимальное число равновесных фаз образуется в системе в том случае, когда число степеней свободы равно нулю (нонвариантная система). Следовательно, при $f = 0$ в однокомпонентной системе (например, воде), когда из

внешних параметров влияют давление и температура, в равновесии могут находиться три фазы: газ, жидкость, твердое тело. Для отражения этих трех фаз на диаграмме состояния потребуются три параметра; выберем в качестве параметров температуру T , давление P , мольный объем V_m . Тогда в декартовых координатах получим объемную диаграмму $P - T - V_m$, которая фактически является графическим изображением уравнения состояния однокомпонентной системы. Такая полная диаграмма наглядна, но не совсем удобно ее строить. Поэтому очень часто используют проекцию на одну из осей, т. е. рассматривают при постоянстве одного из параметров (например, V_m). В этом случае проекция будет выглядеть уже плоской диаграммой $P - T$. В качестве примера фазовых равновесий в однокомпонентной системе рассмотрим диаграмму состояния воды, которая изображена на рисунке 3.1 (значения P и T даны без соблюдения масштаба). Диаграмма делится на три области (льда, жидкости и пара) тремя линиями:

oa — кривая возгонки льда;

ob — кривая испарения;

od — кривая давления пара для переохлажденной жидкости;

oc — линия плавления, показывает зависимость точки плавления льда от давления.

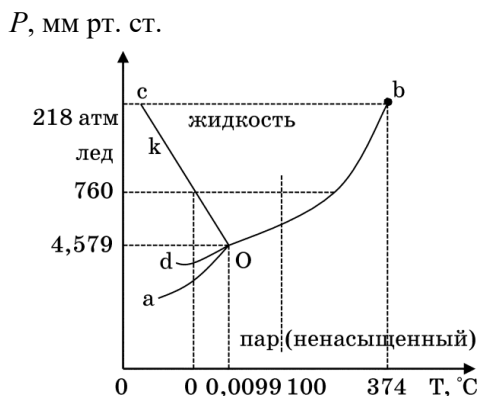


Рис. 3.1

Диаграмма состояния воды

Левее линии aoc представлена область льда.

Ниже линии aob вся жидкость превращается в пар. Выше линии boc весь пар сконденсирован в жидкость (пара нет). Если фигуративная точка лежит на кривой ob , то пар и жидкость находятся в равновесии. При 374°C и 218 атм имеем критические $T_{\text{крит.}}$ и $P_{\text{крит.}}$ (верхний предел испарения). Выше этой $T_{\text{крит.}}$ газообразная и жидкая фазы неразличимы и имеют одинаковые термодинамические свойства.

В точке O пересекаются три линии, характеризующие парные равновесия фаз (oa — лед + пар; ob — жидкость + пар; oc — жидкость + лед), и соприкасаются три области, относящиеся к трем агрегатным состояниям. В этой точке все три фазы находятся в равновесии (так как равны химические потенциалы льда, воды и пара). Возможна только одна такая точка — *тройная точка* (по правилу

фаз, для однокомпонентной системы в равновесии могут сосуществовать, при P и T постоянных, три фазы и при этом $f = 0$, так как $f = K - \Phi + 2 = 3 - \Phi$). В отсутствие воздуха (например, в вакууме) тройная точка находится при $0,0099^\circ\text{C}$ и $4,579$ мм рт. ст. В присутствии воздуха при $P = 1$ атм три фазы находятся в равновесии при 0°C . Общее давление в этом случае равно 1 атм, но парциальное давление водяного пара составляет $4,58$ мм рт. ст. Понижение тройной точки на воздухе от $0,0099^\circ\text{C}$ до 0°C обусловлено двумя причинами:

а) растворением воздуха в воде при 1 атм, вследствие чего $\Delta T = 0,0024^\circ\text{C}$ (понижение температуры замерзания раствора воздуха в воде);

б) повышением давления от $4,58$ мм рт. ст. до 760 мм рт. ст., которое снижает точку замерзания еще на $\Delta T = 0,0075^\circ\text{C}$. Лед будет возгоняться, если парциальное давление водяного пара поддерживается при значениях меньших, чем $4,6$ мм рт. ст., а температура повышается.

Углы наклона линий oa , ob , oc определяются уравнением Клапейрона (3.13) и зависят от $\frac{\Delta H_{th}}{\Delta V}$. Уравнение Клапейрона является уравнением кривых oa , ob и oc . Уравнение Клаузиуса — Клапейрона (3.14) описывает только две кривые: oa и ob .

Всякий фазовый переход при постоянных T и P сопровождается изменением энтальпии системы. Например, в точке k диаграммы жидкость и кристаллы льда сосуществуют лишь в том случае, если энтальпия системы выше энтальпии твердого состояния, но ниже энтальпии жидкого состояния; иными словами, когда фазовый переход еще не завершен. Если переход еще не начался или уже завершен, то система представляет собой только одну фазу.

3.5. Двухкомпонентные системы

Согласно правилу фаз Гиббса в двухкомпонентных системах при переменных P и T число степеней свободы $f = K - \Phi + 2 = 4 - \Phi$. При $f = 0$ в равновесии могут быть 4 фазы. Для их описания необходимо задать 4 параметра: P , T , C_1 , C_2 , где C_1 , C_2 — концентрации первого и второго компонентов. Уравнение состояния, описывающее состояние системы, должно содержать эти 4 параметра. Если уравнение состояния заменим диаграммой, то потребуется четырехмерное пространство, что нереально.

Выход из этой ситуации заключается в использовании связи между C_1 и C_2 в виде мольных долей (x_i) или весовых долей (g_i) и т. п.: $C_1 + C_2 = \text{const}$; $x_1 + x_2 = 1$. В этом случае число требуемых параметров состояния понизится на единицу, а диаграмма состояния будет представлена в трехмерном пространстве.

Далее, чтобы не пользоваться трехмерным пространством, на практике используют условие $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$. Удобнее рассматривать изменение T при $P = \text{const}$ (атмосферное давление). Любая фигуративная точка на диаграмме дает не абсолютную концентрацию, а долю компонентов, их соотношение, относительные концентрации. Фигуративная точка на диаграмме показывает условие, в которое поставлена система, взятая при определенном соотно-

шении компонентов и температуре. Схематически подобная диаграмма представлена на рисунке 3.2.

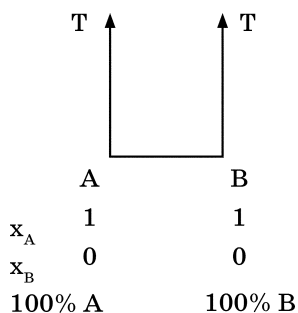


Рис. 3.2

Координаты диаграммы состояния двухкомпонентной системы

Термодинамическим условием фазового равновесия в двухкомпонентных системах является выполнение равенства (3.3): химические потенциалы вещества A в сосуществующих фазах должны быть равны друг другу, аналогичное условие равенства химических потенциалов применимо и к веществу B .

Сосуществующие фазы в двухкомпонентных системах (как и в однокомпонентных) могут быть в газообразном, жидком и твердом состояниях. Фазовые равновесия бинарных смесей жидкость — газ и жидкость — жидкость будут рассмотрены в разделе, посвященном термодинамике растворов. В данном параграфе рассмотрим термодинамику бинарных систем жидкость — твердая фаза. Данная схема включает самые разнообразные системы, у которых в твердой фазе возможно образование химических соединений (плавящихся с разложением и без разложения) и образование твердых растворов. Свойства подобных систем изложены во многих учебниках по химической термодинамике. Мы остановимся на рассмотрении закономерностей фазового равновесия в бинарной системе, когда компоненты в жидком состоянии неограниченно растворимы, а в твердом состоянии нерастворимы и не образуют химических соединений и твердых растворов (диаграмма плавкости с простой эвтектикой).

Диаграммы плавкости строят по данным термического анализа, обычно на основе кривых охлаждения (рис. 3.3) расплавов при $P = \text{const}$. Кривые 1 и 6 описывают кристаллизацию индивидуальных веществ A и B . Появление площадки на кривых охлаждения в точках a и b обусловлено выделением тепла при кристаллизации этих компонентов, когда число степеней свободы в точках a и b равно $f = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$. В точке a находятся в равновесии расплав A с кристаллами A , а в точке b — расплав B с кристаллами B . При добавлении к веществу A небольшой массы B (кривая 2) расплав будет представлять раствор B в компоненте A (A -растворитель). В растворах понижается температура кристаллизации растворителя (точка c), при этом выделение кристаллов A из расплава сопровождается снижением скорости понижения температуры из-за выделения теплоты. Отсутствие площадки в точке c связано с тем, что число степеней свободы $f = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$, т. е. равновесие расплав — кристаллы A возможно даже при изменении одного параметра — температуры (од-

на степень свободы). Выделение кристаллов A приводит к обогащению расплава компонентом B , и при достижении определенного состава, равного составу *эвтектической* смеси, на кривой вновь появляется площадка в точке e . В точке e одновременно кристаллизуются две фазы: компоненты A и B , и поэтому число степеней свободы $f = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$. С увеличением содержания компонента B в расплаве появление кристаллов растворителя (A) наблюдается при более низкой температуре (кривая 3, точка d), так как понижение температуры кристаллизации растворителя A из раствора (расплава) прямо пропорционально концентрации растворенного вещества (B). В точке e вновь кристаллизуются одновременно и A и B , так как к этому моменту времени состав расплава становится равным составу эвтектики. Если изначально соотношение компонентов A и B в расплаве взять равным эвтектической смеси, то на кривой 4 не будет наблюдаться излом, а сразу появится площадка (одновременная кристаллизация A и B). На кривой 5 в точке k выделяются кристаллы B , так как в этой бинарной смеси компонент B является растворителем. В точке e (эвтектическая смесь) наряду с компонентом B начинает кристаллизоваться компонент A . На диаграммах плавкости для каждой смеси откладывают температуру кристаллизации эвтектической смеси (она одинакова для всех систем) и температуру, при которой начинается кристаллизация компонента (точка излома на кривой охлаждения), выступающего растворителем в расплаве.

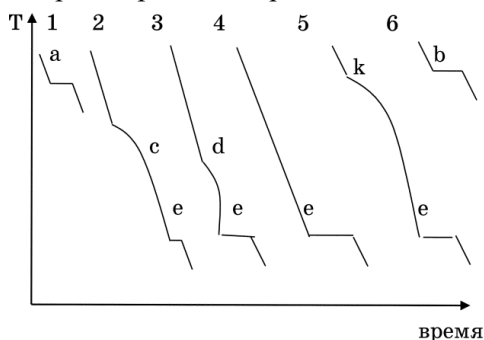


Рис. 3.3
Кривые охлаждения

Диаграмма плавкости (рис. 3.4) включает три линии, которые делят плоскость диаграммы на 4 области.

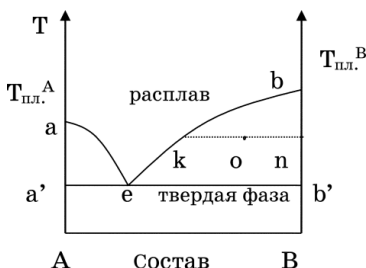


Рис. 3.4
Диаграмма плавкости с простой эвтектикой

Линия aeb — линия ликвидуса, отражает состав расплава, равновесного с кристаллами A и B .

Линия $a'eb'$ — линия солидуса, ниже этой линии система представляет смесь абсолютно нерастворимых кристаллов A и B .

Области $a'ea$ и $b'eb$ — гетерогенные области. Область $a'ea$ характеризует равновесие расплава и кристаллов A , область $b'eb$ — равновесие расплава и кристаллов B .

Точка e называется точкой эвтектики (*зреч.* — «хорошо плавящееся»).

Точки k и n выражают составы двух сопряженных фаз, находящихся в равновесии (сопряженные точки). Прямые, соединяющие сопряженные точки, называются нодами или конодами. Линия kn — нода.

Кривые $a'e$ и $a'a$ — сопряженные кривые.

Если смесь A и B нагреть до температуры, отвечающей точке o на диаграмме плавкости, то эта смесь будет состоять из расплава состава k и кристаллов B . Соотношение масс образовавшихся кристаллов B и расплава находят по «правилу рычага»: *массы сосуществующих фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка системы делит ноду:*

$$\frac{\text{масса кристаллов } B}{\text{масса расплава}} = \frac{ok}{on}. \quad (3.20)$$

Состав эвтектической смеси экспериментально находят путем построения «треугольника Таммана» в виде зависимости «величина площадки кристаллизации эвтектики» — «состав смеси». На кривых 2, 3, 4 в точке e составы расплавов одинаковы (равны составу эвтектики), но разные по массе, которая пропорциональна содержанию B в расплаве. Поэтому время кристаллизации эвтектической смеси зависит от массы расплава в точках e . Вследствие этого величины площадок на кривых 2, 3, 4 будут лежать на одной линии в зависимости от состава смеси A и B . Величины площадок на кривых 5 и 4 составят вторую линию (сторону) треугольника Таммана. Эти две линии пересекаются в точке, отвечающей составу эвтектической смеси.

3.6. Трехкомпонентные системы

В случае трехкомпонентных систем, находящихся под влиянием двух внешних параметров (P , T), число степеней свободы равно $f = K - \Phi + n = 3 - \Phi + 2 = 5 - \Phi$. Максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии при $f = 0$, равно 5. Значит, для описания состояния системы потребуется 5 параметров (P , T , концентрации C_1 , C_2 , C_3) и пятимерное пространство, что не практично. Поэтому необходимо понизить число требуемых параметров. Если зафиксировать давление и температуру (P , $T = \text{const}$) и вместо абсолютных концентраций использовать мольные или весовые доли, то появится возможность описания состояния системы на плоской диаграмме в виде равностороннего треугольника (предложил Гиббс).

Для определения состава смеси на диаграмме используют метод Гиббса (рис. 3.5) или метод Розебома (рис. 3.6).

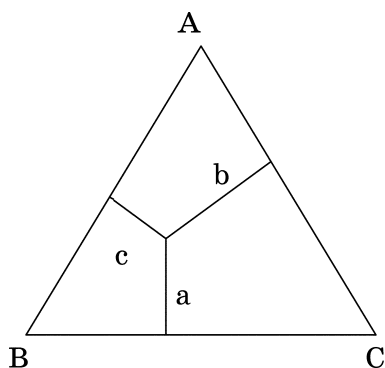


Рис. 3.5
Треугольник Гиббса

По методу Гиббса, от фигуративной точки опускают перпендикуляры на противоположенные от вершин стороны. Содержанию A соответствует отрезок a , содержанию B и C — отрезки b и c . Сумма перпендикуляров, равная высоте треугольника, принимается за 100%, а каждый перпендикуляр составит определенную долю (в %) от высоты треугольника.

Согласно методу Розебома, от фигуративной точки проводятся линии, параллельные основаниям. Сумма полученных отрезков равна основанию равностороннего треугольника (принимается за 100%), а длины отрезков соответствуют содержанию компонентов. Концентрацию компонентов определяют также в виде проекции этих отрезков на основания, как показано на рисунке 3.6.

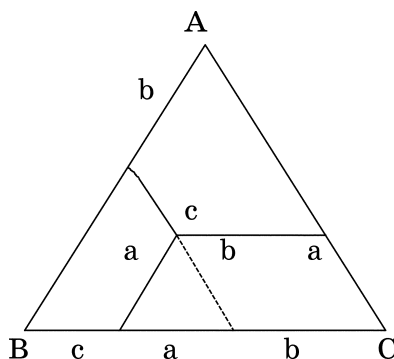


Рис. 3.6
Треугольник Розебома

Если в трехкомпонентной системе кроме концентрации изменяется также еще один параметр (например, температура), то к вершинам треугольника перпендикулярно откладывают оси, описывающие этот параметр, и получают объемную диаграмму.

Гетерогенные фазы в трехкомпонентных системах могут быть газообразными, жидкими и твердыми, что приводит к большому разнообразию возможных фазовых равновесий. Остановимся на рассмотрении равновесия трех жидкостей (A , B , C). Пусть компоненты B и C взаимно ограниченно

растворимы, а компонент A хорошо растворяется в B и C . Термодинамическим условием фазового равновесия в этой системе выступает равенство (3.3). Представим состояние системы в виде диаграммы.

В точке a — система гетерогенна и состоит из двух растворов, в которых присутствуют все три компонента. Экспериментально определяют составы этих насыщенных растворов и откладывают на диаграмме в виде точек b и c . Растворы b и c — сопряженные (т. е. находятся в равновесии друг с другом). Нода bc не параллельна основанию BC , так как компонент A в разной степени растворяется в B и C . Если эту ноду продолжить, то она пересечется с продолжением основания BC в точке O . Если приготовить новую смесь A, B, C , отвечающую точке k , то составы получившихся растворов (равновесные и насыщенные) опишутся точками m и n . Продолжение ноды mn также пройдет через точку O . Это свойство трехкомпонентных систем известно как *правило Тарасенкова*: продолжение нод, связывающих составы сопряженных растворов, пересекаются в одной точке (точка O), как показано на рисунке 3.7.

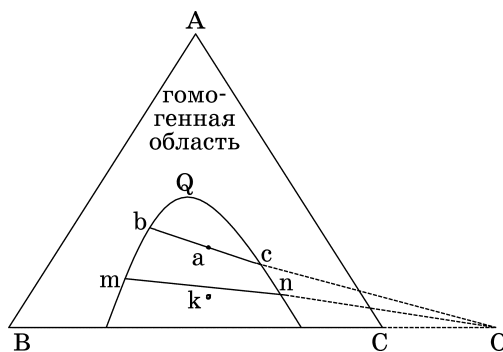


Рис. 3.7

Правило Тарасенкова в трехкомпонентной системе

Если из точки O провести касательную к кривой расслоения $mbcn$, получим точку Q , выше которой система гомогенна. Соотношение масс сопряженных растворов также определяется по правилу рычага:

$$\frac{m_{\text{раствора}}(b)}{m_{\text{раствора}}(c)} = \frac{ac}{ba}.$$

Вопросы для самоконтроля

1. Проанализируйте различия понятий «фаза» и «модификация».
2. Можно ли применять понятие «число компонентов» к отдельной фазе, к гетерогенной системе в целом? Как определяется число компонентов?
3. Физический смысл числа степеней свободы термодинамической системы.
4. Физический смысл величин, используемых в правиле фаз Гиббса.
5. Термодинамическое условие фазового равновесия.
6. Почему различаются диаграммы состояния одно-, двух- и трехкомпонентных систем?

7. Какими уравнениями описываются кривые на диаграмме состояния воды?

8. Опишите термодинамические свойства эвтектической смеси в системах с простой эвтектикой.

9. Как применяется «правило рычага»?

Изучив данную главу, студент **должен знать**:

- основные понятия и определения, используемые для термодинамического описания гетерогенных систем;

- виды диаграмм состояния для гетерогенных систем с разным числом компонентов;

- правило фаз Гиббса.

Студент **должен уметь**:

- применять правило фаз Гиббса для выбора типа диаграмм состояния систем с разным числом компонентов;

- описывать состояние отдельных фаз и системы в целом на основе диаграммы состояния;

- определять количественные характеристики (состав, массу и т. п.) равновесных фаз.

ГЛАВА 4 РАСТВОРЫ

4.1. Понятия и определения

Раствор — это гомогенная равновесная система, состоящая из двух или более компонентов, термодинамически устойчивая за счет минимума энергии Гиббса вследствие различных межмолекулярных взаимодействий.

Раствор — это гомогенная фаза переменного состава.

Истинным раствором называется однофазная гомогенная система, образованная не менее чем двумя компонентами, молекулы которых соизмеримы по размерам. Состав раствора можно изменять непрерывно в определенных пределах. Истинный раствор отличается от коллоидных растворов и механических смесей (суспензии, эмульсии, аэрозоли) тем, что последние представляют собой многокомпонентные гетерогенные системы. Растворы могут быть в трех агрегатных состояниях: газообразном (смесь газов — воздух), твердом (твердые растворы) и жидком.

В жидких растворах различают растворитель и растворенное вещество. Понятия растворитель и растворенное вещество условны. Если компоненты раствора неограниченно растворимы, то растворитель тот, содержание которого выше. Если компоненты ограниченно растворимы, то растворитель тот, прибавление которого делает систему гомогенной. Растворяемые вещества могут быть в твердом, жидком и газообразном состоянии.

В термодинамике растворителю приписывают индекс 1, а растворенным веществам — 2, 3...

Жидкости и жидкие растворы имеют промежуточную структуру между газом и твердым веществом. Молекулы в жидкости, как и в газе, находятся в хаотическом движении (тепловом). Каждая молекула окружена другими молекулами, находящимися в среднем во времени на некоторых преимущественных расстояниях от нее. При этом возникает определенный порядок в расположении молекул. Для более удаленных молекул эти преимущественные расстояния постепенно исчезают, и, соответственно, строгий порядок нарушается. Поэтому в жидкостях сохраняется так называемый ближний порядок в расположении молекул, который имеет статистический характер.

В реальных растворах при растворении вещества происходит взаимодействие между молекулами растворителя и частицами (молекулами, ионами, ассоциатами и т. д.) растворяемого вещества. Механизм взаимодействия и природа образующихся частиц различны для разных растворов.

Однако общим процессом взаимодействия частиц в любом растворе является сольватация (гидратация, если растворителем является вода).

Термодинамическим условием образования раствора в изобарно-изотермических условиях является убыль энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) до установления равновесия. Растворы — это равновесная система.

Основным вопросом термодинамической теории растворов является *установление зависимости равновесных свойств растворов от состава и свойств его компонентов*. Эта теория в своей общей форме не зависит от молекулярной структуры растворов и от природы межмолекулярных взаимодействий между компонентами растворов и поэтому может быть использована для любых растворов.

Для описания свойств растворов используют, как правило, следующие параметры: P , T , концентрация.

Способы определения концентрации:

1) молярная доля $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$; $\sum x_i = 1$;

2) массовая доля (массовое содержание): $g_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$; m_i — масса, вес данного компонента;

3) объемная доля: $\varphi = \frac{V_i}{\sum V_i}$. Молярную, массовую и объемную долю представляют также в процентах путем умножения этих величин на 100%;

4) молярная объемная концентрация (молярность): $c_i = \frac{n_i}{V}$. Размерность моль/л или М;

5) моляльность — число молей растворенного вещества на 1000 грамм растворителя. Этот способ выражения концентрации наиболее часто используется в термодинамике, так как масса с температурой не меняется, а объем — да. Поэтому моляльность не зависит от температуры;

6) разбавление: $l = n_1/n_2$. Разбавлением называется количество молей растворителя, отнесенное к числу молей растворенного вещества.

В термодинамике широко используют понятие «идеальный раствор». *Идеальный раствор — это термодинамическая система, в которой энергии межмолекулярных взаимодействий между компонентами А и В раствора равны: $E_{A-A} = E_{B-B} = E_{B-A}$.*

Если энергии взаимодействия разные, то раствор является неидеальным.

Идеальный раствор может быть газообразным, жидким и твердым.

Следует различать понятия идеальный газ (см. стр. 28) и идеальный раствор. Идеальный газообразный раствор представляет собой смесь идеальных газов, не взаимодействующих между собой (энергия межмолекулярного взаимодействия равна нулю). В случае идеального жидкого раствора молекулы растворителя и растворенного вещества имеют собственный объем и взаимодействуют между собой (в отличие от идеального газа), однако энергии межмолекулярных взаимодействий компонентов раствора равны: $E_{A-A} = E_{B-B} = E_{B-A}$.

Примером газообразного раствора служит обычный воздух. Для газообразных растворов выполняется закон Дальтона: *общее давление газов P равно сумме парциальных давлений компонентов P_i :*

$$P = \sum P_i. \quad (4.1)$$

В свою очередь парциальное давление отдельного газа можно определить по формуле

$$P_i = Py_i, \quad (4.2)$$

где y_i — мольная доля газа в смеси.

Жидкие растворы обычно находятся в равновесии со своим паром. Это обстоятельство учитывается при описании термодинамических свойств растворов.

4.2. Закон Рауля

Количество образующегося пара над раствором, точнее его парциальное давление, можно найти, воспользовавшись *законом Рауля: парциальное давление паров компонентов над раствором при постоянной температуре пропорционально их мольной доле в растворе:*

$$P_i = P_i^0 \cdot x_i, \quad (4.3)$$

где P_i — парциальное давление пара над раствором; P_i^0 — давление пара над чистым компонентом при данной температуре (при $x_i = 1$); x_i — мольная доля компонента в растворе.

P_i^0 растет с повышением температуры; эта зависимость описывается уравнением Клапейрона — Клаузиуса. Поэтому и парциальное давление пара над раствором будет возрастать с повышением температуры.

Рассмотрим раствор, состоящий из растворителя и одного растворенного вещества. По определению сумма мольных долей растворителя и растворенного вещества равна единице. Тогда $x_2 = 1 - x_1$. С учетом формулы (4.3) получим

$$x_2 = 1 - x_1 = 1 - \frac{P_1}{P_1^0} = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}. \quad (4.4)$$

Полученное выражение (4.4) также характеризует *закон Рауля: относительное понижение давления паров растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.*

Общее давление паров растворителя и растворенного вещества над раствором равно (по закону Дальтона)

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 \cdot x_1 + P_2^0 \cdot x_2 = P_1^0 (1 - x_2) + P_2^0 \cdot x_2 = P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0) \cdot x_2. \quad (4.5)$$

Закон Рауля и уравнения (4.3)–(4.5) применимы для любого идеального раствора и графически изображаются диаграммой (рис. 4.1). На этой диаграмме начало координат, отмеченное точкой 1, соответствует чистому гептану, а точка 2 — чистому пентану. P_1^0 и P_2^0 — давления паров над чистыми гептаном и пентаном соответственно. На оси ординат откладываются парциальное и общее давление пара над раствором. На оси абсцисс — массовые или мольные доли компонентов в жидкой фазе.

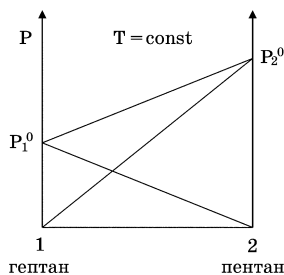


Рис. 4.1

Графическое изображение закона Рауля

Растворы, приготовленные из гептана и пентана при их любом соотношении, будут проявлять свойства идеальных растворов, так как энергии межмолекулярных взаимодействий между молекулами пентана и гептана будут равны. Поэтому для этих растворов уравнения (4.3) и (4.5) графически представляются прямыми линиями на диаграмме состояния.

Нелинейные зависимости на диаграмме состояния (рис. 4.2) характеризуют положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. Положительное отклонение от закона Рауля наблюдается в том случае, когда энергии межмолекулярного взаимодействия между разнородными молекулами меньше, чем между однородными:

$$E_{A-A} > E_{B-A}; \quad E_{B-B} > E_{B-A}.$$

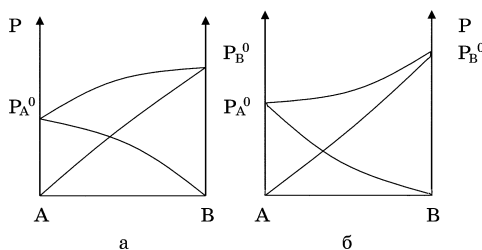


Рис. 4.2

Положительные (а) и отрицательные (б) отклонения от закона Рауля

В случае отрицательного отклонения от закона Рауля энергии межмолекулярного взаимодействия между разнородными молекулами выше, чем между однородными:

$$E_{A-A} < E_{B-A}; \quad E_{B-B} < E_{B-A}.$$

4.3. Термодинамика идеальных растворов

Рассмотрим раствор, находящийся в равновесии со своим паром, причем и растворитель и растворенное вещество являются летучими. Термодинамическим условием равновесия жидкой и газовой фаз раствора является равенство химических потенциалов компонентов в этих средах:

$$\mu_{i(\text{раствор})} = \mu_{i(\text{пар})}. \quad (4.6)$$

Соотношение (4.6) означает, что химические потенциалы растворителя в растворе и в паре должны быть равны: $\mu_{1(\text{раствор})} = \mu_{1(\text{пар})}$. Аналогично и для растворенного вещества: $\mu_{2(\text{раствор})} = \mu_{2(\text{пар})}$. Равенство (4.6) выполняется для любого раствора (идеальный и неидеальный), содержащего любое количество компонентов.

Как определить химический потенциал компонента $\mu_{i(\text{ж})}$ в жидкой фазе? Воспользуемся равенством (4.6) и приравняем $\mu_{i(\text{ж})}$ к химическому потенциалу в газовой фазе, который описывается формулой (1.81):

$$\mu_{i(\text{ж})} = \mu_{i(\text{г})} = \mu_{i(\text{г})}^0 + RT \ln P_i.$$

По закону Рауля парциальное давление пара зависит от мольной доли этого компонента в жидкой фазе:

$$P_{i(\text{г})} = P_{i(\text{г})}^0 * x_{i(\text{ж})}.$$

$$\text{Тогда } \mu_{i(\text{ж})} = \mu_{i(\text{г})} = \mu_{i(\text{г})}^0 + RT \ln P_{i(\text{г})} + RT \ln x_{i(\text{ж})}.$$

В полученном уравнении сумма $\mu_{i(\text{г})}^0 + RT \ln P_{i(\text{г})}$ представляет постоянную величину при данной температуре. Обозначим эту сумму как стандартный химический потенциал компонента в жидкой фазе при $x_i = 1$, т. е. $\mu_{i(\text{ж})}^0 = \mu_{i(\text{г})}^0 + RT \ln P_{i(\text{г})}$.

С учетом сказанного получаем формулу для расчета химического потенциала компонента в растворе:

$$\mu_{i(\text{ж})} = \mu_{i(\text{ж})}^0 + RT \ln x_{i(\text{ж})}. \quad (4.7)$$

Познакомимся с изменением термодинамических функций при приготовлении идеального раствора. Пусть двухкомпонентный раствор содержит n_1 моль растворителя и n_2 моль растворенного вещества. Изменение энергии Гиббса при приготовлении раствора:

$$\Delta G = \Delta G (\text{раствор}) - \Delta G (\text{исх.}),$$

где $\Delta G (\text{исх.})$ — сумма энергий Гиббса исходных чистых компонентов до смешения; $\Delta G (\text{раствор})$ — энергия Гиббса полученного раствора.

$$\Delta G (\text{исх.}) = n_1 * \mu_1^0 + n_2 * \mu_2^0. \quad (4.8)$$

Энергия Гиббса раствора:

$$\begin{aligned} \Delta G (\text{раствор}) &= n_1 * \mu_1 + n_2 * \mu_2 = \\ &= n_1 (\mu_1^0 + RT \ln x_1) + n_2 (\mu_2^0 + RT \ln x_2) = \\ &= n_1 * \mu_1^0 + n_2 * \mu_2^0 + RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \end{aligned} \quad (4.9)$$

Вычитая (4.8) из (4.9), получим:

$$\begin{aligned}\Delta G &= RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) = \\ &= (n_1 + n_2)RT \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \ln x_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \ln x_2 \right) = nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2).\end{aligned}\quad (4.10)$$

В общем случае уравнение (4.10) можно записать как

$$\Delta G = nRT \sum x_i \ln x_i, \quad (4.11)$$

где n — суммарное число молей всех компонентов.

Проведем анализ (4.11). В этом уравнении величины n , R , T положительны. x_i — положительная величина, причем всегда $x_i < 1$ и поэтому $\ln x_i < 0$. Следовательно, всегда $\Delta G < 0$, т. е. *образование идеального раствора — это самопроизвольный процесс, протекающий за счет убыли энергии Гиббса*.

Идеальный раствор можно рассматривать как термодинамическую систему, и поэтому применим для его описания фундаментальное уравнение Гиббса:

$$dG = -SdT + VdP \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P = -\Delta S.$$

Для нахождения изменения энтропии при приготовлении идеального раствора продифференцируем уравнение (4.11) по температуре при постоянном давлении и получим

$$\Delta S = -nR \sum x_i \ln x_i. \quad (4.12)$$

Из уравнения (4.12) следует, что при обычных значениях x_i значение $\Delta S > 0$. Это означает, что *образование идеального раствора сопровождается возрастанием энтропии*.

Для нахождения изменения энтальпии воспользуемся уравнением Гиббса — Гельмгольца:

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

Из (4.11) найдем $\frac{\Delta G}{T} = nR \sum x_i \ln x_i$. В этом уравнении в правой части отсут-

ствует температура, и поэтому производная $\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = 0$. Следовательно,

$\Delta H = 0$. *Тепловой эффект процесса образования идеального раствора равен нулю.*

Из фундаментального уравнения Гиббса вытекает, что $\Delta V = \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial P} \right)_T$.

В уравнение (4.11) не входит давление, и поэтому производная изменения энергии Гиббса по давлению при постоянной температуре равна нулю, т. е. $\Delta V = V_{(\text{раствора})} - (V_{(\text{растворителя})} + V_{(\text{раств. в-ва})}) = 0$.

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 0.$$

При приготовлении идеального раствора изменение внутренней энергии равно нулю.

Все эти свойства идеального раствора аддитивно складываются из свойств компонентов, например:

$$\Delta H_{(\text{раствора})} = n_1\Delta H_1 + n_2\Delta H_2; \quad (4.13)$$

$$V_{(\text{раствора})} = n_1V_1 + n_2V_2, \quad (4.14)$$

где V_1 и V_2 — молярные объемы растворителя и растворенного вещества.

$$C_{p(\text{раствора})} = n_1C_{p1} + n_2C_{p2}. \quad (4.15)$$

Формулы (4.8)–(4.15) являются общими и пригодны для описания любого идеального раствора, так как при их выводе не прибегали к параметрам, характеризующим индивидуальные свойства (особенности) компонентов.

4.4. Термодинамика реальных растворов

Реальные растворы, как и идеальные, являются равновесной термодинамической системой. Однако в реальных растворах более разнообразны межмолекулярные и иные взаимодействия. Уже упоминалась сольватация (гидратация) — равновесное взаимодействие молекул растворителя с молекулами (или ионами) растворенного вещества. Молекулы растворенного вещества с полярными связями в полярном растворителе подвергаются электролитической диссоциации на ионы (равновесие молекул с собственными ионами). Молекулы как растворителя, так и растворенного вещества, взаимодействуя между собой, могут давать ассоциаты. Подобные взаимодействия нарушают основное условие идеальности раствора и поэтому в реальных растворах $E_{A-A} \neq E_{B-B} \neq E_{B-A}$.

Реальные растворы принято разделять на предельно разбавленные и неидеальные.

Предельно разбавленные растворы — это растворы, у которых концентрация растворенного вещества бесконечно мала. Они обладают следующими термодинамическими свойствами: в любом неидеальном, предельно разбавленном растворе растворитель подчиняется законам идеальной жидкости, а растворенное вещество не подчиняется. Поэтому для растворителя можно применить все уравнения для идеальных растворов, например закон Рауля. Для растворенного вещества даже при малых концентрациях возможны отклонения от закона Рауля (рис. 4.3). Пусть B — растворитель, для него зависимость P_B от x_B линей-

на: $P_B = P_B^0 \cdot x_B$. Для растворенного вещества при малых концентрациях A возможна линейная зависимость P_A от

$$x_A: P_A = k \cdot x_A, \quad (4.16)$$

но тангенс угла наклона несколько выше и $k = P_A^0$ (не выполняется закон Рауля: $P_A = P_A^0 \cdot x_A$).

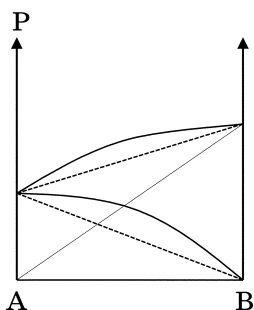


Рис. 4.3

Диаграмма состояния предельно разбавленных растворов

Это уравнение (4.16) было найдено эмпирически Генри в 1803 г. и называется его именем: *парциальное давление растворенного вещества над раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества*.

Неидеальные растворы. Все растворы, которые не подчиняются термодинамическим закономерностям идеальных и предельно разбавленных растворов, объединяются под общим названием — неидеальные растворы.

Равновесные свойства неидеальных растворов определяют термодинамическим путем при помощи эмпирического метода активности Льюиса:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i; \quad d\mu_i = RT d \ln a_i,$$

$$a_i = \gamma_x \cdot x_i \text{ (мольная доля);}$$

$$a_i = \gamma_m \cdot m_i \text{ (моляльность);}$$

$$a_i = \gamma_c \cdot c_i \text{ (молярность).}$$

В эти уравнения входят три вида коэффициентов активности:

γ_x — рациональный;

γ_m — моляльный, или практический;

γ_c — мольный.

В разбавленных растворах: $\gamma_x \approx \gamma_m \approx \gamma_c \approx \gamma \rightarrow 1$ (при $x_2 \rightarrow 0$).

При вычислении химических потенциалов μ_i компонентов раствора выбирают одно из двух стандартных состояний в зависимости от свойств компонентов. Если компоненты в растворе взаимно растворимы при любых соотношениях, то за стандартное состояние компонентов выбирают чистые компоненты — симметричная система. Величины a_i , f_i принимаются равными единице. Если один из компонентов ограниченно растворим в другом, что часто имеет место при растворении в жидкостях (растворителях) твердых и газообразных веществ,

то для растворителя за стандартное состояние принимается чистый растворитель. За стандартное состояние растворенного вещества принимается гипотетический раствор с концентрацией этого вещества, равной единице, и со свойствами предельно разбавленного раствора; $f_i = 1$ (несимметричная система).

Активности компонентов неидеальных растворов можно найти, используя мольную долю x_i , моляльность m_i и молярную концентрацию c_i .

При смешении компонентов реальных растворов также изменяются термодинамические функции: энергия Гиббса убывает, а энтропия возрастает. Процесс приготовления реальных растворов редко бывает термонеutralным. Растворение какого-либо вещества может быть как экзотермическим, так и эндотермическим и количественно описывается энтальпией растворения. Различают интегральную и дифференциальную энтальпии растворения. Интегральная энтальпия растворения характеризует изменение энтальпии при растворении *1 моль вещества* в некотором количестве *растворителя*. Если 1 моль вещества растворяют в бесконечно большом количестве растворителя, то говорят о первой интегральной энтальпии растворения. При растворении *1 моль вещества* с получением насыщенного раствора определяют полную интегральную энтальпию растворения. Дифференциальная (парциальная) энтальпия растворения рассматривается как изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в бесконечно большом количестве *раствора* данной концентрации, при этом принимается, что концентрация раствора изменяется в пределах ошибки эксперимента. Дифференциальная энтальпия фактически показывает вклад растворителя $n_1\Delta H_1$ и вклад растворенного вещества $n_2\Delta H_2$ в величину интегральной энтальпии растворения $\Delta H_{(\text{раствора})}$ в уравнении (4.13):

$$\Delta H_{(\text{раствора})} = n_1\Delta H_1 + n_2\Delta H_2.$$

4.5. Коллигативные свойства растворов

Термодинамические свойства растворов, как уже отмечалось выше, в общем случае зависят от природы растворителя и растворенных веществ, а также от состава раствора. Однако некоторые свойства растворов зависят только от количества растворенного вещества, но не от его природы. Такие свойства растворов называются *коллигативными*. Отражением коллигативных свойств является закон Рауля. Так, в уравнениях (4.3) и (4.4) важно знать не индивидуальные свойства растворенного вещества, а лишь его мольную долю в растворе. К коллигативным свойствам относятся также повышение температуры кипения растворителя из раствора (эбуллиоскопия) и понижение температуры кристаллизации растворителя из раствора (криоскопия), а также явление осмоса.

4.5.1. Эбуллиоскопия и криоскопия

Чтобы понять суть этих явлений, сопоставим свойства двух термодинамических систем: чистого растворителя и предельно разбавленного раствора, полученного растворением нелетучего вещества. Термодинамические процессы кипения растворителя или его кристаллизации из раствора можно рассматри-

вать как переход из состояния «растворитель в составе раствора» в состояние «парообразный растворитель», либо в состояние «твёрдый растворитель». Оба процесса являются фазовыми переходами с участием только растворителя, так как рассматриваем случай с нелетучим растворённым веществом, которое также и не кристаллизуется из раствора.

Термодинамическим условием фазовых равновесий «жидкий растворитель — пары растворителя» и «жидкий растворитель в растворе — пары растворителя» является равенство химических потенциалов в жидкой и газообразной фазах:

$\mu_{1(\text{раствор})} = \mu_{1(\text{пар})}$ в обеих системах. Величины $\mu_{1(\text{раствор})}$ и $\mu_{1(\text{пар})}$ зависят от мольной доли растворителя, согласно уравнениям (1.80), (4.3) и (4.7).

$$\mu_{1(\text{ж})} = \mu_{1(\text{ж})}^0 + RT \ln x_{(\text{ж})};$$

$$\mu_{1(\text{пар})} = \mu_{1(\text{пар})}^0 + RT \ln P_{1(\text{пар})}.$$

В свою очередь, по закону Рауля $P_{1(\text{пар})} = P_{1(\text{пар})}^0 \cdot x_{1(\text{пар})}$. В чистом растворителе мольная доля $x_{1(\text{ж})} = 1$, а в растворе $x_{1(\text{ж})}$ всегда меньше единицы. Следовательно, давление паров растворителя над раствором $P_{1(\text{пар})}$ всегда меньше давления паров над чистым растворителем $P_{1(\text{пар})}^0$. С повышением температуры давления паров $P_{1(\text{пар})}^0$ и $P_{1(\text{пар})}$ возрастают, как показано на рисунке. Когда давление пара, как показано на рисунке 4.4, становится равным внешнему (атмосферному) давлению, жидкость закипает. Пар, находящийся в равновесии с кипящей жидкостью, принято называть насыщенным. Как видно из рисунка, чистый растворитель закипает при температуре T_0 . При данной температуре давление паров растворителя над раствором (кривые 1 и 2) не равно атмосферному давлению, и поэтому раствор ещё не кипит. Кипение растворов 1 и 2 начинается при температурах T_1 и T_2 , когда достигается условие $P_{1(\text{пар})} = P_{(\text{атм})}$.

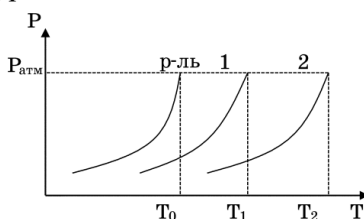


Рис. 4.4

Повышение температуры кипения растворителя из раствора

Следовательно, повышение температуры кипения растворителя из раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя связано с тем, что всегда $P_{1(\text{пар})} < P_{1(\text{пар})}^0$. Поэтому это свойство раствора можно рассматривать как следствие закона Рауля. Повышение температуры кипения растворителя ΔT (равное $T_1 - T_0$ или $T_2 - T_0$) прямо пропорционально моляльной концентрации растворённого вещества:

$$\Delta T = K_s \cdot m. \quad (4.17)$$

Величина $K_3 = \frac{RT_0^2 * M_1}{\Delta H_{\text{исп.}} * 1000}$ называется эбуллиоскопической постоянной.

Эбуллиоскопическая постоянная является свойством растворителя (так как в формуле все параметры относятся к растворителю и поэтому имеют разное значение для разных растворителей) и не зависит от природы растворенного вещества (в формуле нет параметров, характеризующих растворенное вещество). Моляльная концентрация также не зависит от природы растворителя и растворенного вещества.

В точке кипения жидкости достигается максимально возможное давление пара при данном внешнем (атмосферном) давлении. Давление насыщенного пара не может быть выше атмосферного давления. При изменении внешнего давления (например, уменьшении) изменяется (уменьшается) и давление насыщенного пара. Следовательно, температуру кипения жидкости (раствора) можно варьировать, изменяя внешнее давление.

Термодинамику кристаллизации растворителя из предельно разбавленного раствора рассмотрим на примере водных растворов и для этого воспользуемся диаграммой состояния воды, отраженной на рисунке 4.5.

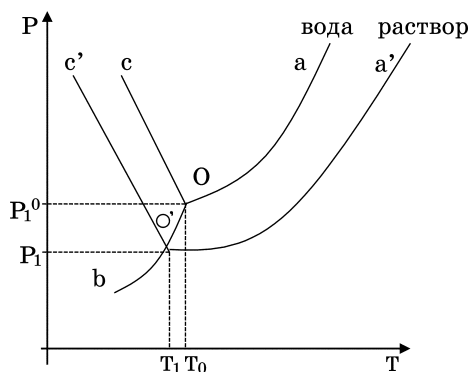


Рис. 4.5

Понижение температуры кристаллизации воды из раствора

При кристаллизации индивидуальная вода находится в равновесии со своим паром и льдом. Термодинамическим условием данного фазового равновесия является равенство химических потенциалов воды в виде жидкости, пара и льда:

$$\mu_{(ж)} = \mu_{(пар)} = \mu_{(лед)}. \quad (4.18)$$

Такое условие, как показано на диаграмме, достигается в точке O при температуре T_0 и давлении паров P_1^0 . Точка O является пересечением трех кривых Oa , Ob , Oc . Поэтому фазовое равновесие в точке O можно формально рассматривать как комбинацию трех равновесных термодинамических систем, каждая из которых описывается своей кривой на диаграмме.

При вычислении $\mu_{0(ж)} = \mu_{0(ж)} + RT \ln x_{(ж)}$ и $\mu_{0(лед)} = \mu_{0(лед)} + RT \ln x_{(лед)}$ в точке O следует учесть, что молярная доля воды в жидкой и твердой фазах равна единице.

Система	Условие равновесия
Жидкость — пар	$\mu(\text{ж}) = \mu(\text{пар})$ или $\mu_{0(\text{ж})} = \mu_{0(\text{пар})} + RT \ln P_1^0$ (4.19)
Лед — пар	$\mu(\text{лед}) = \mu(\text{пар})$ или $\mu_{0(\text{лед})} = \mu_{0(\text{пар})} + RT \ln P_1^0$ (4.20)
Жидкость — лед	$\mu(\text{лед}) = \mu(\text{ж})$ или $\mu_{0(\text{ж})} = \mu_{0(\text{лед})}$ (4.21)

Из сопоставления условий фазовых равновесий (4.18)–(4.21) следует, что давления паров растворителя над твердой и жидкой фазами должны быть равны. Верно и такое утверждение: если давления паров растворителя над твердой и жидкой фазами при данной температуре и внешнем давлении не равны, то кристаллы и жидкость не будут находиться в равновесии друг с другом.

При кристаллизации растворителя из раствора равновесия «жидкость — пар» и «жидкость — лед» будут графически представлены кривыми $O'a'$ и $O'c'$, а равновесие «лед — пар» — кривой Ob (следствие из закона Рауля). Поэтому при охлаждении раствора до температуры T_0 не будет достигнуто условие (4.18). При данной температуре в случае раствора равновесными будут только растворитель и пар (равны их химические потенциалы). Если внести в охлажденный до этой температуры раствор кусочек льда, то он не будет в равновесии с паром и растворителем, поскольку $\mu(\text{ж}) = \mu(\text{пар}) < \mu(\text{лед})$. Для достижения равновесного условия требуется охладить раствор, чтобы понизить химический потенциал льда (при этом одновременно снижаются химические потенциалы растворителя и пара, но в меньшей степени). Фазовое равновесие льда, пара и жидкости наступит при T_1 , когда будет достигнуто равенство химических потенциалов всех трех фаз. На диаграмме это условие соответствует точке O' пересечения трех кривых $O'a'$, $O'c'$ и Ob . Таким образом, причина понижения температуры кристаллизации растворителя из раствора следующая. Растворитель начинает кристаллизоваться лишь тогда, когда его химический потенциал будет равен химическому потенциалу образующихся кристаллов льда. В растворе химический потенциал растворителя всегда ниже μ индивидуального растворителя. Поэтому и химический потенциал льда, образующегося из раствора, должен иметь более низкое значение. Это условие достигается при более низкой температуре (см. уравнение для расчета химического потенциала льда). Одновременно давление паров над растворителем и льдом понизится до значения P_1 . Понижение температуры кристаллизации растворителя из раствора $\Delta T = T_0 - T_1$ прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T = K_{\text{кр}} \cdot m. \quad (4.22)$$

Величина $K_{\text{кр}} = \frac{RT_0^2 * M_1}{\Delta H_{\text{плав.}} * 1000}$ называется криоскопической постоянной.

Она является свойством растворителя (в формуле параметры относятся только к растворителю) и не зависит от природы и количества растворенного вещества.

4.5.2. Явление осмоса

Осмоз — это прохождение растворителя сквозь полупроницаемую перегородку из более разбавленного раствора (α) в более концентрированный (β). Схематически этот процесс описывает рисунок 4.6.

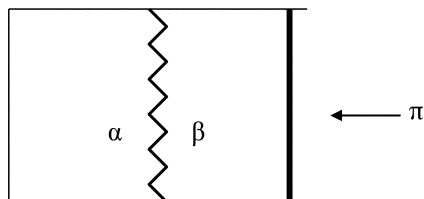


Рис. 4.6

Схема явления осмоса

Движущей силой или причиной осмоса является разность химических потенциалов растворителя в контактирующих растворах. Мольная доля растворителя в более разбавленном растворе выше: $x_{1\alpha} > x_{1\beta}$, значит и химический потенциал растворителя в этом растворе выше: $\mu_{1\alpha} > \mu_{1\beta}$. Поэтому и происходит переход растворителя из раствора α в раствор β до тех пор, пока не станут равными $\mu_{1\alpha} = \mu_{1\beta}$. Так как в раствор β переходит дополнительное количество растворителя, он начинает оказывать на стенки сосуда дополнительное давление π , которое называется осмотическим. Осмос является обратимым равновесным процессом. Если на раствор β после установления равновесия оказать давление π , начнется обратный переход растворителя из раствора β в раствор α . Величина осмотического давления зависит от молярной концентрации растворенного вещества и температуры:

$$\pi = C \cdot R \cdot T. \quad (4.23)$$

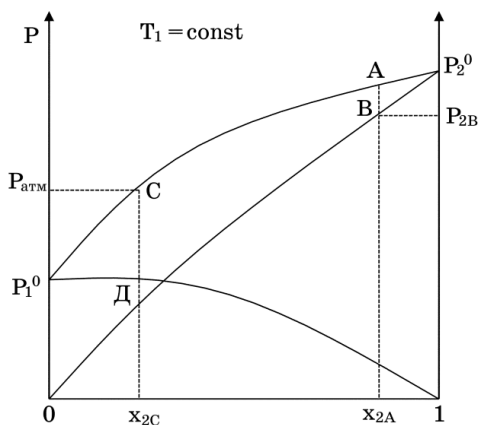
Такое уравнение получил эмпирически Вант-Гофф (1884) на основе экспериментальных данных Пфейфера для водных растворов сахарозы. Уравнение (4.23) похоже на уравнение состояния идеального газа, и поэтому оно было использовано Вант-Гоффом в качестве доказательства физической теории растворов. Уравнение (4.23) позволяет раскрыть физический смысл осмотического давления. *Осмотическое давление разбавленных растворов численно равно тому давлению, которое производили бы молекулы растворенного вещества, если бы они в виде идеального газа занимали при данной температуре объем, равный объему раствора.*

4.6. Равновесие жидкость — пар в бинарных системах. Законы Коновалова

Различают бинарные летучие смеси с неограниченной взаимной растворимостью, с ограниченной взаимной растворимостью и практически полной взаимной нерастворимостью компонентов в жидкой фазе.

Используя диаграмму состояния, представленную на рисунке 4.7, рассмотрим жидкую летучую смесь с неограниченной взаимной растворимостью

компонентов при постоянной температуре T_1 (без экстремальных точек на кривой зависимости давления пара от состава бинарной смеси).



(1) Состав жидкой фазы в мольных долях (2)

Рис. 4.7

Зависимость давления пара от состава бинарной смеси

Чистые компоненты (1) и (2) при данной температуре характеризуются давлениями паров P_1^0 и P_2^0 , причем компонент (2) более летучий, так как $P_1^0 < P_2^0$. Пусть бинарная смесь состава x_{2A} имеет общее давление пара P_A (точка A) и парциальное давление пара второго компонента P_{2B} (точка B). Состав пара y_{2B} (в мольных долях) над этой смесью определяется по закону Дальтона:

$$y_{2B} = P_{2B}/P_A. \quad (4.24)$$

Для другой бинарной смеси состава x_{2C} общее давление пара будет P_C , а парциальное давление пара второго компонента равно $P_{2Д}$. Состав пара над данной смесью найдем по аналогии с (4.24) как отношение $y_{2Д} = P_{2Д}/P_C$. Таким образом, для любой бинарной смеси в зависимости от состава жидкой фазы можно найти общее давление и состав равновесного пара. Представим эти данные в виде диаграммы (рис. 4.8), отражающей зависимость общего давления пара над раствором от состава жидкой и газообразной фаз при постоянной температуре T_1 . Данная диаграмма представляет собой *изотерму равновесия бинарный раствор — пар*. Кривая *ЕСАF* характеризует зависимость общего давления пара от состава жидкой фазы смеси (ветвь жидкости). Кривая *ЕДВF* отражает взаимосвязь общего давления пара и состава пара (ветвь пара). Кривые *ЕСАF* и *ЕДВF* делят плоскость диаграммы на три поля. Верхнее поле охватывает значения x и P , при которых существует только одна фаза — раствор переменного состава.

Нижнее поле отвечает газовой смеси переменного состава. Любая фигуративная точка в верхнем и нижнем полях изображает состояние одной реально существующей фазы. Поле, заключенное между двумя кривыми, соответствует двухфазной системе: раствор — насыщенный пар. Фигуративная точка *K* харак-

теризует равновесие двух фаз: раствор (состава x_{2A}) и пар (состава y_{2B}). Как видно из диаграммы, пар относительно богаче более легколетучим компонентом. Соотношение масс раствора и пара определяют по правилу рычага:

$$\text{масса раствора/масса пара} = \text{отрезок KB/отрезок АК}. \quad (4.25)$$

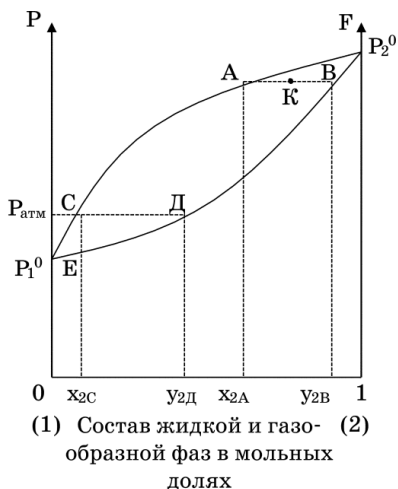


Рис. 4.8

Равновесие жидкости и пара в бинарной смеси жидкостей

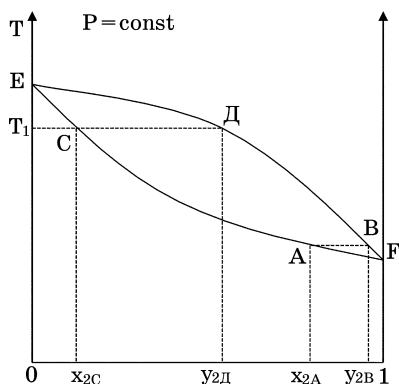
Общее давление пара в точках *C* и *D* равно внешнему атмосферному давлению, значит, бинарная смесь состава x_{2C} будет кипеть при температуре T_1 . Любая другая смесь с содержанием летучего компонента менее x_{2C} не будет кипеть при данной температуре T_1 .

Общее давление пара бинарных смесей с концентрацией летучего компонента выше x_{2C} превышает атмосферное давление, значит, эти смеси будут закипать при более низкой температуре, чем T_1 . Если графически представить зависимость температуры кипения бинарной смеси от состава жидкой фазы и состава пара при постоянном внешнем (атмосферном) давлении, то получим следующую диаграмму состояния (рис. 4.9), называемую *изобарой равновесия бинарный раствор — пар*.

На данной диаграмме ниже кривой *ECAF* находится поле фигуративных точек, описывающих жидкий раствор. Выше кривой *EDBF* любая фигуративная точка отражает состояние пара. Фигуративные точки, заключенные между этими кривыми, характеризуют термодинамические системы, состоящие из кипящего бинарного раствора и равновесного с ним пара. Линия, соединяющая фигуративные точки, отвечающие равновесным составам жидкости и пара, называется *нодой* (линии *AB* и *CD*).

Экспериментально изобару равновесия (при постоянном внешнем атмосферном давлении) «бинарный раствор — пар» получают следующим образом. Готовят несколько смесей двух веществ с переменным содержанием компонентов. Затем каждую смесь доводят до кипения и фиксируют температуру. Образовавшийся пар конденсируют и определяют его состав. Также определяют со-

став оставшейся жидкой фазы. На основании этих данных строят диаграмму состояния.



(1) Состав жидкой и газообразной фаз в мольных долях

Рис. 4.9

Зависимость температуры кипения от состава бинарной смеси

Изотерма и изобара равновесия «бинарный раствор — пар» в графической форме отражают закон Коновалова (первый): пар над смесью двух жидкостей относительно богаче тем компонентом, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара при данной температуре или понижает температуру кипения смеси при данном давлении.

Значительные положительные или отрицательные отклонения от закона Рауля для неидеальных растворов приводят к появлению максимума или минимума на кривой зависимости общего давления пара от состава (рис. 4.10). Анализируя зависимости общего давления пара от состава раствора, изотермы и изобары равновесия «бинарный раствор — пар» при положительном и отрицательном отклонениях от закона Рауля, Д. П. Коновалов (1881) установил, что экстремальные точки на диаграммах «общее давление пара — состав раствора» или «температура кипения — состав раствора» отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара (второй закон Коновалова). Жидкая летучая смесь такого состава называется азеотропом.

На различии составов бинарной смеси и равновесного пара основано разделение смеси жидкостей на отдельные компоненты путем перегонки. Различают простую и фракционную перегонки. Физико-химические основы перегонки как равновесного процесса рассмотрим, используя изобару равновесия «бинарный раствор — пар». В случае простой перегонки бинарную смесь (например, состава x_{2C}) доводят до кипения (точка C), отводят пар и отбирают конденсат (точка D). При этом бинарный раствор обогащается менее летучим компонентом. При повторном испарении и отводе конденсата раствор дополнительно обогащается высококипящим компонентом. Многократное повторение данной операции приводит к тому, что в растворе останется чистый высококипящий компонент. Простая перегонка эффективна при разделении смеси жидкостей с сильно различающимися температурами кипения.

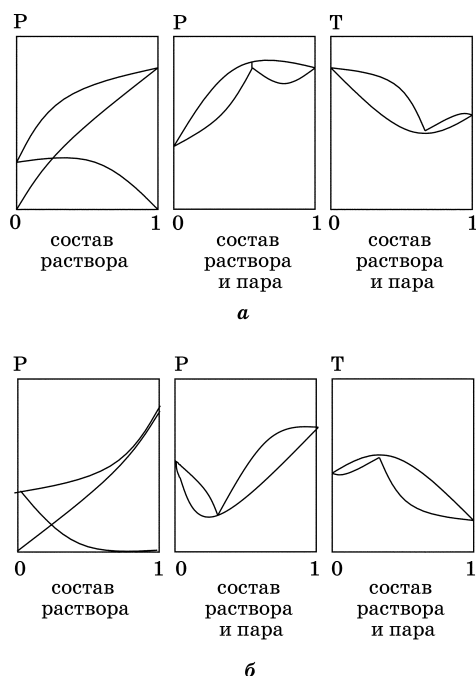


Рис. 4.10

Диаграммы, отражающие второй закон Коновалова при положительных (а) и отрицательных (б) отклонениях от закона Рауля

Фракционную перегонку проводят в специальных аппаратах (ректификационная колонна или лабораторная установка, состоящая из колбы, дефлегматора и холодильника) при непрерывном нагревании при постоянном давлении. *Фракционная перегонка основана на многократном чередовании процессов испарения и конденсации одной и той же порции пара, полученного при испарении бинарного раствора*. Покажем суть этого процесса на примере изобары равновесия «бинарный раствор — пар». При нагревании смеси состава x_{2C} (рис. 4.9) образуется первая фракция состава y_{2D} (точка D), которая превращается в конденсат состава y_{2D} (точка на ветви жидкости), допустим, в нижней части дефлегматора лабораторной установки. После отгона первой фракции пара жидкий бинарный раствор обогащается высококипящим компонентом, и поэтому вторая фракция пара образуется при температуре выше T_1 . Вторая фракция пара, достигнув нижней части дефлегматора, конденсируется. Выделяющаяся при этом энергия вызывает испарение конденсата, полученного из первой фракции. Образующийся при этом пар поднимается вверх и затем конденсируется на стенках дефлегматора с образованием конденсата состава x_{2A} (точка A). Аналогичным образом третья фракция пара, достигнув нижней части дефлегматора, вызывает испарение конденсата из второй фракции, а этот пар после конденсации испаряет конденсат первой фракции. Образовавшийся пар состава y_{2B} (точка B) поднимается выше и превращается в конденсат состава y_{2B} (точка на ветви жидкости). После каждой операции «испарение — конденсация» фракции паров обогащаются легкокипящим компонентом. Поэтому в результате многократного повторения этих

процессов на выходе из дефлегматора получается чистый легкокипящий компонент. Таким образом, происходит разделение на компоненты бинарной смеси, не образующей азеотропные смеси. Азеотропную смесь невозможно разделить перегонкой. Если две жидкости при кипении образуют азеотропную смесь, то при перегонке эта смесь разделится на один из компонентов и азеотропную смесь. Для разделения азеотропной смеси используют специальные методы.

4.7. Равновесие двух ограниченно растворимых жидкостей

В некоторых бинарных смесях имеет место ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Ограниченная растворимость двух жидкостей наблюдается в том случае, если велики отклонения парциальных давлений паров раствора от закона Рауля, и эти отклонения превосходят некоторую критическую величину. При смешении таких жидкостей (например, *A* и *B*) происходит расслаивание смеси на две несмешивающиеся жидкие фазы — раствор *A* в *B* и раствор *B* в *A*. Эти два раствора находятся в равновесии друг с другом и называются *сопряженными*. Термодинамическим условием равновесия сопряженных растворов выступает равенство химических потенциалов компонентов в обеих фазах:

$$\mu_A^I = \mu_A^{II} \quad \text{и} \quad \mu_B^I = \mu_B^{II}. \quad (4.26)$$

Взаимная растворимость подобных жидкостей зависит не только от их природы и содержания в смеси, но и от внешних условий (температура, давление). В одних системах (вода — фенол, вода — анилин, вода — нитробензол) взаимная растворимость с ростом температуры при постоянном внешнем атмосферном давлении возрастает, например, как показано на рисунке 4.11. В таких системах с ростом температуры снижаются отклонения от закона Рауля, сближаются границы растворимости сопряженных растворов и уменьшается интервал концентраций смеси жидкостей, в котором наблюдается расслоение. При достижении определенной температуры, называемой *верхней критической температурой растворения*, жидкости смешиваются без расслоения при любом соотношении. Состояние таких систем обычно представляют в виде диаграмм растворимости с верхней критической температурой растворения.

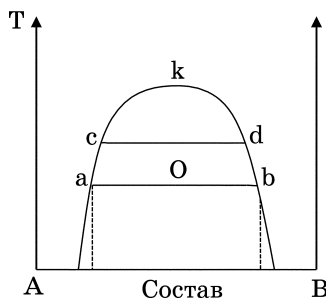


Рис. 4.11

Диаграмма состояния двух ограниченно растворимых жидкостей с верхней критической температурой растворения

В других системах (вода — триэтиламин, вода — 2,4,6-триметилпиридин) взаимная растворимость возрастает с понижением температуры (рис. 4.12).

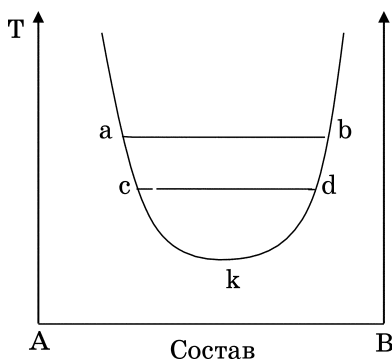


Рис. 4.12

Диаграмма состояния двух ограниченно растворимых жидкостей с нижней критической температурой растворения

Смеси вода — триэтиламин, вода — 2,4,6-триметилпиридин и им подобные представляют термодинамические системы с нижней критической температурой растворения.

Иногда взаимная растворимость жидкостей увеличивается как с повышением, так и с понижением температуры (системы с верхней и нижней критическими температурами растворения), например в смеси «вода — никотин». Возможны и такие случаи, когда критические температуры растворения не достигаются; например, если температура кипения одной из жидкостей ниже $T_{\text{крит.}}$, либо одна из жидкостей кристаллизуется, не достигнув нижней $T_{\text{крит.}}$

Фигуративные точки, отражающие составы сопряженных растворов, образуют на диаграммах растворимости кривую расслоения *ackdb*, которая делит диаграмму на гомогенную и гетерогенную области. На диаграмме растворимости с верхней $T_{\text{крит.}}$ гомогенна область выше кривой *ackdb*. В гетерогенной области (ниже кривой *ackdb*) смесь жидкостей будет представлена двумя сопряженными растворами. Например, если приготовить смесь жидкостей A и B в соотношении, отвечающем гетерогенной области в любой точке O, то она расслоится (рис. 4.11), например, на два раствора с составом a (раствор B в A) и с составом b (раствор A в B). Соотношение масс сопряженных растворов определяется по правилу рычага:

$$\begin{aligned} &(\text{масса раствора в точке } a)/(\text{масса раствора в точке } b) = \\ &= (\text{отрезок } ob)/(\text{отрезок } ao). \end{aligned} \quad (4.27)$$

Линия, соединяющая точки a и b, называется нодой. Аналогичные закономерности правомерны и в отношении диаграмм с нижней $T_{\text{крит.}}$ с учетом того, что гетерогенна область выше кривой *ackdb*.

Положение критической точки k определяется по правилу Алексева: *середины нод при разных температурах лежат на одной линии с точкой k, если состав смеси выражен в массовых долях.*

На представленных диаграммах растворимости в гетерогенной области число степеней свободы $f = K - \Phi + n = 2 - 2 + 1 = 1$. Это означает, что для описания гетерогенной области достаточно знать значение одного параметра, например температуры. В гомогенной области $f = K - \Phi + n = 2 - 1 + 1 = 2$, следовательно, состояние гомогенного раствора описывается двумя параметрами (например, температура и состав).

4.8. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Экстракция

Полярные и неполярные жидкости очень ограниченно растворяются друг в друге, и поэтому при их смешении образуется гетерогенная система с явно выраженной границей раздела. Пусть какое либо вещество растворяется в каждом из этих растворителей, взятых в отдельности. При добавлении данного вещества к гетерогенной смеси практически несмешивающихся растворителей происходит равновесное распределение третьего компонента между соприкасающимися жидкостями. При рассмотрении термодинамики этого процесса следует учитывать следующие факторы. Одно и то же вещество в разных растворителях, различающихся полярностью, может находиться в виде частиц разного вида. Например, одноосновная карбоновая кислота в водной фазе существует в виде сольватированных одиночных молекул HA , слабо диссоциирующих на ионы H^+ и A^- (ассоциация молекул кислоты в воде не происходит). В неполярных органических растворителях карбоновая кислота находится преимущественно в виде димеров $(\text{HA})_2$ и частично одиночных молекул HA . Поэтому при изучении термодинамики распределения третьего компонента между несмешивающимися растворителями следует пользоваться активностями одинакового вида частиц a_i в двух соприкасающихся фазах (в приведенном примере это одиночные молекулы). В условиях равновесия химические потенциалы частиц растворенного вещества в сопряженных фазах равны между собой:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \quad (4.28)$$

(верхний индекс относится к растворителю, нижний — к растворенному веществу) или

$$\mu_0^{(1)} + RT \ln a_i^{(1)} = \mu_0^{(2)} + RT \ln a_i^{(2)}. \quad (4.29)$$

Из уравнения (4.29) следует

$$\frac{a_i^{(1)}}{a_i^{(2)}} = \exp \frac{\mu_0^{(2)} - \mu_0^{(1)}}{RT}. \quad (4.30)$$

Данное уравнение показывает, что отношение активностей a_i в двух фазах зависит от температуры и природы растворенного вещества и используемых растворителей (т. е. $\mu_0^{(2)}$ и $\mu_0^{(1)}$). Поскольку при постоянной температуре стан-

дартные потенциалы одних и тех же частиц в каждом растворителе величины постоянные, будет постоянным и отношение активностей и оно равно термодинамической константе распределения:

$$\frac{a_i^{(1)}}{a_i^{(2)}} = K_T. \quad (4.31)$$

Термодинамическая константа распределения определяется в виде отношения активностей одинакового вида частиц в двух сопряженных фазах и поэтому не зависит от общего количества введенного вещества в пределах его растворимости. Так как растворенное вещество может существовать в разных формах, число констант распределения будет равно числу одинаковых для разных фаз форм. Например, в системе «вода — органический растворитель — карбоновая кислота» одинаковой частицей для обеих фаз являются одиночные молекулы НА. Поэтому можно определить одну термодинамическую константу в виде отношения активностей одиночных молекул в органической и водной фазах.

Величина K_T связана с концентрационной константой распределения следующим соотношением:

$$K_T = \frac{a_i^{(1)}}{a_i^{(2)}} = \frac{c_i^{(1)} * f_i^{(1)}}{c_i^{(2)} * f_i^{(2)}} = K_c \frac{f_i^{(1)}}{f_i^{(2)}}, \quad (4.32)$$

где $c_i^{(1)}$, $c_i^{(2)}$, $f_i^{(1)}$, $f_i^{(2)}$ — концентрации и концентрационные коэффициенты активности данного вида частиц растворенного вещества в сопряженных фазах.

Концентрационной константой распределения называется отношение концентрации растворенного вещества в строго определенной форме в одной фазе к его концентрации в той же форме в другой фазе в условиях равновесия:

$$K_c = \frac{c_i^{(0)}}{c_i^{(b)}}, \quad (4.33)$$

где $c_i^{(0)}$ и $c_i^{(b)}$ — концентрации частиц растворенного вещества одинакового вида в органической и водной фазах.

Согласно (4.32) различие между термодинамической и концентрационной константой распределения зависит от коэффициентов активности одних и тех же частиц в разных фазах. Значения $f_i^{(1)}$ и $f_i^{(2)}$ будут определяться природой растворителя, а также концентрацией растворенного вещества и видом образующихся частиц (одиночные молекулы, ионы или другие продукты диссоциации, молекулярные или ионные ассоциаты).

При решении практических задач порой достаточно знать доли растворенного вещества в водной и органической фазах (вне зависимости от того, в каких формах оно там находится). В таких случаях используют коэффициент распределения. *Коэффициентом распределения называется отношение анали-*

тической (общей) концентрации вещества в органической фазе (C_0) к его аналитической (общей) концентрации в водной фазе (C_v) в условиях равновесия:

$$P = \frac{C_0}{C_v}. \quad (4.34)$$

На распределении вещества между двумя несмешивающимися растворителями основан процесс экстракции. *Экстракцией называется извлечение растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя (экстрагента), практически несмешивающегося с первым.* Экстракционную способность растворителя по отношению к данному распределяемому веществу при определенной температуре характеризует коэффициент распределения P . Чем выше значение коэффициента распределения, тем больше (при прочих равных условиях) вещества переходит в фазу экстрагента.

Вопросы для самоконтроля

1. Чем отличаются понятия «идеальный раствор», «предельно разбавленный раствор», «неидеальный раствор»?
2. Какие термодинамические параметры и функции используются для описания равновесных свойств растворов?
3. Могут ли реальные растворы обладать свойствами идеальных растворов? В каких случаях закон Рауля описывает реальные растворы?
4. Как изменяются термодинамические свойства идеального и неидеального раствора при смешении растворителя и растворенного вещества?
5. Термодинамическое условие равновесия раствора со своим паром.
6. Азеотропные смеси.
7. Термодинамическая основа разделения компонентов раствора путем фракционной перегонки.
8. Коллигативные свойства растворов.
9. Почему повышается температура кипения растворителя из раствора?
10. Почему понижается температура кристаллизации растворителя из раствора?
11. Почему при осмосе растворитель переходит из разбавленного раствора в более концентрированный? Возможен ли обратный переход?
12. От чего зависит взаимная растворимость двух жидкостей?
13. Термодинамические свойства сопряженных растворов в системах с ограниченно растворимыми жидкостями.
14. Экстракция веществ из растворов.

Изучив данную главу, студент **должен знать:**

- основные понятия и определения, используемые для термодинамического описания растворов;
- термодинамический метод описания свойств идеальных и неидеальных растворов;
- основные законы в теории растворов;

- коллигативные свойства растворов;
- термодинамические закономерности процесса экстракции;
- виды диаграмм состояния для систем с разной взаимной растворимостью компонентов растворов.

Студент должен уметь:

- применять термодинамический подход для описания свойств растворов;
- вычислять количественные параметры и функции, характеризующие свойства растворов;
- строить диаграммы состояния бинарных растворов на основании экспериментальных данных;
- описывать состояние отдельных фаз на основе диаграммы состояния;
- применять правило фаз Гиббса для характеристики равновесных фаз.

ГЛАВА 5

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

5.1. Термодинамическое описание химической реакции

Закономерности протекания химических реакций зависят не только от природы реагирующих веществ, но и от условий проведения реакций (T , P , соотношений концентраций реагентов и т. д.). Так, при комнатной температуре алюминиевая пластинка мгновенно покрывается оксидной пленкой, а медная пластинка не окисляется кислородом воздуха. В XIX веке для объяснения различной реакционной способности химических соединений ввели понятие «химическое сродство». В данном примере алюминий обладает большим сродством к кислороду, а медь — малым сродством. Однако если медную пластинку нагреть, то она также начинает окисляться. Значит, сродство химических веществ зависит не только от их природы, но и от внешних условий.

При протекании химических реакций возможно не только расходование исходных веществ в конечные продукты (прямая реакция), но и обратный процесс превращения конечных продуктов в исходные. Например, при нагревании при 448°C эквимолярной смеси водорода и йода реакция $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ протекает не до конца: через 1,5 часа исходные вещества расходуются на 78,6%, а затем их концентрация сохраняется постоянной во времени. Причина заключается в том, что наряду с этой реакцией протекает и обратная реакция $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$, и поэтому устанавливается химическое равновесие.

Как объяснить описанные выше явления с точки зрения термодинамики? *Химическую реакцию можно рассматривать как термодинамический процесс*, в котором энергетические изменения сопровождаются изменением числа молей реагентов. Поэтому для описания химической реакции следует использовать фундаментальное уравнение Гиббса для открытых систем, например (1.84):

$$dG = -SdT + VdP + \left(\sum \nu_i' \mu_i' - \sum \nu_i \mu_i \right) d\chi.$$

Если химическую реакцию проводить при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$, то данное уравнение преобразуется в уравнение де Донде:

$$\frac{dG}{d\chi} = \sum \nu_i' \mu_i' - \sum \nu_i \mu_i. \quad (5.1)$$

Поскольку $d\chi$ характеризует степень протекания химической реакции (см. 1.83), отношение $\frac{dG}{d\chi}$ показывает, насколько изменяется энергия Гиббса по ходу реакции. Иными словами, химическую реакцию при изобарно-изотермических условиях можно термодинамически описать, используя энергию Гиббса. В правой части уравнения (5.1) суммы $\sum \nu_i' \mu_i'$ (полный химический потенциал конечных продуктов) и $\sum \nu_i \mu_i$ (полный химический потенциал исход-

ных веществ) равны суммарной энергии Гиббса конечных продуктов и исходных веществ. Поэтому их разность показывает конечное изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции:

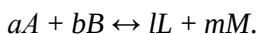
$$\sum \nu_i \mu_i' - \sum \nu_i \mu_i = \Delta G. \quad (5.2)$$

Величина ΔG по де Донде выступает «движущей силой», которая вызывает химические превращения. За счет убыли энергии Гиббса совершается работа переноса в химических реакциях. Чем больше ΔG (по абсолютной величине), тем выше химическое сродство реагентов. Химическая реакция, как и любой самопроизвольный процесс, протекает в сторону достижения равновесия (химического равновесия), пока не будет выполнено условие $\Delta G = 0$. Значит, по величине ΔG можно судить и о глубине химической реакции. Чем сильнее отличается исходное состояние химической реакции от состояния химического равновесия (чем выше разность полных химических потенциалов конечных и исходных продуктов, т. е. ΔG), тем выше будет конверсия реагентов. Сопоставление полных химических потенциалов позволяет также предсказать и направление химической реакции. Согласно (5.2), если $\sum \nu_i \mu_i' < \sum \nu_i \mu_i$ (т. е. $\Delta G < 0$), то исходные вещества самопроизвольно превращаются в конечные. В противном случае $\sum \nu_i \mu_i' > \sum \nu_i \mu_i$ (т. е. $\Delta G > 0$), конечные продукты самопроизвольно превращаются в исходные (обратная реакция). При равенстве полных химических потенциалов ($\Delta G = 0$) наступает химическое равновесие. Отсюда следует, что любой параметр (T , P , концентрация и т. п.), оказывающий влияние на значение химического потенциала (следовательно, и ΔG), будет влиять на протекание химической реакции и установление равновесия, так как химическое равновесие является динамическим процессом. После установления химического равновесия реакция не заканчивается, т. е. продолжают протекать как прямая, так и обратная реакции. При этом количества израсходованных исходных веществ в прямой реакции и прореагировавших конечных продуктов в обратной реакции пропорциональны стехиометрическим коэффициентам реакции.

5.2. Изотерма Вант-Гоффа

Еще один подход для измерения химического сродства предложил Вант-Гофф. Он рассматривал в качестве меры химического сродства *химическую работу* (полезная работа), которая совершается при протекании химической реакции *в равновесных условиях*. Для любой термодинамической системы полезная работа равна убыли характеристической функции (термодинамического потенциала) при постоянстве естественных параметров. Поэтому для химической системы в качестве функции состояния выбирают либо ΔG (при P и $T = \text{const}$), либо ΔF (при V и $T = \text{const}$). Выбор ΔG или ΔF связан с тем, что экспериментально удобно поддерживать постоянными T , P или V .

Пусть имеем равновесную газообразную реакцию как идеальную систему:



Совершаемая при этом полезная работа будет равна убыли энергии Гиббса (при постоянном внешнем атмосферном давлении и постоянной температуре) согласно (5.2)

$$\begin{aligned}\Delta G &= (l\mu_L + m\mu_M) - (a\mu_A + b\mu_B) = \\ &= [l(\mu_{0L} + RT \ln P_L) + m(\mu_{0M} + RT \ln P_M)] - \\ &\quad - [a(\mu_{0A} + RT \ln P_A) + b(\mu_{0B} + RT \ln P_B)] = \\ &= [(l\mu_{0L} + m\mu_{0M}) - (a\mu_{0A} + b\mu_{0B})] + RT \ln \frac{P_L^l * P_M^m}{P_A^a * P_B^b} = \\ &= (\sum v_i \mu_{0i} - \sum v_i \mu_{0i}) + RT \ln \prod (P_i^{v_i}).\end{aligned}\quad (5.3)$$

При достижении равновесных парциальных давлений участников реакции $\Delta G = 0$, и поэтому

$$\ln \prod (P_i^{v_i}) = - \frac{\sum v_i \mu_{0i} - \sum v_i \mu_{0i}}{RT}. \quad (5.4)$$

Правая часть уравнения (5.4) при $T = \text{const}$ постоянная величина, которую обозначим как $\ln K_{\text{равн}}$. Тогда

$$\ln \prod (P_i^{v_i}) = \ln \frac{P_L^l * P_M^m}{P_A^a * P_B^b} = \ln K_{\text{равн}}. \quad \text{или} \quad K_{\text{равн}} = \frac{P_L^l * P_M^m}{P_A^a * P_B^b}. \quad (5.5)$$

Уравнение (5.5) связывает константу равновесия с равновесными парциальными давлениями реагентов и является аналитическим выражением *закона действия масс*.

Если система не достигла химического равновесия, то убыль энергии Гиббса рассчитывается по уравнению (5.3), которое с учетом (5.5) превращается в уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{равн}} + RT \ln \prod (P_i^{v_i}). \quad (5.6)$$

Обычно конкретизируют обозначение константы равновесия. Например, в приведенном выше примере константа равновесия рассчитана через парциальные давления, и поэтому ее обозначают как K_p :

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \prod (P_i^{v_i}).$$

Правая часть изотермы Вант-Гоффа содержит два слагаемых, которые описывают равновесное и исходное состояния химической реакции. Фактически это уравнение позволяет определить, насколько сильно отличается исходное состояние от равновесного. Количественной характеристикой для такого сопоставления служит ΔG . Уравнение (5.6) позволяет также рассчитать степень конверсии реагентов в условиях химического равновесия, зная исходные и равновесные концентрации реагентов.

Уравнение (5.6) можно записать и в таком виде:

$$\Delta G = RT \ln \frac{\prod (P_i^{v_i})_{\text{произвольные}}}{\prod (P_i^{v_i})_{\text{равновесные}}}. \quad (5.7)$$

Уравнение (5.7) показывает, что размерности парциальных давлений всех продуктов в числителе и знаменателе должны быть одинаковыми (атм, Па, мм рт. ст.). Более того, в знаменателе всегда используются равновесные давления, а в числителе можно использовать произвольные давления (исходные или промежуточные). В этом случае появляется возможность сопоставить любые промежуточные состояния (не только исходное) химической реакции с равновесным.

Уравнение (5.6) выражает работу химической реакции через ΔG . При изохорно-изотермических условиях мерой полезной работы служит убыль энергии Гельмгольца ΔF . Рассматривая подобные процессы с использованием показанного выше термодинамического подхода, можно получить уравнение, связывающее ΔF с равновесными и исходными концентрациями участников химической реакции:

$$\begin{aligned} \Delta F &= -RT \ln \frac{[L]_{\text{равн.}}^l * [M]_{\text{равн.}}^m}{[A]_{\text{равн.}}^a * [B]_{\text{равн.}}^b} + RT \ln \frac{[L]^l * [M]^m}{[A]^a * [B]^b} = \\ &= -RT \ln K_C + RT \ln \prod (C_i^{v_i}). \end{aligned} \quad (5.8)$$

Уравнения (5.3)–(5.8) можно использовать для какой-либо химической реакции лишь в том случае, если она ведет себя как идеальная система. Для неидеальных химических систем, согласно методу Льюиса, после замены давления P_i на летучесть f_i , а концентрации c_i на активность a_i уравнения (5.6) и (5.8) приобретают вид

$$\Delta G = -RT \ln K_f + RT \ln \prod (f_i^{v_i}); \quad (5.9)$$

$$\Delta F = -RT \ln K_a + RT \ln \prod (a_i^{v_i}). \quad (5.10)$$

ΔG и ΔF являются экстенсивными величинами, и поэтому их значения будут зависеть от количества реагирующих веществ. Для сопоставления величин ΔG и ΔF разных реакций последние проводят в сопоставимых условиях. Как правило, для всех реакций исходные состояния выбирают стандартными, например, для газовой гомогенной реакции исходные парциальные давления компонентов должны быть равны 1 атм, т. е. $P_A^0 = 1$ атм, $P_B^0 = 1$ атм, $P_L^0 = 1$ атм, $P_M^0 = 1$ атм, $P_{\text{общ.}}^0 = 1$ атм. Тогда из уравнения (5.6) получим

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (5.11)$$

В этом уравнении для расчета K_p парциальные давления должны строго выражаться в атмосферах.

Аналогично при исходном условии $[A]_0 = 1$ моль/л, $[B]_0 = 1$ моль/л, $[L]_0 = 1$ моль/л, $[M]_0 = 1$ моль/л вместо уравнения (5.8) получим

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_c. \quad (5.12)$$

Подобным образом из уравнений (5.9) и (5.10) получаем

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_f. \quad (5.13)$$

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_a. \quad (5.14)$$

Химическое сродство ΔG^0 или ΔF^0 , рассчитанное для условий, когда исходное состояние каждого вещества отвечает стандартным условиям, называется стандартным (или нормальным) химическим сродством.

С учетом (5.11)–(5.14) уравнения (5.6), (5.8)–(5.10) преобразуются

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod (P_i^{v_i}); \quad (5.15)$$

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \prod (C_i^{v_i}); \quad (5.16)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod (f_i^{v_i}); \quad (5.17)$$

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \prod (a_i^{v_i}). \quad (5.18)$$

Уравнения (5.15)–(5.18) дают возможность сопоставить термодинамические свойства разных химических реакций. Знак ΔG или ΔF показывает направление химической реакции:

– при $\Delta G < 0$, $\Delta F < 0$ исходные вещества самопроизвольно превращаются в конечные;

– при $\Delta G > 0$, $\Delta F > 0$ исходные вещества не могут самопроизвольно переходить в конечные, а обратная реакция будет самопроизвольной;

– при $\Delta G = 0$, $\Delta F = 0$ устанавливается химическое равновесие.

Уравнения (5.15)–(5.18) включают два слагаемых. Значения ΔG^0 и ΔF^0 можно найти, например, по уравнениям

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \Delta H^0 - T\Delta S^0; \\ \Delta F^0 &= \Delta U^0 - T\Delta S^0, \end{aligned}$$

где ΔH^0 , ΔU^0 , ΔS^0 — тепловые эффекты и изменение энтропии при стандартных условиях.

По знаку ΔG^0 или ΔF^0 нельзя судить о направлении химической реакции, так как они позволяют лишь оценить значения констант равновесия (см. 5.11–5.14):

$$\Delta G^0 < 0, K_p > 1;$$

$$\Delta G^0 = 0 K_p = 1;$$

$$\Delta G^0 > 0 K_p < 1.$$

В реальных условиях величины $\prod(P_i^{vi})$ и $\prod(C_i^{vi})$ могут меняться в пределах от (0,1/99,9) до (99,9/0,1). При этом $RT \ln \prod(P_i^{vi})$ и $RT \ln \prod(C_i^{vi})$ изменяются в пределах $\pm(40 \div 50)$ кДж/моль. С учетом сказанного задача определения направления химической реакции по уравнениям (5.15) и (5.16) упрощается. Если $\Delta G^0 > 50$ кДж/моль, то при данных условиях реакция не идет, так как $\Delta G > 0$. Если $\Delta G^0 < -50$ кДж/моль, то реакция протекает. Если $50 \text{ кДж/моль} > \Delta G^0 > -50 \text{ кДж/моль}$, то направление реакции будет зависеть от $\ln \prod(P_i^{vi})$. Сказанное относится и к ΔF^0 .

Рассмотрим конкретные примеры использования уравнения (5.15).

Пример 1. Будет ли цинк окисляться при очень низких давлениях кислорода при комнатной температуре?

Решение. Для реакции $\text{Zn} + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$

по табличным данным находим $\Delta G^0 = -320$ кДж/моль. Так как

$\Delta G^0 \ll +(40 \div 50)$ кДж/моль, $\Delta G < 0$. Значит, цинк будет окисляться при любом парциальном давлении кислорода.

Пример 2. Какие свойства (кислотные или основные) выражены в большей степени у оксида алюминия?

Решение. Рассмотрим две реакции, отражающие эти свойства, найдем на основе справочных данных ΔG^0 .

а) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $\Delta G^0_{(a)} = -370$ кДж/моль;

б) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2$ $\Delta G^0_{(б)} = -195$ кДж/моль.

Оба значения ΔG^0 значительно меньше $+(40 \div 50)$ кДж/моль, и поэтому обе реакции при обычных условиях протекают самопроизвольно. Поскольку $\Delta G^0_{(a)} < \Delta G^0_{(б)}$, более отрицательной будет $\Delta G^0_{(a)}$. Значит, основная функция оксида алюминия выражена сильнее.

Пример 3. Проведите термодинамическое обоснование трех маршрутов получения анилина из бензола.

Маршруты: ΔG^0 , кДж/моль

а) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} - 102;$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 458;$

б) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl} - 95;$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCl} - 41;$

в) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2 + 45.$

Решение. Первый и второй маршруты термодинамически возможны, так как для них $\Delta G < 0$. Второй маршрут менее вероятен. Третий маршрут принципиально невозможен.

5.3. Константа равновесия

Константа равновесия является количественной мерой способности химических веществ к химическим превращениям по пути, задаваемому химической реакцией. Численное значение константы равновесия зависит от того, какое химическое уравнение используется. Например, химическое равновесие в системе из азота, водорода и аммиака можно представить разными уравнениями ($T = 800 \text{ K}$).

$$1. 0,5\text{N}_2 + 1,5\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3 K_1 = 2,91 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right)^{-1}.$$

$$2. \text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 K_2 = 0,85 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right)^{-2}.$$

$$3. \text{NH}_3 \rightleftharpoons 0,5\text{N}_2 + 1,5\text{H}_2 K_3 = 343,6 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right).$$

$$4. 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2 K_4 = 1,18 \cdot 10^5 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right)^2.$$

Приводя численное значение константы равновесия для конкретной реакции, необходимо указывать и размерность.

В зависимости от типа химической реакции, агрегатного состояния реагентов и способа выражения содержания компонентов константа равновесия может быть записана по-разному. Содержание химических соединений в реакции $aA + bB \rightleftharpoons lL + mM$ можно выразить, используя фугитивность f_i , активность a_i , парциальное давление P_i , молярную концентрацию c_i , число молей n_i и молярную долю x_i . Обычно применяют следующие формы записи констант равновесия:

$$K_f = \frac{f_L^l * f_M^m}{f_A^a * f_B^b}; \quad K_a = \frac{a_L^l * a_M^m}{a_A^a * a_B^b}; \quad K_p = \frac{P_L^l * P_M^m}{P_A^a * P_B^b};$$

$$K_c = \frac{c_L^l * c_M^m}{c_A^a * c_B^b}; \quad K_n = \frac{n_L^l * n_M^m}{n_A^a * n_B^b}; \quad K_x = \frac{x_L^l * x_M^m}{x_A^a * x_B^b}. \quad (5.19)$$

Для расчета констант равновесия используют равновесные значения f_i , a_i , P_i , c_i , n_i , x_i . Из (5.19) следует, что размерность константы равновесия определяется числом конечных и исходных продуктов реакции, а также их стехиометрическими коэффициентами. Константа равновесия может быть и безразмерной (например, для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$).

Из приведенных в (5.19) констант термодинамическими константами равновесия являются K_f и K_a , так как лишь они при *данной постоянной температуре* сохраняют свое значение постоянным при изменении исходных условий проведения реакции (давление, соотношение концентраций и т. п.).

Значения K_p , K_c , K_n , K_x при варьировании исходных условий проведения реакции могут изменяться при $T = \text{const}$, и поэтому их называют концентра-

ционными, эмпирическими. Например, K_f и K_p связаны между собой соотношением

$$K_f = \frac{p_L^l * p_M^m}{p_A^a * p_B^b} * \frac{\gamma_L^l * \gamma_M^m}{\gamma_A^a * \gamma_B^b} = K_p * \prod (\gamma_i^{v_i}).$$

K_f всегда постоянна при $T = \text{const}$. Произведение коэффициентов активности $\prod (\gamma_i^{v_i})$, как правило, мало отличается от единицы при обычных условиях, но при больших давлениях отличие может стать существенным. Изменение $\prod (\gamma_i^{v_i})$ приводит к изменению K_p .

Связь между константами равновесия в разных формах записи можно представить соотношением:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v} = K_x P^{\Delta v} = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)^{\Delta v} = \frac{K_f}{\prod (\gamma_i^{v_i})}, \quad (5.20)$$

где P — внешнее (атмосферное) давление; $\Delta v = (l+m) - (a+b)$ — разность сумм стехиометрических коэффициентов конечных и исходных продуктов.

Константа равновесия позволяет связать состав химической реакции с термодинамическими параметрами. Например, из (5.11) с учетом $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ получаем:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}} * e^{\frac{\Delta S^0}{R}} = \frac{p_L^l * p_M^m}{p_A^a * p_B^b}. \quad (5.21)$$

После логарифмирования (5.21) преобразуется в

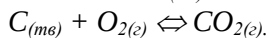
$$\ln K_p = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}. \quad (5.22)$$

Уравнение (5.22) показывает, что в графической форме температурная зависимость $\ln K_p = f(T^{-1})$ будет представлена прямой линией, тангенс угла наклона которой позволяет найти $\Delta H^0/R$, а отсечение на графике дает $\frac{\Delta S^0}{R}$.

Константа равновесия связывает между собой концентрации (давления, летучести, активности и т. д.) всех участников реакции. Если при постоянной температуре после установления равновесия концентрация одного из веществ изменится (например, введем дополнительно), то изменятся равновесные концентрации и других реагентов (система приходит к новому состоянию равновесия, хотя константа равновесия не меняется). Следовательно, изменяя соотношение компонентов равновесной реакции при $T = \text{const}$, можно варьировать выход конечных продуктов. Из (5.21) следует, что любой параметр (T , P и т. п.), изменяющий величину ΔG^0 , будет оказывать влияние и на химическое равновесие.

5.4. Гетерогенное химическое равновесие

Гетерогенными химическими равновесиями называются равновесные состояния для реакций, участники которых находятся в разных фазах.



В приведенных реакциях равновесие наступит в случае проведения их в замкнутом объеме; в открытом сосуде из зоны реакции постоянно будут удаляться летучие продукты, и поэтому реакция не доходит до состояния равновесия.

Будем рассматривать гетерогенные реакции как термодинамическую систему, в которой вещества находятся в разных фазах. Термодинамическим условием достижения гетерогенного химического равновесия также выступает равенство полных химических потенциалов конечных и исходных продуктов в уравнении (5.2). Однако необходимо учитывать следующее обстоятельство. Если в реакции участвуют чистые твердые вещества или чистые несмешивающиеся жидкости, то их химические потенциалы в ходе реакции при $T = \text{const}$ сохраняются постоянными при условии, что они не израсходуются полностью до установления равновесия. Конденсированные вещества находятся в фазовом равновесии с собственным паром, значит их химические потенциалы равны

$$\mu_i^{\text{конд}} = \mu_i^{\text{пара}} = \mu_{\text{пара}}^0 + RT \ln P_{\text{пара}}.$$

Так как при постоянной температуре парциальное давление пара не меняется, за время протекания реакции сохраняются постоянными $\mu_{\text{пара}}$ и $\mu_{\text{конд}}$. С другой стороны, $\mu_i^{\text{конд}} = \mu_{i\text{конд}}^0 + RT \ln a_i$, причем для индивидуального вещества $a_i = 1$, и поэтому $\mu_i^{\text{конд}} = \mu_{i\text{конд}}^0$. Так как $\mu_{i\text{конд}}^0$ — это постоянная величина при $T = \text{const}$, то и $\mu_i^{\text{конд}} = \text{const}$. Если твердые вещества образуют твердые растворы, то их активность не равна единице и меняется с изменением их состава. В этом случае химический потенциал конденсированного вещества будет переменным. Парциальное давление газообразных веществ в ходе реакции меняется, и поэтому изменяются химические потенциалы газов. С учетом сказанного, условие гетерогенного химического равновесия (5.2) при $\Delta G = 0$ запишем в виде

$$\begin{aligned} & \left(\sum v'_i \mu'_{i(\text{конд})} + \sum v'_i \mu'_{i(\text{газ})} \right) - \left(\sum v_i \mu_{i(\text{конд})} + \sum v_i \mu_{i(\text{газ})} \right) = \\ & = \left(\sum v' \mu'_{i(\text{газ})} - \sum v_i \mu_{i(\text{газ})} \right) - \left(\sum v_i \mu_{i(\text{конд})} + \sum v'_i \mu'_{i(\text{конд})} \right) = 0 \end{aligned}$$

В полученном выражении переменны химические потенциалы газообразных веществ, которые выразим через стандартные химические потенциалы и парциальные давления (см. (5.3))

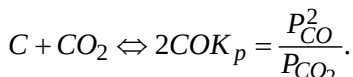
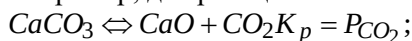
$$\begin{aligned}
& (\sum v'_i \mu'_{0i} - \sum v_i \mu_{0i}) + RT \ln \prod (P_i^{v_i}) - \\
& (\sum v_i \mu_{i(\text{конд})} - \sum v'_i \mu'_{i(\text{конд})}) = 0 \\
& \frac{(\sum v_i \mu_{i(\text{конд})} - \sum v'_i \mu'_{i(\text{конд})}) - (\sum v'_i \mu'_{0i} - \sum v_i \mu_{0i})}{RT} = \ln \prod (P_i^{v_i}). \quad (5.23)
\end{aligned}$$

В левую часть равенства (5.23) входят величины, постоянные при $T = \text{const}$. Следовательно, и $\ln \prod (P_i^{v_i})$ будет постоянным при данной температуре.

$$\begin{aligned}
\ln \prod (P_i^{v_i}) &= \text{const} = \ln K_{\text{гет}} \\
K_{\text{гет}} &= \prod (P_i^{v_i}). \quad (5.24)
\end{aligned}$$

Таким образом, константа гетерогенного химического равновесия зависит от парциальных давлений газообразных продуктов и их стехиометрических коэффициентов.

Например, для реакций



Если гетерогенные химические реакции отличаются от идеальных систем, то для расчета константы равновесия используют летучести:

$$K_{\text{гет}} = \prod (f_i^{v_i}). \quad (5.25)$$

Если химические потенциалы конденсированных веществ в ходе реакции изменяются вследствие образования твердых растворов или по другим причинам, то в (5.23) необходимо учитывать не только парциальные давления (летучести) газообразных соединений, но и активности конденсированных веществ.

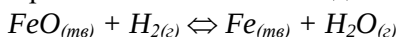
$$\begin{aligned}
& \frac{(\sum v_i \mu_{0i} - \sum v'_i \mu'_{0i})_{(\text{конд})} - (\sum v'_i \mu'_{0i} - \sum v_i \mu_{0i})_{(\text{газ})}}{RT} = \\
& = \ln \prod (f_i^{v_i}) + \ln \prod (a_i^{v_i}). \quad (5.26)
\end{aligned}$$

Отсюда

$$K_{a,f} = \frac{\prod (f_i^{v_i})_{\text{кон}} * \prod (a_i^{v_i})_{\text{кон}}}{\prod (f_i^{v_i})_{\text{исх}} * \prod (a_i^{v_i})_{\text{исх}}} \quad (5.27)$$

(в числитель входят летучести и активности конечных продуктов реакции, а в знаменатель исходных).

При восстановлении оксида железа молекулярным водородом

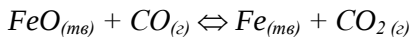


образуется твердый раствор при растворении FeO в Fe . Поэтому константа равновесия определяется по формуле (5.23):

$$K_{a,f} = \frac{f_{H_2O}^* a_{Fe}}{f_{H_2}^* a_{FeO}}.$$

При расчете константы гетерогенного равновесия всегда следует учитывать исходные количества конденсированных веществ, даже если их концентрации не входят в выражение константы равновесия. Только при соблюдении данного требования выполняются все предпосылки уравнений (5.19)–(5.22): конденсированные вещества должны присутствовать в реакционной системе и в начале и в конце реакции.

Пример. Рассчитать равновесный состав реакции



при 800К, если исходная система заключена в объеме 1 л и состоит из 0,03 моль FeO , 0,1 моль CO , 0,2 моль Fe и 0,01 моль CO_2 . Константа равновесия равна 1,25.

Решение. В этой реакции разность числа молей $\Delta\nu = 0$, и поэтому согласно (5.20) $K_p = K_c = K_n = K_x = 1,25$. Запишем исходные и конечные условия (в молях) в следующем виде:

	FeO	CO	Fe	CO_2
<i>исходные</i>	0,03	0,1	0,2	0,01
<i>прореагировало</i>	$-x$	$-x$	$+x$	$+x$
<i>равновесные</i>	$0,03-x$	$0,1-x$	$0,2+x$	$0,01+x$

$$\text{Тогда } K_n = \frac{(0,2+x)(0,01+x)}{(0,03-x)(0,1-x)} = 1,25.$$

После решения квадратного уравнения получим $x = 0,051$ моль. Для FeO равновесное количество будет отрицательной величиной $0,03-0,051 = -0,021$ моль, которая не имеет физического смысла. Полученный результат означает, что при таком исходном соотношении компонентов система не сможет дойти до равновесия, поскольку не хватит исходного количества FeO . И поэтому формальное использование уравнения для расчета константы равновесия не позволяет получить желаемый ответ.

5.5. Влияние различных факторов на равновесие химических реакций

Протекание химической реакции и достижение химического равновесия зависят от величины ΔG или ΔF . Поэтому на состояние равновесия оказывают влияние параметры, связанные изотермами Вант-Гоффа. Рассмотрим влияние давления, введения инертного газа, соотношения реагентов и температуры на равновесное состояние реакции



на основе соотношения

$$K_n = \left(\frac{\sum n_i}{P_{\text{общ}}} \right)^{\Delta v} * \frac{K_f}{\prod (\gamma_i^{v_i})} = \frac{n_L^l * n_M^m}{n_A^a * n_B^b}. \quad (5.28)$$

Влияние давления. Пусть $T = \text{const}$, тогда и $K_f = \text{const}$. В (5.28) давление представлено в степени $-\Delta v$ (равное разности сумм стехиометрических коэффициентов конечных и исходных продуктов $\Delta v = (l+m) - (a+b)$).

При $\Delta v = 0$ константа K_n равна отношению $\frac{K_f}{\prod (\gamma_i^{v_i})}$.

$K_f = \text{const}$ и поэтому на величину K_n будет влиять $\prod (\gamma_i^{v_i})$, так как коэффициент активности является функцией давления. Иными словами, выход конечных продуктов будет зависеть от значений коэффициентов активности конечных и исходных продуктов и их стехиометрических коэффициентов.

При $\Delta v > 0$ с ростом давления возрастает знаменатель в (5.28) и K_n уменьшается. С повышением давления начнет преобладать обратная реакция.

При $\Delta v < 0$ возрастание давления смещает равновесие в сторону образования конечных продуктов (K_n возрастает).

Влияние добавок инертного газа. Пусть равновесная газофазная химическая реакция испытывает влияние постоянного внешнего давления и постоянной температуры. При введении инертного газа возрастает суммарное число молей $\sum n_i$. В уравнении (5.28) величина $\sum n_i$ стоит в числителе, и поэтому влияние добавок инертного газа будет противоположным действию давления. При $\Delta v > 0$ и $P_{\text{общ}} = \text{const}$ добавки инертного газа увеличат $\sum n_i$ и K_n , т. е. нарушится равновесное состояние. Новое состояние равновесия наступит в результате превращения исходных веществ в конечные. При $\Delta v < 0$ добавки инертного газа будут способствовать образованию исходных веществ из конечных (уменьшится K_n). При расчете Δv инертный газ не учитывается, так как не изменяется число молей этого газа.

Влияние соотношения реагентов. Максимальный выход конечных продуктов любой реакции достигается при стехиометрическом соотношении исходных веществ. Иногда необходима высокая степень превращения одного из исходных компонентов (очень дорогой, дефицитный). В этом случае увеличивают концентрацию второго компонента. Полного расходования исходного вещества можно добиться также, если из зоны реакции постоянно удалять один из конечных продуктов реакции, например в виде газа или в виде осадка. В этом случае «искусственно» создаются условия, не позволяющие системе достичь равновесия. Поэтому исходное вещество полностью израсходуется.

Влияние температуры. С изменением температуры меняются значения ΔG и ΔF , вследствие чего температура оказывает влияние и на химическое равновесие. Математическое обоснование влияния температуры проводится на основе уравнений, связывающих ΔG , ΔF с температурой T

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T} = -R\left(\frac{\partial \ln K_f}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}; \quad (5.29)$$

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta F}{T}\right)}{\partial T} = -R\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_V = -\frac{\Delta U}{T^2}. \quad (5.30)$$

Если проводить химическую реакцию при $P = \text{const}$, уравнение (5.29) преобразуется в изобару Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (5.31)$$

Аналогично при $V = \text{const}$ получим изохору Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (5.32)$$

Изобара и изохора Вант-Гоффа устанавливают связь между изменением константы равновесия и тепловым эффектом при изменении температуры.

Рассмотрим влияние температуры на химическую реакцию в состоянии химического равновесия на примере изобары (5.31). Изменение константы равновесия будет зависеть от теплового эффекта.

1. $\Delta H = 0$ (термoneйтральная реакция). В этом случае при изменении температуры константа равновесия сохранит свое значение неизменной.

2. $\Delta H > 0$ (эндотермическая реакция), значит, правая часть (5.31) — величина положительная. Следовательно, положительной должна быть и левая часть (5.31), т. е. при увеличении температуры ($dT > 0$) будет возрастать и константа равновесия ($d \ln K_f > 0$). Выход конечных продуктов возрастает с ростом T . Если понизить температуру ($dT < 0$), уменьшится константа равновесия ($d \ln K_f < 0$) и выход продуктов упадет.

3. $\Delta H < 0$ (экзотермическая реакция), значит, правая и левая части (5.31) отрицательны. С понижением температуры ($dT < 0$) константа равновесия возрастает ($d \ln K_f > 0$), и, наоборот, с повышением температуры ($dT > 0$) константа равновесия понизится ($d \ln K_f < 0$).

Уравнения (5.31) и (5.32) показывают, что степень изменения константы равновесия при варьировании температуры $\left(\frac{d \ln K_a}{dT} \text{ и } \frac{d \ln K_f}{dT}\right)$ зависит от теплового эффекта. Для расчета константы равновесия при любой температуре изобару (5.31) и изохору (5.32) необходимо представить в интегральной форме, например проинтегрировав в пределах от T_1 до T_2 :

$$\ln K_{f(T_2)} = \ln K_{f(T_1)} + \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT; \quad (5.33)$$

$$\ln K_{a(T_2)} = \ln K_{a(T_1)} + \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta U}{T^2} dT. \quad (5.34)$$

Для практических расчетов уравнения (5.33) и (5.34) можно использовать в том случае, если известна константа равновесия при T_1 и зависимость теплового эффекта от температуры. Если в небольшом температурном интервале можно принять $\Delta H = \text{const}$ и $\Delta U = \text{const}$, уравнения (5.33) и (5.34) преобразуются к виду:

$$\ln K_{f(T_2)} - \ln K_{f(T_1)} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); \quad (5.35)$$

$$\ln K_{a(T_2)} - \ln K_{a(T_1)} = -\frac{\Delta U}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (5.36)$$

Уравнения (5.35) и (5.36) можно использовать также и для расчета тепловых эффектов, если известны при T_1 и T_2 значения констант равновесия.

Способность химических соединений взаимодействовать между собой зависит не только от их природы, но и от внешних физических условий проведения процессов, некоторые примеры которых рассмотрены выше. Изменение внешних условий меняет реакционную способность реагентов. Например, углерод при комнатной температуре практически не реагирует с кислородом, а при нагревании его до $\approx 700^\circ\text{C}$ окисляется.

Ле Шателье эмпирически установил, что если изменить условия процесса, то реакция придет к новому состоянию равновесия. Современная формулировка *принципа Ле Шателье* гласит: *воздействие на равновесную систему (химическая реакция в состоянии химического равновесия), приводящее к изменению какого-либо параметра, вызывает процесс, противодействующий изменению этого параметра.*

5.6. Методы определения и расчета констант равновесия

Константы равновесия находят эмпирически или рассчитывают теоретически.

Основным экспериментальным способом является прямое определение константы равновесия путем измерения равновесных концентраций или давлений реагирующих веществ. Например, для определения константы равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ реакционную смесь нагревают при заданной постоянной температуре и через небольшие промежутки времени анализируют содержание (концентрации, парциальное давление, активности, летучести) реагентов. По достижении химического равновесия концентрации исходных и конечных продуктов перестают меняться. Равновесные концентрации (парциальные давления, активности, летучести) подставляют в уравнение (5.19) и рассчитывают константу равновесия.

Второй способ основан на измерении электродвижущей силы E^0 гальванических элементов в условиях обратимости, которая связана с стандартным сродством и константой равновесия соотношением

$$\Delta G^0 = -zFE^0 = -RT \ln K_a, \quad (5.37)$$

где z — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, F — число Фарадея.

Этот метод наиболее надежен и точен, но имеет существенный недостаток: не любую равновесную реакцию можно провести в гальваническом элементе.

При экспериментальном определении константы равновесия надо строго соблюдать постоянство температуры, давления и выдержать реакционную смесь в течение времени, необходимого для установления равновесия. Погрешность константы равновесия будет зависеть также от точности применяемых методов анализа реагентов.

Необходимость внедрения новых технологий в промышленность вызывает постоянную потребность в изучении условий химического равновесия для многих химических реакций и служит стимулом к развитию расчетных методов нахождения констант равновесия. Расчет константы равновесия базируется на уравнениях (5.11)–(5.14), преимущественно

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_f;$$

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_a.$$

По этим уравнениям можно рассчитать константы равновесия при любой температуре, если известно стандартное сродство. Основной массив термодинамических параметров известен при 298,16 K, и поэтому при данной температуре задача расчета константы равновесия сводится фактически к нахождению ΔG_T^0 или ΔF_T^0 . Например, ΔG_T^0 можно вычислить следующими способами.

Изменение энергии Гиббса в равновесной химической реакции можно найти, используя $\Delta_f G_i^0$. Стандартные энергии Гиббса образования химических соединений из простых веществ, термодинамически устойчивых и взятых при $P = 1$ атм и данной температуре, с учетом стехиометрических коэффициентов исходных и конечных продуктов

$$\Delta G_T^0 = \left(\sum \nu_i \Delta_f G_i^0 \right)_{\text{конечные}} - \left(\sum \nu_i \Delta_f G_i^0 \right)_{\text{исходные}}. \quad (5.38)$$

Энергии Гиббса образования простых веществ принимаются равными нулю. Значения $\Delta_f G_i^0$ приводятся в справочниках.

Образование химического соединения из простых веществ фактически является равновесной реакцией. Поэтому $\Delta_f G_i^0$ связана с константой равновесия реакции образования химического соединения из простых веществ $K_{\text{ioбр}}$ соотношением

$$\Delta_f G_i^0 = -RT \ln K_{\text{ioбр}}. \quad (5.39)$$

Тогда (5.38) можно записать в виде

$$RT \ln K_f = RT \left(\sum v_i' \ln K'_{i\text{обр}} - \sum v_i \ln K_{i\text{обр}} \right) \quad \text{или} \quad (5.40)$$

$$\ln K_f = \left(\sum v_i' \ln K'_{i\text{обр}} \right)_{\text{кон}} - \left(\sum v_i \ln K_{i\text{обр}} \right)_{\text{исх}}.$$

Уравнение (5.40) позволяет рассчитать константу равновесия химической реакции на основе $K_{i\text{обр}}$ реагентов с учетом их стехиометрических коэффициентов. Значение $K_{i\text{обр}}$ можно найти в справочниках.

Если нет справочных данных о $\Delta_f G_i^0$, то изменение энергии Гиббса равновесной химической реакции можно найти по формуле

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0.$$

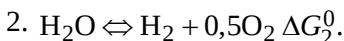
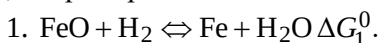
Тепловой эффект и изменение энтропии реакции находят на основе табличных данных энтальпий образования и абсолютных энтропий реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\Delta H_T^0 = \left(\sum v_i' \Delta_f H_i^{0'} \right)_{\text{кон}} - \left(\sum v_i \Delta_f H_i^0 \right)_{\text{исх}};$$

$$\Delta S_T^0 = \left(\sum v_i' S_i^{0'} \right)_{\text{кон}} - \left(\sum v_i S_i^0 \right)_{\text{исх}}.$$

Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца являются функциями состояния, а их изменения — аддитивными величинами. Это свойство ΔG_T^0 и ΔF_T^0 позволяет находить их методом комбинирования реакций.

Пусть для реакции $\text{FeO} \Leftrightarrow \text{Fe} + 0,5\text{O}_2$ требуется определить ΔG_x^0 и $K_p = P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}$. Экспериментальное определение константы равновесия этой реакции невозможно, так как современные методы анализа не позволяют точно определить очень низкие парциальные давления накапливающегося кислорода. Решение поставленной задачи возможно при использовании ΔG^0 для других реакций, например



Сложение этих реакций дает искомую реакцию диссоциации оксида железа, и поэтому $\Delta G_x^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$. Последнее условие позволяет связать константу равновесия диссоциации FeO с константами равновесия этих двух реакций:

$$-RT \ln K_x = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2;$$

$$K_x = K_1 * K_2.$$

Все перечисленные выше методы позволяют найти ΔG_T^0 , ΔF_T^0 и константу равновесия при базовой температуре, обычно 298,16 К. Для расчета

ΔF_T^0 , ΔG_T^0 и константы равновесия при другой температуре применяют три приема:

- 1) использование изобары или изохоры Вант-Гоффа;
- 2) расчет ΔF_T^0 или ΔG_T^0 на основе температурной зависимости теплового эффекта и энтропии;

- 3) расчет с использованием приведенной энергии Гиббса.

Первый прием рассмотрим на примере изобары Вант-Гоффа, представив ее в интегральной форме:

$$\int d \ln K_f = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT.$$

Температурная зависимость теплового эффекта описывается уравнением Кирхгофа (2.8):

$$\Delta H_T = \Delta H_{\text{станд}} + \int \Delta C_p dT,$$

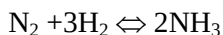
где $\Delta H_{\text{станд}}$ — тепловой эффект реакции при стандартных условиях (базовой температуре);

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta C \cdot T^2 + \Delta C' \cdot T^{-2}.$$

После подстановки уравнения Кирхгофа в изобару и интегрирования получим уравнение Габера:

$$\ln K_f = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{станд}}}{RT} + \frac{1}{R} \left(\Delta a \cdot \ln T + \frac{\Delta b}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta C'}{2T^2} \right). \quad (5.41)$$

Коэффициенты уравнения Габера для ряда газофазных реакций табулированы в справочной литературе. В общем случае уравнение (5.41) позволяет рассчитать константу равновесия любой реакции, если известны константа равновесия (константа интегрирования) и тепловой эффект при базовой температуре, а также температурные зависимости теплоемкостей всех участников реакции. Уравнение Габера можно использовать только в том температурном интервале, для которого известна зависимость $C_p = f(T)$. Например, для реакции



уравнение (5.41) имеет вид

$$\lg K_f = 4189,0/T - 6,028 \lg T + 0,964 \cdot 10^{-3} T - 0,126 \cdot 10^5/T^2 + 6,491.$$

При $T = 800$ К константа равновесия равна $K_f = 0,95 \cdot 10^{-5}$ (моль/л)⁻².

Второй прием расчета ΔG_T^0 при любой температуре базируется на уравнениях

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0; \\ \Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT; \end{aligned}$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT; \quad (5.42)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

Практическое использование (5.42) возможно в том случае, если известны тепловой эффект и изменение энтропии при базовой температуре и теплоемкости всех веществ, участвующих в реакции. Это уравнение применимо для любой равновесной реакции независимо от природы и агрегатного состояния реагентов. Уравнение (5.42) достаточно сложное и поэтому для его решения иногда применяют приближения Улиха.

В первом приближении Улиха принимают $\Delta C_p = \sum \gamma_i' C_{pi}' - \sum \gamma_i C_{pi} = 0$ или $\sum \gamma_i' C_{pi}' = \sum \gamma_i C_{pi}$.

Суммы теплоемкостей конечных и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов изменяются с температурой в одинаковой степени и сохраняются равными. В этом случае (5.42) примет вид

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0. \quad (5.43)$$

По уравнению (5.43) рассчитывают ΔG_T^0 для любой температуры, а ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 вычисляют при базовой 298К.

Согласно второму приближению Улиха, принимают $\Delta C_p = \sum \gamma_i' C_{pi}' - \sum \gamma_i C_{pi} = \text{const}$. Теплоемкость всех компонентов реакции изменяется с температурой в одинаковой степени, и сохраняется постоянной разность их сумм с учетом стехиометрических коэффициентов. Решение (5.42) с учетом данного приближения выглядит следующим образом:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \Delta C_p \left[(T - 298) - T \ln \frac{T}{298} \right]. \quad (5.44)$$

Часто для определения ΔC_p в (5.44) используют теплоемкости конечных и исходных веществ при 298К.

Если требуется очень точный расчет ΔG_T^0 , то используют температурную зависимость теплоемкости в виде полинома $C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3$ и вычисляют разность теплоемкостей:

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_3 T^3,$$

где $\Delta a_i = \left(\sum \nu_i' a_i' \right)_{\text{кон}} - \left(\sum \nu_i a_i \right)_{\text{исх}}$.

Тогда (5.42) преобразуется к виду

$$\begin{aligned}
 \Delta G_T^0 &= \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta a_0 dT + \int_{298}^T \Delta a_1 T dT + \\
 &+ \int_{298}^T \Delta a_2 T^2 dT + \int_{298}^T \Delta a_{-2} T^{-2} dT + \int_{298}^T \Delta a_3 T^3 dT - \\
 &- T \left[\int_{298}^T \frac{\Delta a_0}{T} dT + \int_{298}^T \Delta a_1 dT + \int_{298}^T \Delta a_2 T dT + \int_{298}^T \Delta a_{-2} T^{-3} dT + \int_{298}^T \Delta a_3 T^2 dT \right] = \\
 &= \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \Delta a_0 \left[\int_{298}^T dT - T \int_{298}^T \frac{dT}{T} \right] + \Delta a_1 \left[\int_{298}^T T dT - T \int_{298}^T dT \right] + \\
 &+ \Delta a_2 \left[\int_{298}^T T^2 dT - T \int_{298}^T T dT \right] + \Delta a_{-2} \left[\int_{298}^T T^{-2} dT - T \int_{298}^T T^{-3} dT \right] + \\
 &+ \Delta a_3 \left[\int_{298}^T T^3 dT - T \int_{298}^T T^2 dT \right].
 \end{aligned}$$

Получили уравнение, в квадратных скобках которого находятся интегралы, зависящие лишь от температуры, но не от природы реагирующих веществ. Поэтому Темкин и Шварцман обозначили эти величины как $-TM_0$, $-TM_1$, $-TM_2$, $-TM_{-2}$, рассчитали для разных температур M_0 , M_1 , M_2 , M_{-2} и свели в таблицы. После ввода этих обозначений последнее уравнение примет вид

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T [\Delta a_0 * M_0 + \Delta a_1 * M_1 + \Delta a_2 * M_2 + \Delta a_{-2} * M_{-2}]. \quad (5.45)$$

Метод расчета ΔG_T^0 (а затем константы равновесия) по Темкину и Шварцману согласно (5.45) стал в настоящее время основным, так как позволяет проводить расчеты с высокой точностью.

Пример. Рассчитать константу равновесия реакции $3H_2(r) + N_2(r) \rightleftharpoons 2NH_3(r)$ по методу Темкина и Шварцмана при 800К.

Решение. Из справочной литературы находим

	H_2	N_2	NH_3
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	0	0	-45,94
S_{298}^0 , Дж/(моль*К)	130,52	191,50	192,66

$$C_p(H_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} * T + 0,50 \cdot 10^{-5} * T^2$$

$$C_p(N_2) = 27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3} * T$$

$$C_p(NH_3) = 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3} * T - 1,67 \cdot 10^{-5} * T^2$$

$$\text{При } 800K \quad M_0 = 0,3597, \quad M_1 = 0,1574 \cdot 10^3, \quad M_{-2} = 0,2213 \cdot 10^{-5}$$

По этим данным вычисляем

$$\Delta H_{298}^0 = 2(-45940) - 3 \cdot 0 - 0 = -91880 \text{ (Дж/моль)}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot 192,66 - 3 \cdot 130,52 - 191,50 = -197,44 \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{K))}$$

$$\Delta a_0 = 2 \cdot 29,80 - 3 \cdot 27,28 - 27,88 = -50,12 \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{K))}$$

$$\Delta a_1 = (2 \cdot 25,48 - 3 \cdot 3,26 - 4,27) \cdot 10^{-3} = 36,91 \cdot 10^{-3} \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{K}^2))$$

$$\Delta a_2 = (-1,67 \cdot 2 - 3 \cdot 0,50) \cdot 10^5 = -4,84 \cdot 10^5 \text{ (Дж} \cdot \text{K}^2 \text{/моль)}$$

После подстановки в (5.45) получим

$$\Delta G_{800}^0 = 76944 \text{ Дж / моль} \quad \text{и} \quad \ln K_f = \ln K_f = \Delta G_{800}^0 / (8,31 \cdot 800) = -11,57$$

$$\text{Откуда } K_f = 0,95 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}^{-2}.$$

Третий прием расчета ΔG_T^0 и константы равновесия основан на применении приведенной энергии Гиббса:

$$\phi_T^0 = -\frac{G_T^0 - H_O^0}{T} \quad (5.46)$$

или

$$\phi_T^{0'} = -\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T}, \quad (5.47)$$

где G_T^0 — стандартная энергия Гиббса при заданной температуре;

H_O^0 и H_{298}^0 — стандартные энтальпии при 0 и 298K соответственно.

К правой части формулы для расчета константы равновесия $R \ln K_f = -\Delta G_T^0 / T$ прибавим и вычтем ΔH_O^0 — стандартную энтальпию реакции при абсолютном нуле.

$$R \ln K_f = -\frac{\Delta G_T^0 - \Delta H_O^0}{T} - \frac{\Delta H_O^0}{T} = \Delta \left(\frac{G_T^0 - H_O^0}{T} \right) - \frac{\Delta H_O^0}{T} = \Delta \phi_T^0 - \frac{\Delta H_O^0}{T}.$$

Откуда следует

$$\ln K_f = \frac{1}{R} \left(\Delta \phi_T^0 - \frac{\Delta H_O^0}{T} \right). \quad (5.48)$$

В (5.48) величина ΔH_O^0 характеризует тепловой эффект гипотетической реакции, протекающей при $P = 1$ атм и абсолютном нуле между реагентами в газообразном состоянии. Изменение приведенной энергии Гиббса рассчитывается по формуле

$$\Delta \phi_T^0 = \sum v_i' (\phi_i^0)'_{\text{кон}} - \sum v_i (\phi_i^0)_{\text{исх}}, \quad (5.49)$$

где $\sum v_i' (\phi_i^0)'_{\text{кон}}$ и $\sum v_i (\phi_i^0)_{\text{исх}}$ — суммы произведений стехиометрических коэффициентов и приведенных энергий Гиббса конечных продуктов и исходных веществ соответственно.

В тех случаях, когда нет опытных данных от 0 до 298 К, применяют величину $\phi_T^{0'}$. В этом случае вместо (5.48) получим

$$\ln K_f = \frac{1}{R} \left(\Delta \phi_T^{0'} - \frac{\Delta H_{298}^0}{T} \right). \quad (5.50)$$

Рассчитывается $\Delta \phi_T^{0'}$ как и $\Delta \phi_T^0$ (см. 5.49). Приведенные энергии Гиббса ϕ_T^0 и $\phi_T^{0'}$ рассчитаны для разных температур и табулированы в справочниках.

Для газообразных веществ, обладающих свойствами идеального газа, величины ϕ_T^0 и $\phi_T^{0'}$ вычисляют методами статистической термодинамики из спектральных данных. Для кристаллических веществ расчет ϕ_T^0 и $\phi_T^{0'}$ основан на использовании экспериментальных данных для теплоемкости от самой низкой температуры (4 К) до текущей температуры Т. С учетом $G_T^0 = H_T^0 - TS_T^0$ получаем

$$\phi_T^0 = -\frac{G_T^0 - H_O^0}{T} = -\frac{H_T^0 - H_O^0}{T} + S_T^0. \quad (5.51)$$

Таким образом, задача определения ϕ_T^0 сводится к нахождению изменения энтальпии

$$H_T^0 - H_O^0 = \int_0^T C_p dT$$

и абсолютной энтропии при рассматриваемой температуре

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}.$$

ϕ_T^0 и $\phi_T^{0'}$ слабо зависят от температуры, и поэтому можно с большой точностью интерполировать их значения на нужную температуру, используя табличные данные. Для близких по строению веществ значения ϕ_T^0 мало отличаются.

Вопросы для самоконтроля

1. Почему равновесную химическую реакцию можно рассматривать как открытую термодинамическую систему?
2. Проанализируйте применение фундаментального уравнения Гиббса для описания химической реакции.
3. Сформулируйте термодинамическое условие химического равновесия для гомогенных и гетерогенных химических реакций.
4. Физический смысл константы равновесия.
5. Химическое сродство по де Донде и Вант-Гоффу: общие признаки и различия.

6. Почему химическое равновесие зависит от внешних условий проведения химической реакции?

7. Каким образом можно повысить выход конечных продуктов равновесной химической реакции?

8. Каким образом изменение энергии Гиббса связано с глубиной протекания химической реакции?

9. Термодинамический метод определения направления химической реакции.

10. Какие термодинамические величины необходимы для практического использования изотермы, изобары и изохоры Вант-Гоффа?

11. Какие методы используются для расчета константы равновесия?

Изучив данную главу, студент **должен знать**:

- основные понятия и определения, используемые в термодинамике химического равновесия;
- термодинамический метод описания химического равновесия;
- закон действия масс;
- факторы, оказывающие влияние на направление химической реакции и химическое равновесие;
- методы экспериментального определения и теоретического расчета константы равновесия.

Студент **должен уметь**:

- применять термодинамический подход для описания химического равновесия;
- вычислять количественные параметры и функции, характеризующие химическое равновесие;
- применять к химическим реакциям изотерму, изобару и изохору Вант-Гоффа;
- проводить расчет константы равновесия на основе справочных данных;
- рассчитывать равновесные концентрации реагентов химической реакции;
- количественно оценивать влияние различных факторов (температуры, давления, объема, концентрации и т. п.) на протекание химических реакций.

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Все для победы! НАРОДНЫЙ
ФРОНТ ★
<https://pobeda.onf.ru/>

В химической технологии при разработке промышленного технологического процесса важно знать закономерности химических превращений, лежащих в основе этого процесса. Химическая термодинамика выявляет общие закономерности и объясняет влияние таких физических параметров, как температура, давление, объем и количество вещества, на направление и степень превращения химической реакции. Химическая кинетика учитывает еще один физический параметр — время. При этом нужны знания о том, как развивается химическая реакция во времени с использованием теории и практики химической кинетики. Недостаточны сведения о строении исходных и конечных продуктов реакции. Детальное изучение закономерностей расходования исходных веществ, образования промежуточных веществ и накопления конечных продуктов во времени дает полную картину динамики химического превращения. Химическая кинетика устанавливает связь между строением вещества и его реакционной способностью. Кинетические исследования позволяют выбрать способы управления технологическими процессами на основе полученных знаний о влиянии температуры, давления, катализаторов, инициаторов, ингибиторов и т. п.

На основании полученных экспериментальных кинетических данных составляется схема элементарных стадий, описывающая механизм исследуемой реакции. Дальнейший теоретический анализ схемы с широким применением математического аппарата позволяет найти математические уравнения и соотношения, адекватно описывающие экспериментальные данные.

Кинетический подход к изучению химической реакции служит основой для предсказания закономерностей химического процесса при варьировании концентрации реагентов и специальных добавок (катализаторов, инициаторов, ингибиторов и т. п.), температуры, давления и других физических параметров. Массо- и теплоперенос в технологических процессах изучает макрокинетика.

Химическая кинетика использует теорию и практику синтетической химии, чтобы представить возможные химические превращения тех или иных веществ. Активно применяются методы (физические, физико-химические, химические) современной аналитической химии для анализа изменяющихся во времени концентраций реагентов и продуктов реакции.

Химическая кинетика выступает научным фундаментом в синтетической химии и в химической технологии. Кинетические приемы и подходы используются при изучении процессов в атмосфере и гидросфере, в фотохимии, электрохимии, биохимии, радиационной химии, гомогенном и гетерогенном катализе.

Любая химическая реакция идет во времени. «Быстрые» химические реакции практически завершаются за время смешения реагирующих веществ. В случае «медленных» химических реакций продолжительность химических превращений намного больше времени смешения реагентов. Учет дополнительного параметра «время» наряду с термодинамическими параметрами (температура, давление, объем, изменение энергии Гиббса, энтальпии, энтропии, химического потенциала и т. д.) обязателен при описании динамики химических реакций.

Химическую реакцию можно рассматривать как термодинамический процесс, а фактор времени учитывается путем сопоставления состояний химической системы (смесь реагентов и продуктов реакции) в разные моменты времени. В ходе химической реакции исходные реагенты встречаются и при их столкновении отдельные химические связи разрываются, а затем образуются новые связи в конечных продуктах (происходят изменения в химической системе). При столкновении кинетическая энергия движения реагирующих частиц превращается в потенциальную энергию, которая и тратится на разрыв связей в исходных веществах. Эксперимент показал, что из общего числа соударений реагентов лишь очень малая доля соударений, которые называются «активными», приводит к образованию конечных продуктов реакции. Это связано с тем, что только в случае «активных» соударений суммарная кинетическая энергия реагирующих частиц превышает величину энергии, которая тратится на разрыв химических связей в исходных веществах. Чем больше совершается «активных» соударений, тем больше частиц конечных продуктов образуется. При каждом соударении расходуется вполне определенное число реагентов, согласно стехиометрии химической реакции, и поэтому происходит изменение количества (числа молей) этих веществ.

В свою очередь, число «активных» соударений (значит, и число частиц расходуемых веществ и образующихся продуктов реакции) зависит от времени. Следовательно, зная число «активных» соударений в течение определенного промежутка времени, можно количественно описать динамику развития химической реакции. Экспериментально невозможно узнать число «активных» соударений, можно лишь измерить изменение количества (числа молей n) исходного, промежуточного или конечного продукта в течение определенного промежутка времени, которое пропорционально числу «активных» соударений. Поэтому фактор времени в химической кинетике учитывается в дифференциальной форме в виде производной числа молей по времени dn/dt или в интегральной форме как изменение числа молей вещества Δn за определенный промежуток времени Δt , т. е. $\Delta n/\Delta t$.

Важно знать изменение числа молей веществ в химической реакции, знание строения веществ второстепенно. Так, закономерности изомеризации во времени молекулы $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ и радикала $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OO}^\bullet)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OOH})\text{CH}_2\text{C}^\bullet\text{HCH}_3$ будут одинаковыми, поскольку динамика этих химических превращений определяется изменением числа молей веществ за счет «активных» соударений. Поэтому подобные реакции в химической кинетике описываются одинаковой схемой $A \rightarrow B$.

ГЛАВА 6

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

6.1. Скорость химической реакции

Гомогенные (например, газофазные или жидкофазные) химические реакции обычно проводят в реакторах с заданным объемом V . Число «активных» соударений зависит и от числа частиц (молекул, радикалов, ионов и т. п.) исходных реагентов, и от объема реакционной смеси. Поэтому производную dn/dt или $\Delta n/\Delta t$ относят к объему реакционной смеси: dn/Vdt или $\Delta n/V\Delta t$, а полученные величины называют **скоростью химической реакции**. В жидкой фазе отношение числа молей к объему характеризует молярную концентрацию (например, для вещества A обозначают как C_A или $[A]$). Поэтому в жидкофазных средах скорость химической реакции находят как отношение изменения концентрации вещества к интервалу времени реакции:

$$w_{\text{ист}} = \pm d[A]/dt = \pm([A]_2 - [A]_1)/(t_2 - t_1); \quad (6.1)$$

$$\text{или } w_{\text{ср}} = \pm \Delta[A]/\Delta t = \pm([A]_2 - [A]_1)/(t_2 - t_1), \quad (6.2)$$

где $[A]_2$ и $[A]_1$ — молярные концентрации вещества A в моменты времени t_2 и t_1 .

В уравнениях (6.1) и (6.2) стоит знак $\pm$, чтобы вычисленная скорость химической реакции была положительной величиной (скорость не может быть отрицательной). Скорость химической реакции можно вычислить по изменению концентрации как исходного вещества, так и продукта реакции (промежуточного, конечного). Исходное вещество в ходе реакции расходуется (уменьшается концентрация), и поэтому изменение концентрации $[A]_2 - [A]_1$ будет величиной отрицательной. Разность времени $t_2 - t_1$ положительна, так как время реакции возрастает. Чтобы скорость была представлена положительной величиной, перед дробью ставят знак «минус». Концентрация продукта реакции возрастает, и поэтому разность концентраций в моменты времени $t_2 - t_1$ будет положительной, вследствие чего перед дробью ставят знак «плюс».

Различают истинную (в данный момент времени, очень мала величина dt), среднюю (в интервале времени Δt от t_1 до t_2) и начальную (в момент начала химического превращения). Истинную и начальную скорости находят по уравнению (6.1), а среднюю скорость — по уравнению (6.2).

Скорость реакции имеет размерность, которая следует из уравнений (6.1) и (6.2). Размерность скорости зависит от размерности концентрации и времени. В жидкофазных реакциях принято использовать молярную концентрацию (моль/л), а время измеряют в секундах (с). Поделив размерность концентрации на размерность времени, получаем размерность скорости **моль/(л. с.)**.

Для гомофазных реакций величины dn и Δn часто пересчитывают на число частиц. Тогда размерность скорости становится **число частиц/см³ с**.

Иногда время измеряют в минутах или часах, что соответствующим образом отражается на размерности скорости.

Гетерогенные химические реакции происходят на границе раздела фаз (например, на поверхности катализатора). Поэтому для определения скорости гетерогенной химической реакции производную dn/dt или $\Delta n/\Delta t$ относят к площади S раздела фаз:

$$w_{\text{ист}} = \pm dn/Sdt = \pm(n_2 - n_1)/S(t_2 - t_1) \quad (6.3)$$

$$\text{или } w_{\text{ср}} = \pm \Delta n/S\Delta t = \pm(n_2 - n_1)/S(t_2 - t_1), \quad (6.4)$$

где n_2 и n_1 — количество вещества А в молях в моменты времени t_2 и t_1 .

Размерность скорости будет зависеть от размерности площади S и размерности времени, так как dn и Δn безразмерны.

В дальнейшем будем рассматривать гомогенные жидкофазные химические реакции.

6.2. Кинетическая кривая. Уравнение кинетической кривой

Как следует из уравнений (6.1) и (6.2), для нахождения скорости химической реакции надо знать концентрации веществ в разные моменты времени. Поэтому экспериментально в ходе реакции в разные моменты времени отбирают пробу из реакционной смеси и определяют каким-либо способом концентрации веществ (исходных, промежуточных, конечных). Полученные данные представляют в виде таблицы, в первом столбце которой откладывают текущие значения времени, а во втором столбце — концентрации. Для наглядности табличные данные часто представляют в виде графика, на оси абсцисс которого приводят текущие значения времени (от начала реакции), а на оси ординат — значения концентраций. Зависимость концентрации от времени в графическом виде называется **кинетической кривой**.

Вид кинетической кривой для исходного, промежуточного или конечного продуктов отличается. На этих кривых отражается расходование исходного продукта и накопление промежуточного и конечного продукта (более подробно будет показано ниже). С другой стороны, вид кинетических кривых зависит от закономерностей, которые определяют расходование или накопление продуктов реакции. Поэтому кинетические кривые можно рассматривать как графическое отражение закономерностей реакции. Анализируя вид кинетических кривых можно получить определенные сведения о механизме изучаемой химической реакции.

Кинетические кривые можно описать математическими уравнениями. Зависимость концентрации вещества от времени, представленная в виде математического уравнения, называют **уравнением кинетической кривой**. Исходные, промежуточные и конечные продукты реакции имеют разные уравнения кинетических кривых, хотя представляют одну и ту же реакцию.

Кинетическую кривую используют для экспериментального определения скорости химической реакции. Для нахождения средней скорости используют значения концентраций $[A]_2$ и $[A]_1$ в моменты времени t_2 и t_1 и подставляют в уравнение (6.2). Если подобным образом определять истинную скорость, выби-

рая очень малый интервал времени от t_1 до t_2 (этого требует величина dt), то получим значение скорости с очень большой ошибкой. Поэтому для вычисления истинной скорости на кинетической кривой выбирают некоторую точку (например, $[A]_1$ при t_1) и проводят касательную к этой точке. На основе этой касательной строят прямоугольный треугольник, один из катетов которого будет равен $\Delta[A]$, а второй катет — Δt . Тангенс угла наклона касательной, вычисленный как отношение противолежащего катета ($\Delta[A]$) к прилежащему катету (Δt), даст искомое значение истинной скорости химической реакции. Для нахождения начальной скорости проводят касательную к точке на кинетической кривой при $t = 0$ и далее определяют скорость реакции как описано выше.

6.3. Кинетическое уравнение

Как уже отмечалось выше, скорость химической реакции связана с числом «активных» столкновений. Вероятность столкновений (и, как следствие, число соударений) пропорциональна произведению концентраций исходных реагирующих веществ. Поэтому скорость химической реакции между веществами A и B в реакции $A + B \rightarrow$ продукты пропорциональна произведению их концентраций:

$$w_{\text{ист}} = k \cdot [A] \cdot [B]. \quad (6.5)$$

В уравнении (6.5) величина k представляет собой коэффициент пропорциональности между *скоростью* и произведением *концентраций реагирующих между собой веществ* и называется **константой скорости химической реакции**. Если концентрации реагирующих веществ будут равны $[A] = 1$ моль/л и $[B] = 1$ моль/л, то константа скорости будет равна скорости химической реакции. Следовательно, **константа скорости — это удельная скорость химической реакции** (физический смысл). При любой концентрации A и B константу скорости, согласно уравнению (6.5), можно получить, поделив скорость на произведение концентраций реагентов.

Уравнение (6.5) принято называть **кинетическим уравнением**. Это уравнение отражает **закон действия масс**.

Данное уравнение (6.5) описывает **простые реакции**. Простыми называются химические реакции, которые состоят из одинаковых **элементарных актов**, или **элементарных стадий**. В элементарном акте в течение $10^{-13} \div 10^{-15}$ с в ходе «активного» соударения происходит непосредственное превращение исходных реагентов в конечные продукты без образования промежуточных продуктов.

Если реакция $A + B \rightarrow$ продукты является сложной, т. е. состоит из нескольких элементарных стадий, то кинетическое уравнение выглядит следующим образом:

$$w_{\text{ист}} = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m, \quad (6.6)$$

где n и m — частные порядки реакции по веществам A и B .

Частный порядок реакции — это показатель степени, с которым концентрации реагирующих веществ входят в кинетическое уравнение. Сумма част-

ных порядков дает общий порядок реакции. Например, если $n = 1$ и $m = 1$, то порядок реакции равен 2, т. е. имеем реакцию второго порядка.

Частные порядки реакции по отдельным веществам бывают положительными, отрицательными, целочисленными и дробными. Частный порядок реакции — безразмерная величина.

Для простых реакций частные порядки реакций, как правило, совпадают с стехиометрическими коэффициентами химической реакции. В случае сложных химических реакций частные порядки и стехиометрические коэффициенты отличаются.

Константа скорости как физическая величина имеет размерность, которая зависит от порядка реакции. Согласно уравнению (6.6) при $n = 1$ и $m = 0$ или $n = 0$ и $m = 1$ (реакции первого порядка) размерность константы скорости равна $(\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})) / (\text{моль}/\text{л}) = \text{с}^{-1}$. Размерность константы скорости реакции первого порядка равна время^{-1} . В случае реакций второго порядка при $n = 1$ и $m = 1$ константа скорости будет иметь размерность $(\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})) / (\text{моль}/\text{л})^2 = \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, т. е. концентрация⁻¹·время⁻¹.

Скорость химической реакции можно вычислить по расходу ионов исходных веществ или по накоплению продуктов реакции. Для простой реакции $A + 2B \rightarrow 3C$ можно записать следующие кинетические уравнения:

$$\begin{aligned}w_A &= -d[A]/dt = k \cdot [A] \cdot [B]^2; \\w_B &= -d[B]/dt = 2k \cdot [A] \cdot [B]^2; \\w_C &= d[C]/dt = 3k \cdot [A] \cdot [B]^2.\end{aligned}$$

Эти кинетические уравнения показывают, что скорость расходования B в два раза выше скорости расходования A (с одной частицей реагируют сразу две частицы B). Скорость накопления C в три раза выше скорости расходования A (при расходе одной частицы A образуются три частицы C). Поэтому

$$w_A = 1/2 w_B = 1/3 w_C.$$

Во всех этих уравнениях в правой части представлено произведение концентраций *исходных реагирующих* веществ A и B с учетом стехиометрических коэффициентов (простая реакция). Концентрация C не входит в кинетическое уравнение, даже когда вычисляется скорость накопления этого вещества, потому что оно не участвует в «активных» соударениях, за счет которых идет реакция. Значение константы скорости во всех трех уравнениях одно и то же и в начале, и в середине, и в конце реакции. Концентрации A и B по ходу реакции уменьшаются из-за расходования, и поэтому скорости убыли этих веществ также снижаются. Вследствие снижения концентраций A и B понижается скорость накопления C , но при этом его концентрация как конечного продукта возрастает.

6.4. Молекулярность химической реакции

Молекулярность зависит от числа частиц, непосредственно участвующих в элементарном акте. В мономолекулярных реакциях элементарный акт происходит за счет химического превращения одной частицы. Если в элементарном

акте реагируют между собой две частицы, реакция называется бимолекулярной. В тримолекулярных реакциях в элементарном акте участвуют три частицы. Более высокая молекулярность не бывает, так как вероятность столкновения одновременно сразу четырех или более частиц ничтожно мала.

Молекулярность отличается по своему смыслу от частного порядка реакции. Молекулярность характеризует число частиц, участвующих в элементарном акте. Частный порядок реакции описывает показатель степени, с которым концентрация вещества представлена в кинетическом уравнении.

6.5. Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса

Экспериментально установлено, что с повышением температуры опыта скорость химической реакции обычно возрастает. В правой части уравнения (6.5) и (6.6) содержат концентрации реагирующих веществ и константу скорости. Концентрации веществ практически не зависят от температуры (изменения возможны в пределах ошибки эксперимента за счет повышения объема реакционной смеси вследствие температурного расширения). Значит, температура оказывает влияние и повышает константу скорости.

Воздействие температуры можно объяснить следующим образом. С ростом температуры увеличивается кинетическая энергия частиц химических соединений вследствие возрастания скорости движения. Это приводит, во-первых, к увеличению числа «активных» соударений (большее число частиц обладает требуемым запасом кинетической энергии), а во-вторых, возрастает вероятность столкновений реагирующих частиц (быстро двигающиеся частицы чаще сталкиваются в ограниченном объеме реакционной смеси).

Влияние температуры можно также объяснить на основе теории активированного комплекса или, по-другому, теории переходного состояния. Даже при «активном» соударении реагирующие частицы не сразу превращаются в конечный продукт. За счет потенциальной энергии (которая получается из кинетической энергии соударившихся частиц) в реагирующих веществах отдельные связи начинают растягиваться и создаются предпосылки для возникновения новых связей в конечных продуктах. Возникает переходное состояние, в котором старые связи еще до конца не разорваны, а новые связи еще не успели целиком образоваться. Такое переходное состояние называется **активированным комплексом**. Активированный комплекс имеет свою структуру, но не является частицей. Активированный комплекс — это динамическое состояние, через которое проходят исходные соединения в процессе превращения в конечные продукты.

Применим эту теорию к мономолекулярному превращению вещества A в конечный продукт. Потенциальную энергию, которая расходуется на разрыв связей в исходных соединениях, называют **энергией активации E** (энергия, необходимая для предварительной активации реагирующей частицы и последующего образования конечного продукта). При поглощении энергии образуется

активная частица, которая находится в равновесии с исходной молекулой $A \leftrightarrow A_{\text{акт}}$. Константа равновесия этой стадии равна $K_{\text{акт}} = [A_{\text{акт}}]/[A]$. Концентрация активных частиц очень мала и стационарна, и поэтому исходная концентрация A меняется незначительно. Значит, $[A_{\text{акт}}] = K_{\text{акт}} \cdot [A]$. Активная модификация $A_{\text{акт}}$ превращается в конечный продукт со скоростью, не зависящей от температуры. Отсюда следует, что константа этой стадии равна $k = \text{const} \cdot [A_{\text{акт}}] = \text{const} \cdot K_{\text{акт}} \cdot [A]$. Согласно законам термодинамики, константа равновесия связана с тепловым эффектом (в случае эндотермической реакции эту величину можно с определенной погрешностью приравнять энергии активации):

$$d \ln K_{\text{акт}}/dT = E/RT^2.$$

С учетом взаимосвязи константы скорости и константы равновесия получим

$$d \ln k/dT = d \ln K_{\text{акт}}/dT = E/RT^2.$$

Интегрирование данного уравнения дает

$$\ln k = -(E/RT) + \text{const}'.$$

Приняв $\text{const}' = \ln k_0$ (где k_0 — постоянная и не зависящая от температуры величина) имеем

$$\ln k = \ln k_0 - (E/RT) \quad (6.7)$$

$$\text{или } k = k_0 \cdot e^{-E/RT}. \quad (6.8)$$

Уравнения (6.7) и (6.8), записанные в разном виде, носят название **уравнение Аррениуса**, который впервые предложил это уравнение на основе экспериментальных данных.

В уравнении Аррениуса предэкспоненциальный множитель k_0 связан с общим числом соударений в теории активных соударений и с изменением энтропии в теории активированного комплекса. Предэкспоненциальный множитель имеет размерность константы скорости.

Экспонента ($e^{-E/RT}$) характеризует долю «активных» соударений от общего числа соударений.

Энергия активации E имеет размерность Дж/моль. Она характеризует тот минимум энергии, которую надо затратить для осуществления химической реакции. Энергию активации также можно рассматривать как потенциальный барьер (на поверхности потенциальной энергии в теории активированного комплекса), который преодолевается в ходе реакции.

Для экспериментального определения энергии активации проводят серию опытов, в которой одну и ту же реакцию проводят при нескольких температурах T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 . В каждом опыте определяют значение константы скорости k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 . По полученным данным вычисляют логарифмы констант скоростей и величины обратных температур (по шкале Кельвина). На основании рассчитанных величин строят график, на оси абсцисс которого откладывают значения $1/T$, а на оси ординат — $\ln k$. Согласно уравнению Аррениуса получится

прямая линия, тангенс угла наклона которой дает величину $\operatorname{tg} \alpha = E/R$. Зная $\operatorname{tg} \alpha$ и $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{градус})$, находят значение энергии активации. Графически также можно найти значение предэкспоненциального множителя. Для этого левую и правую части уравнения Аррениуса умножают на T и получают уравнение

$$T \cdot \ln k = T \cdot \ln k_0 - (E/R). \quad (6.9)$$

Согласно уравнению (6.9) линейной будет зависимость $T \cdot \ln k$ (на оси ординат) от T (на оси абсцисс). Тангенс угла наклона этой прямой линии дает значение $\ln k_0$.

Энергию активации возможно определить, используя экспериментально полученные значения начальных скоростей реакции w_0 при различных температурах. Кинетическое уравнение для начальной скорости реакции $A + B \rightarrow$ продукты записывается таким образом:

$$w_0 = k \cdot [A]_0^n \cdot [B]_0^m, \quad (6.10)$$

где $[A]_0$ и $[B]_0$ — начальные концентрации реагентов, n и m — частные порядки реакции по этим веществам.

Логарифмирование данного уравнения с учетом уравнения Аррениуса дает

$$\ln w_0 = \ln k + n \ln [A]_0 + m \ln [B]_0 = \ln k_0 - (E/RT) + n \ln [A]_0 + m \ln [B]_0. \quad (6.11)$$

($[A]_0$ и $[B]_0$ — постоянные величины, и поэтому их логарифм также постоянная величина).

Из уравнения (6.11) следует, что зависимость $\ln w_0$ от $1/T$ графически предстанет прямой линией, тангенс угла наклона которой $\operatorname{tg} \alpha = E/R$ позволит вычислить значение энергии активации.

В настоящее время для определения энергии активации используют компьютерные программы, основанные на нахождении корреляции экспериментальных данных с уравнением Аррениуса. Эти программы позволяют определить ошибки нахождения энергии активации (ΔE) и предэкспоненциального множителя ($\Delta \ln k_0$):

$$\ln k = (\ln k_0 \pm \Delta \ln k_0) - (E \pm \Delta E)/RT. \quad (6.12)$$

В химической кинетике линейной принято считать корреляцию, если коэффициент корреляции попадает в диапазон $0,98 \div 1,00$.

6.6. Механизм химической реакции

Основная задача химической кинетики — это установление **механизма химической реакции**. Решение этой задачи включает несколько этапов. Вначале составляется *предполагаемая схема* химической реакции — совокупность элементарных стадий, описывающая расходование исходных веществ и образование промежуточных и конечных продуктов. Далее проводится *кинетический анализ* данной схемы в виде решения системы дифференциальных уравнений, каждое из которых представляет собой кинетическое уравнение (зависимость скорости от концентрации реагентов) для элементарной стадии в дифференциаль-

ной форме. В ходе кинетического анализа возможно исключение какой-либо стадии первоначальной схемы или внесение в схему новых элементарных стадий. Решение системы дифференциальных уравнений позволяет теоретически предсказать уравнение кинетической кривой, например расходования исходного вещества, которое сопоставляется с экспериментально полученным уравнением кинетической кривой. Если экспериментальное и теоретическое уравнения совпадают, то рассмотренная схема рассматривается как **возможный механизм** или **кинетическая модель** химической реакции. По определению академика Н. М. Эмануэля механизм химической реакции считается установленным, когда, во-первых, экспериментально подтверждена каждая элементарная стадия кинетической модели и, во-вторых, элементарные стадии охарактеризованы константами скоростей в определенном температурном интервале.

Вопросы для самоконтроля

1. Раскройте смысл понятий: «кинетическая кривая», «уравнение кинетической кривой», «кинетическое уравнение».
2. Чем отличаются понятия «порядок» и «молекулярность» химической реакции?
3. Какие количественные параметры используются для описания динамики химических реакций?
4. Как экспериментально определяют среднюю, истинную (текущую) и начальную скорости химической реакции?
5. Физический смысл константы скорости. Экспериментальные методы определения константы скорости.
6. Физический смысл энергии активации химической реакции.

Изучив данную главу, студент **должен знать**:

- основные понятия и определения;
- количественные параметры, описывающие динамику химической реакции;
- методы математической обработки экспериментальных данных.

Студент **должен уметь**:

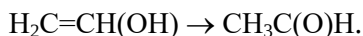
- определять скорость химической реакции из экспериментальных данных;
- определять константу скорости химической реакции по экспериментальным данным.

ГЛАВА 7

КИНЕТИКА ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ

7.1. Кинетика необратимых реакций первого порядка

Необратимыми называются реакции, в которых происходит только превращение исходного вещества в конечный продукт при заданных условиях реакции. Такие реакции иногда называют односторонними. Примером необратимой реакции служит изомеризация енола в ацетальдегид:



В общем случае простые необратимые реакции первого порядка описываются схемой



Согласно данной схеме скорость расходования A описывается кинетическим уравнением

$$w_A = -d[A]/dt = k_1[A]. \quad (7.1)$$

В уравнении (7.1) константа скорости k_1 имеет размерность с^{-1} . Концентрация исходного вещества A в уравнении представлена в первой степени, т. е. частный порядок по веществу A совпадает со стехиометрическим коэффициентом в схеме реакции, поскольку рассматриваем простую реакцию.

Кинетическое уравнение (7.1) позволяет предсказать вид кинетической кривой для A , отражающей убыль его концентрации в результате расходования. Убыль концентрации A можно представить выпуклой, прямолинейной или вогнутой кривой, как показано на рисунке 7.1.

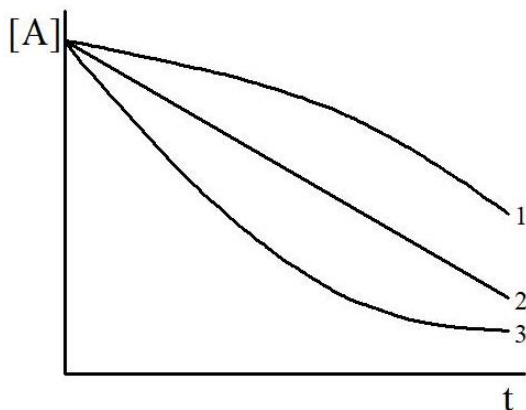


Рис. 7.1

Варианты кинетической кривой расходования вещества A

Если к любой точке на кинетической кривой мысленно провести касательную, то тангенс угла наклона будет отражать скорость реакции (чем боль-

ше тангенс угла наклона, тем выше скорость). Согласно выпуклой кривой 1 скорость по ходу реакции возрастает. Прямая линия 2 свидетельствует о том, что скорость реакции остается неизменной в начале, середине и конце реакции. Анализ вогнутой кривой 3 показывает, что максимальная скорость расходования A наблюдается в начале реакции, а затем скорость реакции снижается.

Из кинетического уравнения (7.1) следует, что скорость расходования A зависит от изменения его концентрации, так как константа скорости k_1 — постоянная величина. Концентрация исходного вещества максимальна в начале реакции и равна $[A]_0$. По ходу реакции текущая концентрация $[A]_t$ (в данный момент времени) уменьшается, что вызывает понижение скорости расходования A . Минимальной скорость реакции станет в конце реакции.

Анализ тенденции изменения скорости расходования A согласно кинетическому уравнению и виду кинетической кривой однозначно свидетельствует о том, что уравнению (7.1) соответствует только вогнутая кривая (3). Действительно, многочисленные экспериментальные исследования подобных реакций подтверждают данное заключение.

Кинетическую кривую можно описать математической формулой. Для нахождения уравнения кинетической кривой надо проинтегрировать кинетическое уравнение (7.1), представляющее связь концентрации и времени в дифференциальной форме, следующим образом:

$$\begin{aligned} -d[A]/dt &= k_1[A]; \\ -d[A]/[A] &= k_1 dt; \\ \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A]/[A] &= \int_0^t k_1 dt. \end{aligned}$$

После интегрирования левой части последнего уравнения от начальной концентрации A до текущей и левой части в пределах от $t = 0$ до t (нижний предел интегрирования отражает начальное состояние, а верхний предел — конечное состояние реакционной смеси) получаем уравнение в интегральной форме:

$$\ln([A]_0/[A]_t) = k_1 t; \quad (7.2a)$$

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k_1 t \quad (7.2б)$$

$$\text{или } [A]_t = [A]_0 e^{-k_1 t}. \quad (7.3)$$

Уравнения (7.2) и (7.3), записанные в разном виде, являются уравнением кинетической кривой расходования исходного вещества в рассматриваемой схеме необратимой реакции первого порядка.

Применим уравнение

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_1 t} = [A]_0 / e^{k_1 t}$$

в виде дроби для описания кинетической кривой. В числителе $[A]_0$ — постоянная величина. С ростом времени реакции t значение знаменателя возрастает, а значение дроби (равное $[A]_t$) уменьшается. Данное уравнение указывает на по-

нижение концентрации A по экспоненциальному закону, и поэтому кинетическая кривая имеет вид вогнутой кривой.

Обработка экспериментальных данных, на основе которых строится кинетическая кривая, в координатах уравнений (7.2а) и (7.2б) позволяет определить величину константы скорости. Для этого графически представляют зависимость $\ln([A]_0/[A]_t)$ от t (рис. 7.2) или $\ln [A]_t$ от t (рис. 7.3).

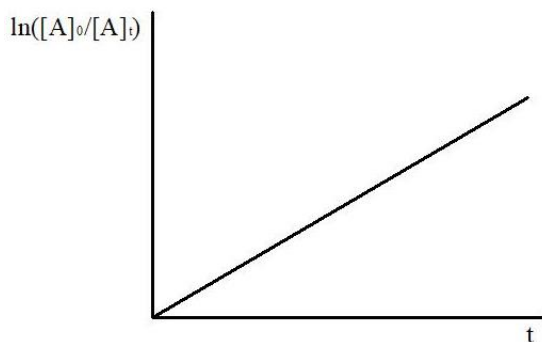


Рис. 7.2

Линеаризация кинетической кривой расходования A в координатах уравнения (7.2а)

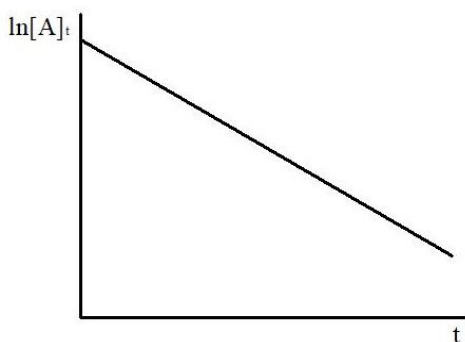


Рис. 7.3

Линеаризация кинетической кривой расходования A в координатах уравнения (7.2б)

Уравнения (7.2а) и (7.2б) указывают, что на графике получатся прямые линии, тангенс угла наклона которых равен искомой величине константы скорости реакции.

В настоящее время для нахождения константы скорости используют компьютерные программы, основанные на корреляции экспериментальных данных с уравнениями (7.2а) и (7.2б). Применение этих программ позволяет вычислить ошибку определения константы скорости, т. е. в каком диапазоне может варьироваться значение k_1 (интервальное значение константы скорости).

Скорость накопления продукта B зависит от константы скорости и концентрации исходного вещества (концентрация B не входит в кинетическое уравнение)

$$w_B = d[B]/dt = k_1 \cdot [A]. \quad (7.4)$$

Вид кинетической кривой B определяется уравнением (7.4). Данное кинетическое уравнение показывает, что максимальная скорость накопления B будет в начале реакции при максимальной начальной концентрации A и $t = 0$, несмотря на отсутствие этого продукта в реакционной смеси, т. е. $[B]_0 = 0$. Со временем A расходуется, текущая концентрация $[A]_t$ снижается и поэтому скорость накопления B падает, но при этом текущая концентрация $[B]_t$ растет.

В общем случае возрастание $[B]_t$ можно описать разными кинетическими кривыми, возможные варианты которых даны на рисунке 7.4.

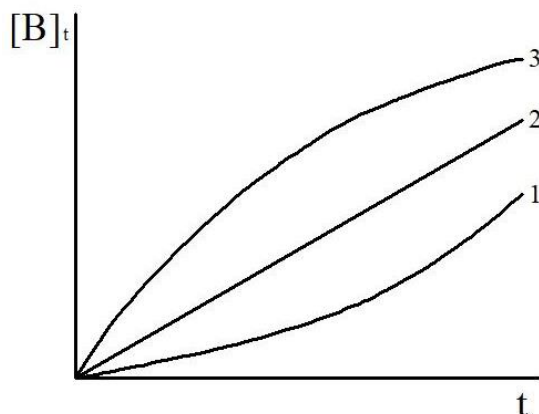


Рис. 7.4

Варианты кинетической кривой накопления B

Вогнутая кривая 1 относится к продуктам реакции, скорость накопления которых возрастает по ходу реакции. При линейном накоплении продукта реакции скорость постоянна на протяжении всей реакции (кривая 2 относится к реакциям нулевого порядка). Выпуклая кинетическая кривая 3 полностью соответствует уравнению (7.4), так как и уравнение, и кинетическая кривая описывают снижение скорости накопления B в химической реакции.

Уравнение кинетической кривой накопления B находят интегрированием уравнения (7.4), связывающего концентрацию B и время в дифференциальной форме. Уравнение (7.4) содержит три переменные величины — время и концентрации A и B , поэтому его сначала преобразуют с учетом **условия материального баланса**

$$[A]_0 + [B]_0 = [A]_t + [B]_t. \quad (7.5)$$

Так как $[B]_0 = 0$, то $[A]_t = [A]_0 - [B]_t$. Подставив выражение для концентрации A в уравнение (7.4), получим взаимосвязь скорости накопления B с его концентрацией

$$d[B]/dt = k_1 \cdot ([A]_0 - [B]_t).$$

Разделение переменных

$$d[B]/([A]_0 - [B]_t) = k_1 \cdot dt$$

и интегрирование в пределах от $[B]_{t_0}$ до $[B]_t$ и от $t = 0$ до t приводит к уравнению кинетической кривой накопления конечного продукта

$$[B]_t = [A]_0 \cdot (1 - e^{-k_{II} \cdot t}). \quad (7.6)$$

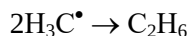
Это уравнение действительно описывает кинетическую кривую накопления B . В этом уравнении экспонента $e^{-k_{II} \cdot t}$ убывает с ростом времени реакции, разница $(1 - e^{-k_{II} \cdot t})$ увеличивается и поэтому растет текущая концентрация $[B]_t$.

7.2. Кинетика необратимых реакций второго порядка

Необратимые реакции второго порядка достаточно многочисленны и разнообразны. Для их описания применяют различные схемы. Рассмотрим один из вариантов в виде схемы



Данной схемой описывается, например, реакция рекомбинации двух метильных радикалов



На образование одной частицы B тратятся две частицы A и поэтому скорость накопления B будет в два раза меньше скорости расходования A

$$1/2 w_A = w_B$$

Из этого соотношения следует, что кинетические уравнения расходования A и накопления B будут отличаться в правой части

$$w_A = -d[A]/dt = 2k_{II} \cdot [A]^2; \quad (7.7)$$

$$w_B = d[B]/dt = k_{II} \cdot [A]^2. \quad (7.8)$$

Как и в случае необратимых реакций первого порядка, кинетические кривые A и B взаимосвязаны с кинетическими уравнениями (7.7) и (7.8). Убыль концентрации A (в эти уравнения подставляются текущие концентрации расходующего исходного вещества в рассматриваемый момент времени) снижает скорость расходования A и скорость накопления B . Поэтому кинетическая кривая для исходного вещества A будет вогнутой. Она асимптотически приближается к оси времени. Кинетическая кривая накопления B получится выпуклой (рис. 7.5).

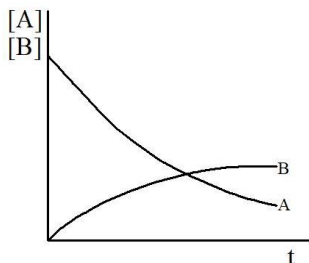


Рис. 7.5

Кинетические кривые расходования A и накопления B

В любой момент времени текущая концентрация B будет в 2 раза меньше израсходованной концентрации A :

$$[B]_t = ([A]_o - [A]_t)/2.$$

Максимально возможная концентрация B в конце реакции при полном расходе A равна $[A]_o/2$. Такие соотношения концентраций исходного вещества и конечного продукта отвечают условию материального баланса

$$[A]_o/2 + [B]_o = [A]_t/2 + [B]_t \quad (7.9)$$

согласно рассматриваемой схеме реакции.

Разделение переменных в уравнении (7.7)

$$-d[A]/[A]^2 = 2k_{II} \cdot dt$$

и интегрирование в пределах от $[A]_o$ до $[A]_t$ и от $t = 0$ до t дает уравнение кинетической кривой расходования A :

$$1/[A]_t = 1/[A]_o + 2k_{II} \cdot T. \quad (7.10)$$

В координатах уравнения (7.10) кинетическая кривая расходования A (рис. 7.5) трансформируется в прямую линию (рис. 7.6), тангенс угла наклона которой равен $2k_{II}$.

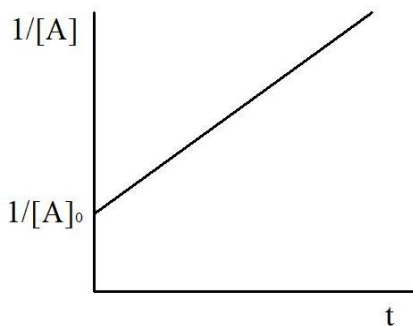


Рис. 7.6

Линеаризация кинетической кривой расходования A в координатах уравнения (7.10)

Для нахождения уравнения кинетической кривой накопления B концентрацию A связывают, используя условие материального баланса (7.9), с текущей концентрацией B ($[B]_o = 0$)

$$[A]_t = 2([A]_o/2 + [B]_t)$$

и подставляют в уравнение (7.8)

$$d[B]/dt = k_{II} \cdot ([A]_o + [B]_t/2)^2.$$

После интегрирования последнего уравнения в пределах от $[B]_o = 0$ до $[B]_t$ и от $t = 0$ до t получим искомое уравнение кинетической кривой для продукта B :

$$[B]_t = 2[A]_o^2 \cdot k_{II} \cdot t / (1 + 2[A]_o k_{II} \cdot t). \quad (7.11)$$

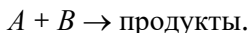
7.3. Методы определения порядка реакции

Кинетические уравнения и уравнения кинетических кривых исходного и конечного продукта зависят от порядка реакции, что следует из математических соотношений концентрации и времени предыдущих параграфов. Поэтому важно знать порядок изучаемой реакции.

Известны разные способы определения порядка реакции. Рассмотрим два наиболее часто применяемых метода: интегральный и дифференциальный.

Интегральный метод основан на сопоставлении экспериментально полученной кинетической кривой исходного продукта (например, A) с уравнениями кинетической кривой реакции первого порядка (7.2а), (7.2б) и реакции второго порядка (7.10) с использованием компьютерных программ. Если высокий коэффициент корреляции получается при трансформации экспериментальной кинетической кривой в прямую линию в координатах уравнений (7.2а), (7.2б), то порядок реакции принимается равным единице. Трансформация экспериментальной кинетической кривой в прямую линию с высоким коэффициентом корреляции в координатах уравнения (7.10) свидетельствует о втором порядке реакции.

Дифференциальный метод основан на применении кинетического уравнения. Наиболее точные и достоверные результаты получаются, если воспользоваться значениями начальной скорости, например для реакции



В общем случае $w_o = k \cdot [A]_o^n \cdot [B]_o^m$. После логарифмирования получаем линейную зависимость логарифма начальной скорости реакции с логарифмами начальных концентраций A и B :

$$\ln w_o = \ln k + n \cdot \ln [A]_o + m \cdot \ln [B]_o. \quad (7.12)$$

Для нахождения частных порядков n и m проводят две серии опытов. В первой серии варьируют $[A]_o$, сохраняя во всех опытах постоянной $[B]_o = \text{const}$. При этом обязательным является условие $[A]_o \ll [B]_o$ (как минимум начальная концентрация B должна быть в 10 раз больше $[A]_o$). Тогда расходом B можно пренебречь в пределах ошибки эксперимента и принять постоянной текущую концентрацию $[B]_t = \text{const}$. В этих условиях эксперимента уравнение (7.12) предстанет линейной зависимостью $\ln w_o$ (ордината) от $\ln [A]_o$ (абсцисса), тангенс угла наклона которой будет равен величине n .

Для определения величины m проводят вторую серию опытов, варьируя $[B]_o$ и сохраняя постоянной $[A]_o$ и выдерживая соотношение начальных концентраций $[A]_o \gg [B]_o$. Построив зависимость $\ln w_o$ (ордината) от $\ln [B]_o$ (абсцисса) по тангенсу угла наклона, находят величину m .

Логарифмические зависимости в координатах уравнения (7.12) можно находить как в графическом виде, так и с применением корреляционных компьютерных программ.

Зная значения частных порядков n и m , общий порядок реакции вычисляют в виде их суммы.

Вопросы для самоконтроля

1. Объясните вид кинетических кривых исходного и конечного продукта для необратимой реакции первого и второго порядков.
2. Как экспериментально отличить кинетические кривые расходования исходных веществ в необратимых реакциях первого и второго порядков?
3. Почему отличаются кинетические уравнения для необратимых реакций первого и второго порядка?
4. Как проводится кинетический анализ схем простых реакций?
5. Каким образом экспериментально определяют константу скорости для необратимых реакций первого и второго порядков?
6. Каким образом экспериментально определяется порядок простой реакции?

Изучив данную главу, студент **должен знать:**

- основные понятия и определения;
- кинетические модели простых реакций;
- суть кинетического анализа схем простых реакций;
- методы математической обработки экспериментальных данных.

Студент **должен уметь:**

- составлять схемы простых реакций;
- проводить кинетический анализ схем простых реакций;
- экспериментально определять скорость и константу скорости простых реакций;
- определять порядок общий и по компонентам для химической реакции;
- находить взаимосвязь кинетических закономерностей химической реакции, выявленных на основе экспериментальных результатов, с теорией химической кинетики;
- проводить математическую обработку экспериментальных данных.

ГЛАВА 8

КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

Сложными называются химические реакции, состоящие из двух и более элементарных стадий. Сложные реакции многообразны и отличаются как по природе реагирующих и образующихся веществ, так и по числу элементарных стадий. Рассмотрим сложные реакции, включающие две элементарные стадии.

8.1. Кинетика обратимых реакций

Многие мономолекулярные реакции изомеризации молекул, радикалов и ионов описываются схемой



состоящей из двух стадий первого порядка. Прямая реакция $A \rightarrow B$ расхода A и накопления B с константой скорости $k_{\text{пр}}$ описывается кинетическими уравнениями

$$w_{\text{пр}} = -d[A]/dt = k_{\text{пр}} [A]; \quad (8.1)$$

$$d[B]/dt = k_{\text{пр}} [A]. \quad (8.2)$$

В обратной реакции $B \rightarrow A$ расходуется B и накапливается A . Эта стадия с константой скорости $k_{\text{обр}}$ отображается кинетическими уравнениями

$$w_{\text{обр}} = d[A]/dt = k_{\text{обр}} [B]; \quad (8.3)$$

$$-d[B]/dt = k_{\text{обр}} [B]. \quad (8.4)$$

Расходование A в прямой реакции компенсируется его образованием в обратной реакции. Поэтому изменение концентрации A происходит со скоростью, зависящей от скоростей обеих стадий:

$$-d[A]/dt = k_{\text{пр}} [A] - k_{\text{обр}} [B]. \quad (8.5)$$

По ходу реакции концентрация A убывает, а концентрация B растет. Поэтому скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной реакции возрастает, и через некоторое время эти скорости становятся равными. Такое состояние называется **равновесным**. При равенстве скоростей прямой и обратной реакций $d[A]/dt = 0$, т. е. концентрация A перестает меняться, что вызывает неизменность и концентрации B . После достижения равновесия и до конца реакции концентрации A и B становятся постоянными (не равны нулю) и называются равновесными: $[A]_{\text{равн}}$ и $[B]_{\text{равн}}$.

Анализ уравнения (8.5) показывает, что кинетическая кривая расхода A будет представлена вогнутой линией (из-за снижения скорости накопления), которая становится прямолинейной после достижения равновесной концентрации исходного вещества, как показано на рисунке 8.1.

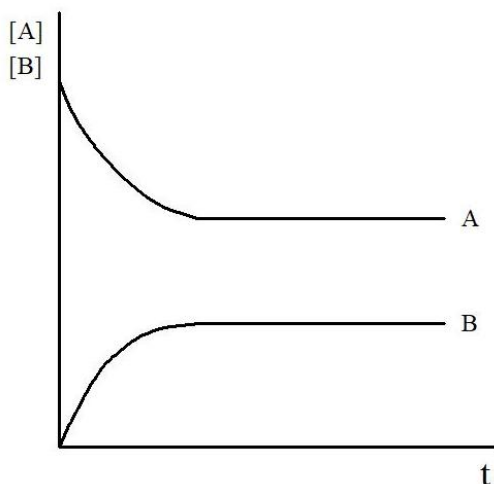


Рис. 8.1

Кинетические кривые расходования A и накопления B в обратимых реакциях

Таким образом, в обратимой реакции вещество A не расходуется до конца, а достигает определенного предельного значения. Вид кинетической кривой накопления B естественно зависит от кинетического уравнения, которое также учитывает скорости и прямой, и обратной стадий.

$$d[B]/dt = k_{\text{пр}} [A] - k_{\text{обр}} [B]. \quad (8.6)$$

Согласно уравнению (8.6), накопление B идет с максимальной скоростью в начале реакции ($[B]_0 = 0$), затем скорость уменьшается с течением времени до нулевого значения после достижения равновесной концентрации $[B]_{\text{равн}}$. Это означает, что кинетическая кривая B сначала будет выпуклой, а затем выходит на плато, как показано на рисунке 8.1.

Начальные и текущие концентрации A и B связаны условием материального баланса:

$$[A]_0 + [B]_0 = [A]_t + [B]_t. \quad (8.7)$$

С учетом начальных условий ($[B]_0 = 0$) текущая концентрация $[B]_t = [A]_0 - [A]_t$. После подстановки концентрации B в уравнение (8.5) получаем новое уравнение с двумя переменными величинами:

$$-d[A]/dt = k_{\text{пр}} [A]_t - k_{\text{обр}} ([A]_0 - [A]_t) = (k_{\text{пр}} + k_{\text{обр}}) [A]_t - k_{\text{обр}} [A]_0. \quad (8.8)$$

Разделение переменных и интегрирование уравнения (8.8) в пределах от $[A]_0$ до $[A]_{\text{равн}}$ (конечным является равновесное состояние реакции) и от $t = 0$ до t дает уравнение кинетической кривой расходования A :

$$\ln ([A]_t - [A]_{\text{равн}}) = \ln ([A]_0 - [A]_{\text{равн}}) - (k_{\text{пр}} + k_{\text{обр}}) t. \quad (8.9)$$

В условиях равновесия $-d[A]/dt = 0$, и поэтому согласно уравнению (8.5)

$$k_{\text{пр}} [A]_{\text{равн}} - k_{\text{обр}} [B]_{\text{равн}} = 0 \quad \text{или} \quad k_{\text{пр}} [A]_{\text{равн}} = k_{\text{обр}} [B]_{\text{равн}}. \quad (8.10)$$

Последнее соотношение выступает математическим обоснованием равенства скоростей прямой и обратной реакций при достижении равновесного состояния. Это соотношение (8.10) позволяет также найти константу равновесия как отношение равновесной концентрации конечного продукта к равновесной концентрации исходного вещества (по законам химической термодинамики):

$$K_{\text{равн}} = [B]_{\text{равн}}/[A]_{\text{равн}} = k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}}. \quad (8.11)$$

Таким образом, в химической кинетике **константа равновесия обратной реакции равна отношению константы скорости прямой реакции к константе скорости обратной реакции.**

На основе кинетической кривой расходования исходного вещества и уравнений (8.9) и (8.11) экспериментально определяют абсолютные значения констант скоростей прямой и обратной реакций. Для этого кинетическую кривую расходования A трансформируют в прямую линию в координатах уравнения (8.9) в виде зависимости $\ln([A]_t - [A]_{\text{равн}})$ от t и по тангенсу угла наклона находят сумму $k_{\text{пр}} + k_{\text{обр}}$. Далее на кинетических кривых находят равновесные концентрации $[B]_{\text{равн}}$ и $[A]_{\text{равн}}$ и, подставляя в уравнение (8.11), находят отношение констант $k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}}$. Из значений $k_{\text{пр}} + k_{\text{обр}}$ и $k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}}$ вычисляют величины констант скоростей элементарных стадий в отдельности. Константы $k_{\text{пр}}$ и $k_{\text{обр}}$ имеют размерность время⁻¹.

8.2. Кинетика параллельных реакций

Химические реакции, когда одно и то же вещество одновременно превращается сразу в два продукта, называются параллельными и описываются схемой



Допустим, что в первой стадии A расходуется с константой скорости k_1 , а во второй — с константой скорости k_2 . Скорости накопления продуктов элементарных реакций первого порядка описываются кинетическими уравнениями

$$d[B]/dt = k_1 [A], \quad (8.12)$$

$$d[C]/dt = k_2 [A]. \quad (8.13)$$

Вещество A расходуется в двух стадиях, и поэтому суммарная скорость расходования равна

$$-d[A]/dt = k_1 [A] + k_2 [A] = (k_1 + k_2) [A]. \quad (8.14)$$

Уравнение (8.14) показывает, что концентрация A будет уменьшаться с убывающей во времени скоростью, а кинетическая кривая выглядит как вогнутая линия. Особо следует отметить, что в параллельных реакциях исходное вещество превращается в конечные продукты полностью в конце реакции до $[A]_t = 0$ (в отличие от обратимых реакций).

Скорости накопления B и C связаны с текущей концентрацией исходного вещества (уравнения (8.12) и (8.13)) и поэтому снижение концентрации $[A]_t$ со временем проявляется понижением скоростей накопления продуктов реакции.

Вследствие этого кинетические кривые накопления B и C будут выпуклыми линиями. Текущие концентрации $[B]_t$ и $[C]_t$ еще зависят и от констант скоростей k_1 и k_2 . Поделим уравнение (8.12) на уравнение (8.13) и получим следующее соотношение:

$$d[B]/d[C] = k_1/k_2.$$

В свою очередь, с учетом начальных условий $[B]_o = 0$ и $[C]_o = 0$ левая часть этого соотношения преобразуется к виду

$$d[B]/d[C] = ([B]_t - [B]_o)/([C]_t - [C]_o) = [B]_t/[C]_t.$$

Тогда

$$[B]_t/[C]_t = k_1/k_2. \quad (8.15)$$

Соотношение (8.15) свидетельствует о том, что при значениях констант скоростей $k_1 > k_2$ текущая концентрация B будет больше текущей концентрации C . Если $k_1 < k_2$, то $[B]_t < [C]_t$. Концентрации исходного и конечных продуктов связаны условием материального баланса:

$$[A]_o + [B]_o + [C]_o = [A]_t + [B]_t + [C]_t. \quad (8.16)$$

Схематично кинетические кривые A , B , и C показаны на следующем рисунке 8.2.

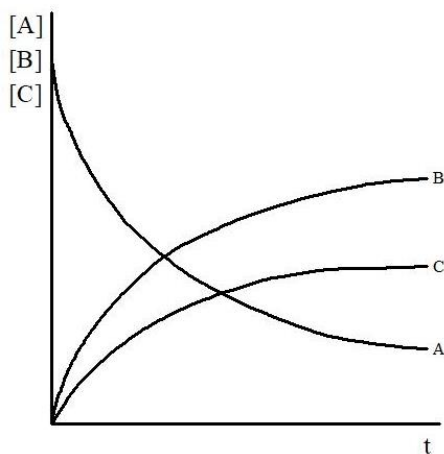


Рис. 8.2

Кинетические кривые расходования A и накопления B и C в параллельных реакциях

Интегрирование уравнения (8.14) в пределах от $[A]_o$ до $[A]_t$ и от $t = 0$ до t после разделения переменных позволяет получить уравнение кинетической кривой исходного вещества:

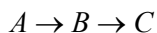
$$\ln [A]_t = \ln [A]_o - (k_1 + k_2)t. \quad (8.17)$$

Экспериментальные данные, полученные в кинетическом эксперименте, позволяют определить значения констант скоростей k_1 и k_2 . С этой целью кинетическую кривую расходования A трансформируют в прямую линию в виде за-

висимости $\ln [A]_t$ от t , следуя уравнению кинетической кривой (8.17), и по тангенсу угла наклона вычисляют сумму $k_1 + k_2$. Затем на кинетических кривых B и C выбирают текущие концентрации при пяти значениях времени и находят отношение $[B]_t/[C]_t$. Вычисляют среднее арифметическое из этих пяти величин $[B]_t/[C]_t$, которое согласно уравнению (8.15) будет равно k_1/k_2 . Используя значение суммы $k_1 + k_2$ и отношения k_1/k_2 вычисляют абсолютные величины констант скоростей k_1 и k_2 параллельных элементарных стадий. Для констант скоростей k_1 и k_2 характерна размерность время⁻¹.

8.3. Кинетика последовательных реакций

Во многих сложных химических реакциях исходный реагент сначала превращается в промежуточное вещество, из которого далее образуется конечный продукт. Такие реакции называются последовательными. Рассмотрим кинетические закономерности реакции, состоящей из последовательности двух элементарных стадий первого порядка:



Допустим, расхождение A в первой стадии с константой скорости k_1 , а расхождение B во второй стадии с константой скорости k_2 .

Для данной схемы характерны кинетические уравнения в виде следующей системы дифференциальных уравнений:

$$-d[A]/dt = k_1 [A]; \quad (8.18)$$

$$d[B]/dt = k_1 [A] - k_2 [B]; \quad (8.19)$$

$$d[C]/dt = k_2 [B]. \quad (8.20)$$

В правой части уравнения (8.19), описывающего скорость накопления B , первое слагаемое отражает скорость образования B из A , а второе слагаемое — скорость превращения B в продукт C . Иными словами, скорость накопления B (значит, и его концентрация) зависит от скорости образования B в первой стадии и скорости расхождения во второй стадии. Конечный продукт образуется только из промежуточного вещества B , концентрация которого и применяется в кинетическом уравнении (8.20).

Вещество A — расходуемый реагент, и поэтому максимальна его начальная концентрация $[A]_0$ в начале реакции. Вследствие этого, согласно уравнению (8.18), скорость расхождения также будет максимальной на начальной стадии реакции, как следует из вида кинетической кривой на рисунке 8.3. В ходе химической реакции убывает и концентрация по экспоненциальному закону, и скорость превращения A .

Кинетическое уравнение (8.19) определяет вид кинетической кривой B (рис. 8.3). При $t = 0$ начальная концентрация промежуточного продукта $[B]_0 = 0$. Далее он начинает накапливаться с убывающей во времени скоростью, так как в уравнении (8.19) первое слагаемое $k_1 [A]$ убывает, а второе слагаемое $k_2 [B]$ рас-

тет. В момент времени, обозначенный на рисунке как $\tau_{\max}$, эти слагаемые становятся равными, и поэтому скорость накопления промежуточного продукта оказывается равной нулю, $d[B]/dt = 0$. Концентрация промежуточного продукта в этот момент времени достигает максимального значения $[B]_{\max}$. От начала реакции до $\tau_{\max}$ скорость первой стадии выше, чем скорость второй стадии, т. е. $k_1[A] > k_2[B]$, и поэтому промежуточный продукт накапливается. После $\tau_{\max}$ соотношение скоростей $k_1[A] < k_2[B]$, т. е. вещество B начинает расходоваться в большей степени, чем образуется в первой стадии, и как следствие снижается текущая концентрация $[B]_t$ (рис. 8.3).

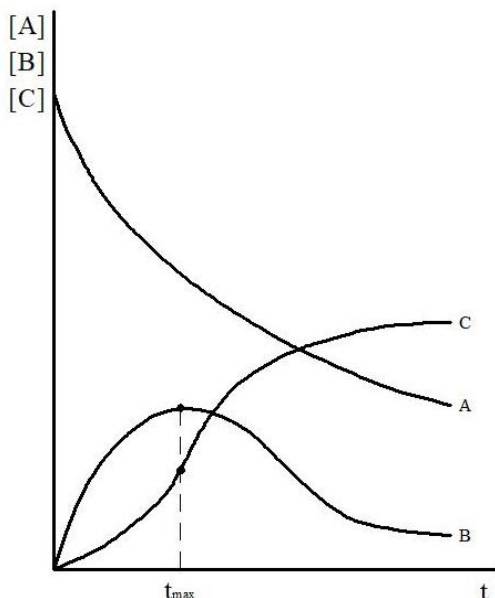


Рис. 8.3

Кинетические кривые расходования A и накопления B и C в последовательных реакциях

Скорость накопления C зависит от концентрации $[B]_t$, как следует из уравнения (8.20). На начальной стадии реакции $[B]_t$ растет до максимального значения $[B]_{\max}$. Этим объясняется накопление C с возрастающей скоростью до максимального значения при $\tau_{\max}$ (рис. 8.3):

$$w_{C,\max} = k_2[B]_{\max}. \quad (8.21)$$

После $\tau_{\max}$ скорость накопления C замедляется из-за понижения текущей концентрации B . Такой характер изменений скорости накопления конечного продукта сказывается на кинетической кривой: вначале она вогнутая, в точке $\tau_{\max}$ наблюдается перегиб и далее кинетическая кривая становится выпуклой.

Интегрирование (решение) системы дифференциальных уравнений (8.18)–(8.20) дает следующие математические соотношения и уравнения, описывающие кинетические кривые A , B и C :

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k_1 t; \quad (8.22)$$

$$[B]_t = [A]_0 \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}); \quad (8.23)$$

$$\tau_{\max} = (k_2 - k_1)^{-1} \ln(k_2/k_1); \quad (8.24)$$

$$[B]_{\max} = [A]_0 (k_2/k_1)^{k_2/(k_1 - k_2)}; \quad (8.25)$$

$$[C]_t = [A]_0 (1 - k_2(k_2 - k_1)^{-1} e^{-k_1 t} - k_1(k_2 - k_1)^{-1} e^{-k_2 t}). \quad (8.26)$$

Экспериментальное определение констант k_1 и k_2 проводят следующим образом. По тангенсу угла наклона трансформации кинетической кривой распада A в координатах уравнения (8.22) находят значение k_1 . На кинетической кривой накопления B находят значение $[B]_{\max}$ при $\tau_{\max}$. Также при $\tau_{\max}$ по кинетической кривой накопления C определяют максимальную скорость $u_{C,\max}$. Далее, применяя уравнение (8.21), вычисляют

$$k_2 = u_{C,\max} / [B]_{\max}.$$

Вид кинетической кривой промежуточного продукта зависит и от соотношения k_2/k_1 . Если величины констант скоростей соизмеримы, т. е. $k_2/k_1 = 1$, то вид кинетической кривой будет с высоким максимумом (линия 1 на рис. 8.4).

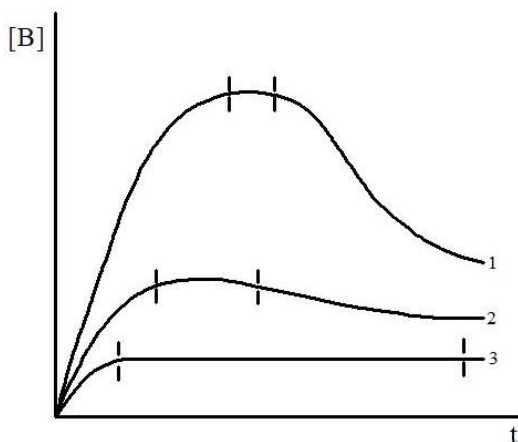


Рис. 8.4

Вид кинетической кривой промежуточного продукта последовательной реакции в зависимости от соотношения констант скоростей k_2/k_1

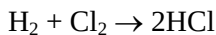
В случае $k_2/k_1 = 10$ (B образуется относительно медленно и быстро расходуется) процесс накопления и распада B графически предстанет в виде кривой 2. Кривая 3 описывает кинетический эксперимент, когда промежуточный продукт относительно медленно образуется, но очень быстро превращается в конечный продукт (частица с высокой реакционной способностью), т. е. $k_2/k_1 > 100$.

Характерной особенностью представленных на рисунке кривых является наличие периода времени (отмечено параллельными пунктирными линиями), в течение которого текущая концентрация $[B]_t$ незначительно отличается от $[B]_{\max}$. Иными словами, в этот период концентрация промежуточного продукта меняется очень мало. Как видно из рисунка 8.4, продолжительность такого пе-

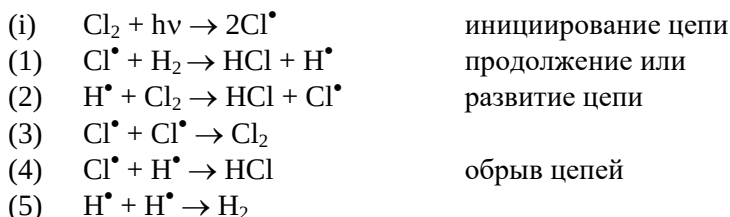
риода возрастает с ростом значения k_2/k_1 . Экспериментально показано, что кривая 3 описывает изменение концентрации активных частиц — атомов, радикалов, возбужденных молекул, комплексов и т. п. в химических реакциях. Названные частицы относительно медленно образуются, но очень быстро превращаются в другую частицу, и поэтому соотношение констант скоростей $k_2/k_1 > 100$. Их концентрации в течение длительного времени изменяются несущественно (в пределах ошибки эксперимента) и принимаются практически постоянными, или **квазистационарными**. После достижения квазистационарной концентрации скорость накопления такого промежуточного продукта $d[B]/dt = 0$ (в пределах ошибки эксперимента).

8.4. Кинетика радикально-цепных процессов

Радикально-цепные процессы состоят из нескольких элементарных стадий. В таких реакциях промежуточными веществами выступают высокоактивные частицы: атомы и радикалы. Цепными эти реакции называют вследствие многократного чередования (повторения) одних и тех же элементарных стадий. В качестве примера рассмотрим взаимодействие водорода с хлором:



В темноте эта реакция идет с очень низкой скоростью, так как необходимы большие затраты энергии на первоначальный разрыв прочной Н–Н связи (432 кДж/моль) и связи Cl–Cl (239 кДж/моль). Взаимодействие водорода с хлором при освещении дневным светом или ультрафиолетовыми лучами имеет взрывной характер и происходит с огромной скоростью. На свету реакция между H_2 и Cl_2 осуществляется по радикально-цепному механизму, описываемому схемой



В любой радикально-цепной реакции, в том числе и рассматриваемой, выделяют три основные стадии:

- инициирование, или зарождение, цепного процесса, стадия (i);
- продолжение или развитие цепи, стадии (1) и (2);
- обрыв цепей, стадии (3), (4) и (5).

В газовой смеси вначале под действием квантов света $h\nu$ разрывается наиболее слабая связь Cl–Cl и образуются два атома хлора в стадии инициирования (i). На этой стадии (i) образуются частицы со свободной валентностью (неспаренным электроном). Образовавшиеся атомы хлора начинают цепной процесс, реагируя с молекулой водорода в стадии (1). Затем атом водорода реагирует с молекулой хлора в стадии (2) и наряду с конечным продуктом HCl об-

разуется атом хлора. Образовавшийся атом $\text{Cl}^\bullet$ вновь реагирует с молекулой водорода, как показано в стадии (1), и регенерируется в стадии (2). При взаимодействии водорода с хлором стадии (1) и (2) многократно повторяются (возможно, до 100 000 раз), и поэтому рассматриваемую реакцию называют цепным процессом. Суммарно стадии (1) и (2) называют звеном цепи: стадия (1) — начало цепи, а стадия (2) — конец цепи. В начале цепи активный центр (в данном случае $\text{Cl}^\bullet$) расходуется, а в конце цепи вновь образуется. В звене цепи реализуется принцип неуничтожимости свободной валентности (вместо одной частицы с неспаренным электроном $\text{Cl}^\bullet$ образуется другая частица $\text{H}^\bullet$).

В общем случае продолжение или развитие цепи может быть:

- неразветвленным (как в данной реакции — одна активная частица начинает цепной процесс и в конце превращений образуется также одна активная частица);
- разветвленным (одна активная частица начинает цепной процесс, а образуются несколько активных центров как в реакции водорода с кислородом);
- вырожденно-разветвленным (активные частицы образуются из промежуточного молекулярного продукта, например при окислении органических соединений молекулярным кислородом образующийся молекулярный гидропероксид распадается на два радикала).

В стадии обрыва цепей активные центры, участвующие в продолжении цепи, взаимодействуют с образованием молекулярного продукта, т. е. происходит «уничтожение» свободной валентности или «гибель» активных центров. Стадии (3)–(5) конкурируют с стадиями (1) и (2) и тем самым регулируют (определяют) развитие цепного процесса.

Каждая элементарная стадия радикально-цепного процесса имеет присущую ей константу скорости. Концентрации активных центров зависят от концентрации исходных реагентов. Поэтому скорости элементарных стадий могут меняться при варьировании начальных условий реакции. Важной количественной характеристикой выступает длина цепи, которая находится как отношение скорости продолжения цепи ($w_{\text{прод}}$) к скорости обрыва цепи ($w_{\text{обрыва}}$):

$$\nu = w_{\text{прод}}/w_{\text{обрыва}}. \quad (8.27)$$

Длина цепи показывает, сколько раз активный центр участвует в стадии продолжения цепи, прежде чем погибнет в акте обрыва цепи (физический смысл). Длина цепи — безразмерная положительная величина, которая принимает значения от единицы и выше. Если $\nu = 10$, то атом хлора десять раз участвует в стадиях (1) и (2), а затем «погибает» в акте обрыва цепи, например в стадии (3). В случае $\nu = 1$ атом хлора один раз участвует в элементарных стадиях (1) и (2), а затем «гибнет» в акте обрыва цепи. При $\nu > 10$ радикально-цепной процесс называют реакцией с длинными цепями, а при $\nu < 10$ — реакцией с короткими цепями.

При выводе кинетического уравнения радикально-цепного процесса прежде всего рассматривают скорости стадий продолжения цепи

$$w_1 = k_1[\text{Cl}^\bullet][\text{H}_2], \quad (8.28)$$

$$w_2 = k_2[H^\bullet][Cl_2]. \quad (8.29)$$

Если в газовой смеси хлор взят в избытке по сравнению с водородом, т. е. $[Cl_2] \gg [H_2]$, то $w_2 > w_1$. Более низкая скорость элементарной стадии (1) будет лимитировать (определять) скорость всего радикально-цепного процесса, и поэтому эта стадия называется **лимитирующей**. В случае избытка водорода лимитирующей будет стадия (2). При любом соотношении концентраций хлора и водорода скорости стадий (1) и (2) будут равны и будут определяться скоростью лимитирующей стадии (если лимитирует стадия (1), то w_2 не может превышать w_1 . От скорости w_1 зависит скорость w_2).

Допустим, что лимитирующей является стадия (1) Тогда скорость взаимодействия водорода с хлором будет равна скорости лимитирующей стадии:

$$w = w_1 = k_1 [Cl^\bullet][H_2]. \quad (8.30)$$

Для определения концентрации активной частицы $Cl^\bullet$ нужно воспользоваться кинетическим уравнением, учитывающим скорости всех стадий образования и расходования:

$$d[Cl^\bullet]/dt = w_i - k_1 [Cl^\bullet][H_2] + k_2[H^\bullet][Cl_2] - 2k_3 [Cl^\bullet]^2 - k_4 [Cl^\bullet][H^\bullet].$$

Как отмечено выше, в условиях длинных цепей скорости стадий (1) и (2) равны, и поэтому $k_2[H^\bullet][Cl_2] - k_1[Cl^\bullet][H_2] = 0$. Как правило, концентрация активной частицы $Cl^\bullet$, участвующей в лимитирующей стадии продолжения цепи, намного выше концентрации $H^\bullet$, вовлеченной в нелимитирующую стадию. Поэтому $2k_3[Cl^\bullet]^2 \gg k_4[Cl^\bullet][H^\bullet]$, что позволяет пренебречь в пределах ошибки эксперимента скоростью стадии (4). Из сказанного следует, что $d[Cl^\bullet]/dt = w_i - 2k_3[Cl^\bullet]^2$. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что концентрации высокорекреационных атомов $Cl^\bullet$ и $H^\bullet$ в подобных процессах квазистационарны. Значит

$$d[Cl^\bullet]/dt = 0 \quad \text{или} \quad w_i - 2k_3 [Cl^\bullet]^2 = 0 \quad w_i = 2k_3 [Cl^\bullet]^2. \quad (8.31)$$

Соотношение (8.31) означает, что **в условиях квазистационарности концентраций активных центров продолжения цепи скорость инициирования равна скорости обрыва цепи**. Из (8.31) находим $[Cl^\bullet] = (w_i/2k_3)^{1/2}$ и подставляем в уравнение (8.30):

$$w = k_1(2k_3)^{-1/2}[H_2] w_i^{1/2}. \quad (8.32)$$

Скорость инициирования $w_i = k_i[Cl_2]$. Тогда

$$w = k_1 k_i^{1/2} (2k_3)^{-1/2} [H_2] [Cl_2]^{1/2}. \quad (8.33)$$

Кинетическое уравнение (8.33) показывает, что в случае лимитирования реакции стадий (1) частный порядок реакции по водороду первый, а по хлору равен 0,5. Особо следует отметить несовпадение (отличие) частного порядка по хлору со стехиометрическим коэффициентом в брутто-реакции водорода с хлором.

Если лимитирующей будет стадия (2), то скорость реакции

$$w = w_2 = k_2[H^\bullet][Cl_2]. \quad (8.34)$$

Кинетическое уравнение для атома водорода также включает скорость инициирования и скорости стадий продолжения и обрыва цепей:

$$d[\text{H}^\bullet]/dt = w_i + k_1 [\text{Cl}^\bullet][\text{H}_2] - k_2 [\text{H}^\bullet][\text{Cl}_2] - 2k_5 [\text{H}^\bullet]^2 - k_4 [\text{Cl}^\bullet][\text{H}^\bullet].$$

Как уже отмечалось выше, $k_1[\text{Cl}^\bullet][\text{H}_2] = k_2[\text{H}^\bullet][\text{Cl}_2]$; $2k_5[\text{H}^\bullet]^2 \gg k_4[\text{Cl}^\bullet][\text{H}^\bullet]$; $w_i = k_i[\text{Cl}_2]$. В условиях квазистационарности $d[\text{H}^\bullet]/dt = 0$, и поэтому

$$w_i = 2k_5[\text{H}^\bullet]^2. \quad (8.35)$$

После нахождения концентрации $[\text{H}^\bullet] = (w_i/2k_5)^{1/2}$ из уравнения (8.35) и подстановки в уравнение (8.34) получим

$$w = k_2 (2k_5)^{-1/2} [\text{Cl}_2] (w_i)^{1/2} \quad (8.36)$$

или с учетом $w_i = k_i [\text{Cl}_2]$

$$w = k_2 k_i^{1/2} (2k_5)^{-1/2} [\text{Cl}_2]^{3/2}. \quad (8.37)$$

В полученном уравнении (8.37) частный порядок по хлору $3/2$, а по водороду нулевой ($[\text{H}_2]^0 = 1$), которые кардинально отличаются от стехиометрических коэффициентов этих реагентов в брутто-реакции водорода с хлором. Сопоставление уравнений (8.33) и (8.37) свидетельствует о том, что для одной и той же реакции водорода с хлором получаются *два разных кинетических уравнения в зависимости от начальных условий реакции, точнее от природы лимитирующей стадии*. Более того, в эти кинетические уравнения входят *константы скорости разных элементарных стадий*.

Экспериментальным подтверждением полученных кинетических уравнений служит зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации водорода в газовой смеси (рис. 8.5). При низких концентрациях водорода и избытке хлора в газовой смеси начальная скорость реакции w_0 линейно растет с увеличением $[\text{H}_2]_0$. Этот экспериментальный факт подтверждает справедливость кинетического уравнения (8.32), представленного в виде

$$w_0 = k_1 (2k_3)^{-1/2} [\text{H}_2]_0 w_i^{1/2}. \quad (8.38)$$

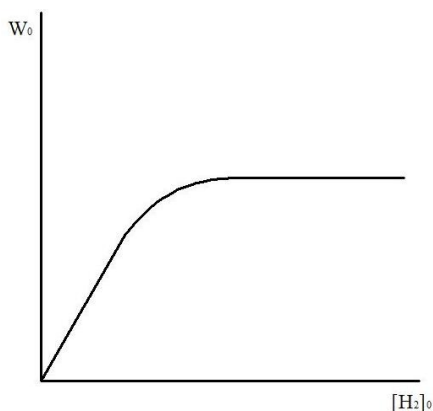


Рис. 8.5

Зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации водорода

При высоких начальных концентрациях водорода скорость взаимодействия H_2 с Cl_2 не изменяется при варьировании $[H_2]_0$. Такое экспериментальное поведение реакционной смеси свидетельствует о нулевом порядке по водороду, и поэтому начальная скорость постоянна при изменении $[H_2]_0$ (не зависит от концентрации водорода), что соответствует кинетическому уравнению (8.36) в виде

$$w_0 = k_2(2k_5)^{-1/2}[Cl_2]_0(w_i)^{1/2}. \quad (8.39)$$

При средних значениях $[H_2]_0$ скорости стадий (1) и (2) соизмеримы, происходит смена лимитирующей стадии, и поэтому начальная скорость нелинейно зависит от начальной концентрации водорода (рис. 8.5).

Справедливость уравнений (8.38) и (8.39) показана экспериментально при варьировании скорости инициирования. Начальная скорость линейно связана с корнем квадратным из скорости инициирования (рис. 8.6). Эти данные подтверждают квадратичный обрыв цепей (взаимодействие двух атомов) при взаимодействии водорода с хлором.

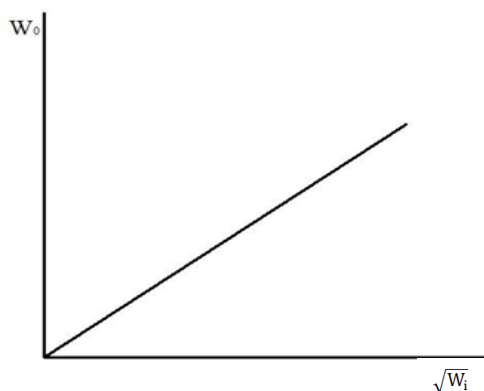


Рис. 8.6

Зависимость скорости реакции от скорости инициирования

8.5. Кинетика каталитических процессов

По определению Борескова Г. К. «катализом называется ускорение химических реакций в присутствии определенных веществ, многократно химически взаимодействующих с реагентами, но не входящих в состав продуктов реакции». Данное определение раскрывает суть явления катализа:

- каталитическим процессам присущ циклический характер, т. е. при взаимодействии катализатора с исходными реагентами возникают промежуточные частицы, из которых образуются конечные продукты реакции и исходная форма катализатора. Такая последовательность элементарных стадий повторяется многократно;
- как правило, концентрация катализатора значительно ниже концентрации реагентов, но при этом он способен существенно повысить скорость расходования исходных веществ и накопления конечных продуктов химической реакции;

– в равновесных реакциях катализатор ускоряет и прямую, и обратную реакции. Поэтому он не оказывает влияние на константу равновесия и выход продуктов реакции. Катализатор снижает время достижения химического равновесия;

– не существует универсального катализатора, способного катализировать любую химическую реакцию. Катализатор проявляет активность в том случае, если его реакционная способность соответствует механизму катализируемой реакции, а именно, катализатор обладает сродством хотя бы к одному из исходных веществ реакции. Катализаторами различных процессов служат газы (NO_2), растворы кислот и оснований, металлы, оксиды и соли металлов, органические и белковые вещества. Применяют также многокомпонентные каталитические системы;

– общим свойством катализаторов является способность изменить маршрут химической реакции таким образом, чтобы энергии активации новых элементарных стадий были ниже энергии активации некатализируемой реакции.

Общепринято различать гомогенно-каталитические (катализатор и реагенты находятся в одной фазе) и гетерогенно-каталитические (реакция происходит на поверхности твердого тела — катализатора) процессы. Для классификации катализаторов используют также и другие признаки: тип катализатора, тип ускоряемой реакции и т. п.

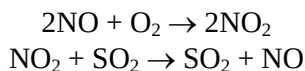
8.5.1. Кинетика гомогенно-каталитических реакций

В гомогенном катализе реагенты и катализатор находятся в одной фазе, которая может быть газовой или жидкой. Гомогенно-каталитические реакции отличаются большим разнообразием (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, ферментативные), и поэтому нет единого механизма катализа. Современные представления о гомогенно-каталитических реакциях базируются на следующих положениях.

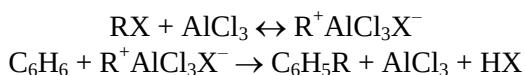
1. Катализатор вступает во взаимодействие с реагентом (субстратом) путем образования промежуточного (очень часто лабильного) продукта. Таким образом катализатор активирует один из реагентов (субстратов). Способов активации несколько:

– катализатор ускоряет образование активной формы субстрата (протоны кислоты способствуют образованию енольной формы кетонов, с которой взаимодействуют бром или йод при галогенировании кетонов);

– катализатор образует промежуточное соединение, которое реагирует с исходным субстратом. Например, оксид азота катализует реакцию между SO_2 и O_2 через образование NO_2 :



– катализатор может образовать реакционноспособный комплекс, взаимодействуя с субстратом, например в случае катализа хлоридом алюминия реакции алкилирования ароматических соединений:



2. Взаимодействие катализатора с субстратом происходит обратимо.
3. Лабильный промежуточный продукт расходуется необратимо.
4. Если расхождение промежуточного продукта лимитирует весь каталитический процесс, то скорость реакции пропорциональна концентрации промежуточного продукта.

Эти положения можно описать следующей схемой превращения исходного субстрата A в конечный продукт D в присутствии катализатора B :



Промежуточный продукт C образуется обратимо из исходных веществ в прямой реакции с константой скорости k_1 , а расходуется в обратной реакции (образуя A и B) с константой скорости k_{-1} и с константой скорости k_2 с образованием D и B .

Кинетическое уравнение, описывающее этот каталитический процесс, зависит от лимитирующей стадии. Рассмотрим три случая.

а) Лимитирует стадия распада продукта C в конечные продукты, при этом $k_{-1} \gg k_2$. Скорость процесса

$$w = k_2[C]. \quad (8.40)$$

Концентрация промежуточного продукта находится из условия химического равновесия $[C] = K[A][B]$, где константа равновесия $K = k_1/k_{-1}$. Тогда

$$w = k_2K[A][B] = k_2K[A]_0[B]_0/(1 + K[A]_0) \quad (8.41)$$

(при условии значительного превышения начальной концентрации субстрата над концентрацией катализатора $[A]_0 \gg [B]_0$). Такой продукт C принято называть промежуточным веществом по Аррениусу;

б) лимитирует стадия превращения A и B в C ($k_2 \gg k_{-1}$, промежуточное вещество по Вант-Гоффу). Скорость процесса находится по уравнению

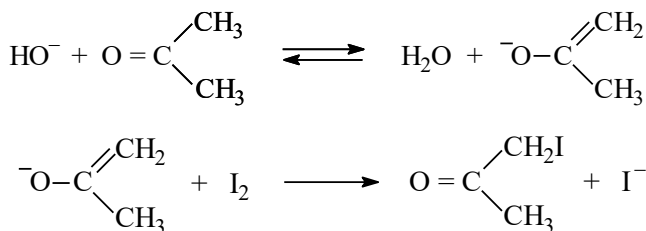
$$w = k_1[A][B]; \quad (8.42)$$

в) соизмеримы k_2 и k_{-1} , $[A]_0 \gg [B]_0$, $[B]_0 = [B] + [C]$. Тогда

$$w = k_1k_2[A]_0[B]_0/(k_1[A]_0 + k_{-1} + k_2). \quad (8.43)$$

В качестве примера кислотно-основного катализа рассмотрим реакцию йодирования ацетона в присутствии минеральных кислот. Реакция йодирования ацетона может протекать по механизму как специфического основного, так и специфического кислотного катализа.

Специфический основной катализ

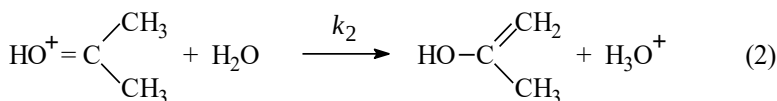
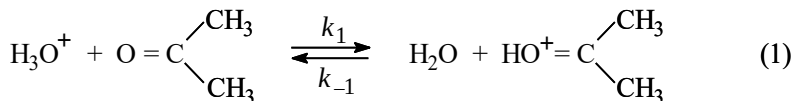


В первой стадии происходит перенос протона от молекулы субстрата на основание HO^- . Образовавшийся енолят-ион реагирует с галогеном.

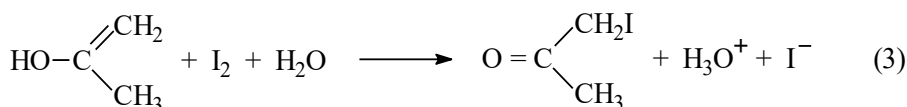
В результате этих быстрых (нелимитирующих) реакций происходит образование $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I}$.

Специфический кислотный катализ

В первой стадии этого механизма ацетон присоединяет протон кислоты H_3O^+ и превращается далее в енол по реакции (2):



Енол йодируется по двойной связи, после чего происходит отщепление HI и образование конечного продукта процесса. Эти стадии, объединенные общим стехиометрическим уравнением (3)



протекают очень быстро, вследствие чего скорость процесса (измеряемая, например, по расходу йода) определяется скоростью енолизации кетона (2):

$$w = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_2[\text{H}_2\text{O}][\text{HO}^+\text{C}(\text{CH}_3)_2].$$

В стационарном режиме

$$[\text{HO}^+\text{C}(\text{CH}_3)_2] = \frac{k_1[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{(k_{-1} + k_2)[\text{H}_2\text{O}]}. \quad (8.44)$$

Подставим это значение $[\text{HO}^+\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ в исходное уравнение (8.56):

$$w = \frac{k_1 k_2 [\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{k_{-1} + k_2}. \quad (8.45)$$

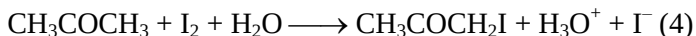
Образование енола по реакции (2) протекает настолько медленно, что практически не влияет на равновесную реакцию (1). Это означает, что $k_{-1} \gg k_2$ и, следовательно,

$$w = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}_3\text{O}^+], \quad (8.46)$$

где $k = K_1 k_2$ — эффективная (экспериментально измеряемая) константа скорости реакции, $K_1 = k_1/k_{-1}$ — константа равновесия первой стадии.

*Автокаталитический характер йодирования ацетона
в режиме специфического кислотного катализа*

В соответствии со стехиометрическим уравнением реакции



в ходе йодирования ацетона происходит накопление не только конечного продукта $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I}$, но и катализатора H_3O^+ . Это приводит к увеличению скорости реакции, что, в свою очередь, сопровождается ростом концентрации катализатора в реакционной смеси. Такие самоускоряющиеся процессы называются *автокаталитическими*.

Образование дополнительного количества H_3O^+ происходит в третьей стадии процесса, скорость которой, как уже отмечалось, равна скорости образования енола или расщедования йода:

$$\frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt} = w = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]. \quad (8.47)$$

Учитывая стехиометрические уравнения

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 - [\text{CH}_3\text{COCH}_3] = [\text{I}_2]_0 - [\text{I}_2] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = x,$$

получаем

$$\frac{dx}{dt} \stackrel{\leftarrow}{=} \stackrel{\rightarrow}{=} k ([\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 - x) ([\text{H}_3\text{O}^+]_0 + x). \quad (8.48)$$

Интегрирование последнего уравнения приводит к соотношению $([\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_0)$:

$$\ln \frac{\xi}{1 - \xi} = \ln \xi_0 + k [\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 t, \quad (8.49)$$

где

$$\xi = \frac{\Delta [\text{I}_2]}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0}; \quad \Delta \stackrel{\leftarrow}{=} [\text{I}_2] = [\text{I}_2]_0 - \stackrel{\rightarrow}{=} [\text{I}_2]; \quad \xi_0 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_0}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0}.$$

При малом содержании катализатора — кислоты кинетические кривые расщедования исходного вещества (например, йода) имеют симбиотический характер, т. е. в начале реакции йодирование ацетона происходит с возрастающей во времени скоростью, и поэтому кинетическая кривая выпуклая. Затем достигается максимальная скорость расщедования йода, и в этот момент на кинетической кривой наблюдается точка перегиба. В дальнейшем скорость реакции начинает убывать из-за снижения концентрации реагентов и кинетическая кривая становится вогнутой. Такая кинетическая кривая описывается уравнением (8.49), линеаризация которой дает возможность определить константу скорости. С увеличением начальной концентрации катализатора в реакционной системе йодирование ацетона описывается уравнением (8.47) как типичный кислотно-катализируемый процесс и явление автокатализа уже не проявляется. Для опре-

деления константы скорости катализа проводят серию опытов с переменной начальной концентрацией катализатора, из каждого опыта находят начальную скорость реакции. Обработка экспериментальных данных в координатах уравнения (8.47) дает искомую константу скорости.

Ферментативный катализ

Особое место в гомогенном катализе занимают ферментативные реакции. Катализаторами в этих реакциях выступают ферменты — белковые вещества, обеспечивающие жизнедеятельность организмов. Следует отметить две специфические особенности каталитического действия ферментов. Во-первых, они обладают селективностью по отношению к отдельным связям субстрата:

- *оксидоредуктазы* осуществляют окислительно-восстановительные реакции с участием групп $>\text{CH}-\text{OH}$; $>\text{C}=\text{O}$; $>\text{CH}-\text{NH}_2$;
- *трансферазы* переносят функциональные группы: одноуглеродные, альдегидные и кетонные, ацильные, гликозильные, алкильные, азотистые, фосфорсодержащие, серосодержащие;
- *гидролазы* вызывают гидролиз связей в сложных и простых эфирах, в гликозильных соединениях, пептидных связях и т. п.;
- *лиазы* катализируют присоединение по двойным связям $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$;
- *изомеразы* действуют на реакции изомеризации;
- *лигазы* за счет АТФ способствуют образованию связей $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{S}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{C}$.

Специфичность ферментов связана со способностью их активного центра (располагается в полости макромолекулы) «подстраиваться» под строение молекулы субстрата (комплементарность фермента).

Вторая особенность ферментов — это высокая активность. Ферменты содержат специальные связывающие контактные функциональные группы и гидрофобные участки и поэтому резко увеличивают концентрацию субстрата вблизи каталитических групп и осуществляют необходимую ориентацию субстрата относительно функциональных групп активного центра. Вследствие такого воздействия фермента на субстрат ускоряется биохимическая реакция в 10^4 – 10^7 раз.

Большинство ферментов проявляют активность в сравнительно узком интервале температур (0 – 50°C) и pH (4 – 9). Для ферментативных реакций характерны невысокие значения эффективных энергий активации (20 – 80 кДж/моль).

Превращение субстрата S под действием фермента F идет через обратимое образование комплекса FS. Далее комплекс FS необратимо превращается в конечный продукт P и исходную форму фермента:



В стационарных условиях ($[\text{S}] \gg [\text{F}]$) скорость реакции описывается уравнением Михаэлиса — Ментена:

$$w = k_1 k_2 [\text{F}]_0 [\text{S}] / (k_1 [\text{S}] + k_{-1} + k_2) = k_2 [\text{F}] [\text{S}] / (K_m + [\text{S}]) = w_{\max} [\text{S}] / (K_m + [\text{S}]). \quad (8.50)$$

В этом уравнении k_1 и k_{-1} — константы скорости прямой и обратной реакций равновесного образования комплекса FS; k_2 — константа скорости превращения комплекса FS в конечные продукты; $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$ — константа Михаэлиса, равная концентрации субстрата, когда скорость реакции соответствует половине максимально возможной скорости $w_{\max}$. Максимальная скорость реакции достигается в условиях насыщения фермента субстратом.

При малых концентрациях субстрата ($[S] \ll K_m$)

$$w = k_2 K_m^{-1} [F]_0 [S]. \quad (8.51)$$

При больших концентрациях используемого субстрата ($[S] \gg K_m$)

$$w = w_{\max} = k_2 [F]_0. \quad (8.52)$$

В общем случае ферментативные реакции описываются кинетическим уравнением (8.62) Михаэлиса — Ментена.

Для нахождения константы Михаэлиса K_m и максимально возможной скорости $w_{\max}$ проводят серию опытов с разными концентрациями субстрата (метод Лайнуивера — Берка). На основании полученных экспериментальных данных строят графическую зависимость обратной скорости $1/w$ от обратной концентрации $1/[S]$ согласно преобразованному уравнению Михаэлиса — Ментена:

$$1/w = (K_m/w_{\max})(1/[S]) + 1/w_{\max}. \quad (8.53)$$

Отсечение на графике дает величину $1/w_{\max}$, а тангенс угла наклона — значение $K_m/w_{\max}$. Затем по этим данным вычисляют константу Михаэлиса и максимальную скорость.

8.5.2. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций

При использовании гетерогенного (твердого) катализатора химические превращения веществ происходят на его поверхности. Поэтому гетерогенно-каталитические реакции состоят из следующих макростадий:

1. Поскольку реагенты находятся в жидкой или газовой фазе реакционной смеси, они должны диффундировать к поверхности катализатора.

2. За счет межмолекулярного взаимодействия реагенты адсорбируются (абсорбируются) на поверхности катализатора. При этом выделяется энергия, которая активирует реагирующие вещества. Принято считать, что адсорбированные реагенты способны перемещаться по поверхности катализатора до встречи с активным центром. Возможна физическая адсорбция с малым тепловыделением и хемосорбция — образование поверхностного соединения со значительным изменением энтальпии. Хемосорбция может быть как экзотермичной, так и эндотермичной. На этой стадии возможна также десорбция реагентов, и поэтому со временем устанавливается адсорбционное равновесие, когда скорости адсорбции и десорбции становятся равными.

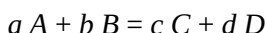
3. Реагенты, адсорбированные (абсорбированные) на активных центрах поверхности катализатора, превращаются в конечные продукты реакции. Общепризнано, что каталитически активна лишь часть поверхности катализатора (дефекты кристаллической решетки, выступы или трещины и т. п.).

4. Образовавшиеся продукты реакции десорбируются с поверхности катализатора, освобождая активные центры для следующего акта катализа.

5. Далее продукты реакции диффундируют в объем реакционной смеси, чтобы другие молекулы исходных веществ могли образовать связи с поверхностью катализатора.

Кинетические закономерности гетерогенно-каталитической реакции зависят от скорости лимитирующей стадии. Лимитировать может любая из пяти перечисленных выше стадий. Если реагенты находятся в жидкой фазе (жидкофазные каталитические процессы), а катализатор высокоактивен, то лимитировать может процесс диффузии. В случае образования прочных связей продуктов реакции с поверхностью катализатора лимитирующим окажется процесс десорбции. При относительно низкой скорости превращения адсорбированных (абсорбированных) реагентов в конечные продукты экспериментально наблюдаемая скорость гетерогенно-каталитической реакции будет определяться скоростью этой стадии.

Гетерогенно-каталитические реакции идут на поверхности катализатора, и поэтому скорость процесса зависит от доли поверхности, занятой адсорбированным веществом Θ_i . Ленгмюр показал, что скорость поверхностных реакций подчиняется **закону действующих поверхностей** в идеальном адсорбированном слое (все центры энергетически равноценны, равнодоступны, один центр связывается с одной частицей). Для реакции



согласно закону действующих поверхностей скорость реакции описывается выражением

$$w = k_s \theta_A^{n_1} \theta_B^{n_2} \theta_0^{\Delta\nu}, \quad (8.54)$$

где k_s — константа скорости; n_1 и n_2 — частные порядки по веществам A и B ; θ_0 — свободная, не занятая реагентами или продуктами доля поверхности катализатора; $\Delta\nu$ — рост числа молей адсорбированных веществ ($\Delta\nu > 0$).

Для расчета доли поверхности катализатора Θ_i вначале изучают адсорбционные свойства реагентов, используя парциальные давления или летучести для газообразных веществ, либо концентрации и активности в случае жидких реагентов.

Вопросы для самоконтроля

1. Объясните различия в кинетических уравнениях элементарных стадий обратимых, параллельных и последовательных реакций.

2. Объясните вид кинетических кривых исходных реагентов и продуктов обратимых, параллельных и последовательных реакций.

3. Каким образом экспериментально определяют константы элементарных стадий обратимых, параллельных и последовательных реакций?

4. Как проводится кинетический анализ схем этих сложных реакций?

5. Основные стадии радикально-цепных реакций.
6. Как проводится кинетический анализ схем радикально-цепных реакций?
7. Кинетические особенности гомогенно-каталитических и гетерогенно-каталитических реакций.
8. Ферментативный катализ, его особенности.
9. Как проводится кинетический анализ схем каталитических реакций?
10. Суть метода квазистационарных концентраций.
11. Лимитирующая стадия сложных реакций.

Изучив данную главу, студент **должен знать:**

- основные понятия и определения;
- кинетические модели обратимых, параллельных и последовательных реакций;
- кинетические модели радикально-цепных реакций;
- кинетические модели каталитических реакций;
- количественные параметры, описывающие динамику сложной химической реакции;
- методы математической обработки экспериментальных данных.

Студент **должен уметь:**

- составлять схемы сложных реакций;
- проводить кинетический анализ схем сложных реакций;
- проводить кинетический анализ схем радикально-цепных реакций;
- проводить кинетический анализ схем каталитических реакций;
- находить взаимосвязь кинетических закономерностей химической реакции, выявленных на основе экспериментальных результатов, с теорией химической кинетики;
- проводить математическую обработку экспериментальных данных.

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

*Всё для
Победы!* НАРОДНЫЙ
ФРОНТ ★
<https://pobeda.onf.ru/>

Электрохимия — это раздел физической химии, в котором изучаются физико-химические свойства ионных систем и процессы на границе раздела фаз с участием заряженных частиц.

Характерной особенностью ионных систем является присутствие в них заряженных частиц — *ионов*. Примерами таких систем служат водные и неводные растворы электролитов, т. е. соединений с ионной и ковалентной полярной связью (соли, кислоты, основания), расплавы солей и оксидов, полимерные соединения с полярными связями или функциональными группами (полиэлектролиты). В электрохимических объектах ионная среда, как правило, контактирует с заряженной поверхностью (*электродом*). Электрический потенциал на этой поверхности (металл, полупроводник и т. п.) возникает либо при наложении электрического внешнего поля, либо за счет электрохимической реакции.

Электрохимические процессы имеют определенную специфику. Во-первых, изучаемые электрохимические системы содержат наряду с нейтральными молекулами и заряженные ионы, которые подвержены электростатическим взаимодействиям. Во-вторых, при электрохимических процессах осуществляется перенос заряда через границу раздела фаз, например металл — раствор соли этого металла. В-третьих, при электрохимических реакциях происходят взаимопревращения химической и электрической энергий. Указанные факторы оказывают существенное влияние на термодинамические свойства объектов исследования и на механизм электрохимических процессов, что обусловило выделение электрохимии в отдельную науку.

Электрохимия изучает закономерности протекания гетерогенных окислительно-восстановительных реакций на границе «электрод — ионная среда», которые принципиально отличаются от гомогенной окислительно-восстановительной реакции.

Гомогенные ОВР	Электрохимические ОВР
1. Непосредственный контакт реагирующих ионов друг с другом.	1. Пространственное разделение участников реакции. Контакт через специальные проводники.
2. Путь электронов очень мал по сравнению с размерами ионов.	2. Путь электронов велик по сравнению с размерами ионов.
3. Хаотичность электронных переходов, так как реакция протекает во всем объеме.	3. Движение электрического тока направленное, поскольку реакция протекает на границе раздела фаз.
4. Энергия химической реакции представляет тепловой эффект (выделяется в виде теплоты).	4. Химическая энергия превращается в электрическую или наоборот.

Объектом исследования в электрохимии выступает *электрохимическая система*, основными представителями которой выступают *гальванический элемент и электролизер*. Эффективность действия электрохимической системы, закономерности электрохимических реакций определяются в первую очередь следующими факторами:

а) физико-химическими свойствами используемых ионных систем;

б) строением и свойствами электродов;

в) процессами, которые происходят на границе раздела между проводниками первого и второго рода, поскольку именно здесь изменяется характер электрической проводимости: электронная проводимость металла или полупроводника сменяется ионной проводимостью раствора, расплава или твердого электролита. Эти процессы неизбежно сопровождаются электрохимическими реакциями.

В связи с этим в теоретической электрохимии можно выделить три раздела:

– теория электролитов (ионика) — изучение равновесных и неравновесных свойств ионных систем;

– электроды и электрохимические цепи (электродика); изучение равновесия на заряженных границах раздела фаз и строение этих границ;

– кинетика электрохимических процессов — исследование механизма и кинетических закономерностей перехода заряженных частиц через межфазовые границы в неравновесных условиях прохождения электрического тока через электрохимическую систему.

Современная теоретическая электрохимия затрагивает не только проблемы элементарного акта ионных и электрохимических реакций, механизм сольватации ионов, строения и свойств растворов полиэлектролитов, расплавов и твердых электролитов. Она активно вторгается в пограничные области других наук. Благодаря выявлению природы ряда процессов в живых организмах возникла биоэлектрохимия. Интересны и такие направления, как электрокатализ, использование полупроводниковых электродов для фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии, оптические методы исследования границы «электрод — раствор» и кинетики электродных процессов, проблемы электрохимической энергетики, электрохимической очистки сточных вод и охраны окружающей среды.

Большое значение имеют прикладные аспекты электрохимии. Создано мощное электрохимическое производство в нашей стране и за рубежом, которое включает электролиз, электросинтез, гидроэлектрометаллургию, гальванотехнику. Важную роль играет создание автономных химических источников тока и электрохимических преобразователей информации, разработка эффективных методов борьбы с коррозией металлов и сплавов. Широкое развитие получили современные электрохимические методы анализа химических соединений.

ГЛАВА 9

ИОННЫЕ СИСТЕМЫ

9.1. Классическая теория электролитической диссоциации

Более 200 лет назад экспериментально было обнаружено, что водные растворы некоторых соединений (сахароза, мочевины и т. п.) не проводят электрический ток, а водные растворы солей, минеральных кислот и оснований, напротив, являются хорошими проводниками электричества. Последние были названы электролитами за способность проводить электрический ток.

Первые попытки объяснить это свойство были предприняты Т. Гротгусом (1805) и М. Фарадеем в 30-х годах XIX века. Фарадей предполагал, что некоторые вещества в растворе могут распадаться под действием электрического поля на заряженные частицы — ионы. Отсюда следует и буквальный смысл предложенного им термина «электролит», который в переводе с греческого означает «разлагаемый электричеством». Термин «ионы» переводится как «скитальцы» или «странники». Переносчиками электричества в растворах электролитов выступают ионы.

Наличие ионов в растворах электролитов отражается на термодинамических свойствах. Так, для растворов электролитов (как и неэлектролитов) также характерны коллигативные свойства. Для описания этих свойств можно использовать уравнения, применяемые к растворам неэлектролитов, после введения изотонического коэффициента i (предложил Вант-Гофф). Например, зависимость осмотического давления от концентрации растворенного вещества описывается уравнением

$$\pi = icRT. \quad (9.1)$$

Понижение температуры замерзания ($\Delta T_{\text{зам}}$) растворителя из раствора электролита

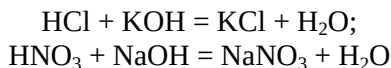
$$\Delta T_{\text{зам}} = iK_{\text{кр}} \cdot m \quad (9.2)$$

и повышение температуры кипения ($\Delta T_{\text{кип}}$) раствора по сравнению с чистым растворителем

$$\Delta T_{\text{кип}} = iK_{\text{э}} \cdot m \quad (9.3)$$

также связаны с моляльной концентрацией растворенного вещества m , криоскопической ($K_{\text{кр}}$) и эбуллиоскопической ($K_{\text{э}}$) постоянными и изотоническим коэффициентом. Необходимость введения в формулы (9.1)–(9.3) изотонического коэффициента связана с увеличением числа частиц в растворе электролита при распаде растворенного вещества на ионы. Физический смысл коэффициента i можно раскрыть, постулируя следующее: эта величина показывает, во сколько раз возрастает число частиц в растворе электролита по сравнению с раствором неэлектролита той же концентрации.

Неожиданно одинаковыми оказались тепловые эффекты реакций нейтрализации сильных кислот сильными основаниями в разбавленных растворах. Например, тепловые эффекты реакций



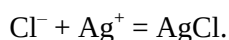
равны и составляют $\Delta H = -56,0$ кДж/моль. Этот факт можно объяснить, если принять, что кислоты и основания распадаются на ионы, а тепловой эффект в обоих случаях отвечает образованию одинакового продукта этих реакций



независимо от природы реагирующих веществ.

Ионную природу растворов электролитов подтверждает также симбатное изменение каталитических свойств кислот и их электропроводности. Оказалось, чем выше электропроводность раствора кислоты (т. е. чем выше концентрация образующихся ионов), тем сильнее кислота катализирует гидролиз сложных эфиров. Так как гидролиз сложных эфиров проводится в отсутствие электрического поля, то оказывается неверным предположение Фарадея об образовании ионов только под действием электрического поля. Ионы в растворе электролитов образуются без воздействия извне. В противном случае растворы электролитов не подчинялись бы закону Ома, поскольку пришлось бы учитывать не только падение напряжения за счет сопротивления раствора электролита, но и дополнительную разность потенциалов для получения ионов. Более того, эта дополнительная разность потенциалов была бы разной для различных веществ.

Основным свойством электролитов является аддитивность, т. е. химические свойства электролита есть сумма свойств ионов. Например, водорастворимые хлориды металлов в реакции с водорастворимыми солями серебра дают осадок. Взаимодействие этих солей фактически сводится к реакции

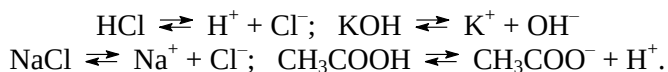


Соли KClO и KClO_2 не образуют в воде ионов Cl^- и поэтому не дают осадок при добавлении, например, нитрата серебра.

Изложенные выше свойства растворов электролитов находят объяснение в рамках классической теории электролитической диссоциации, сформулированной в 1887 году С. Аррениусом.

Основные положения теории Аррениуса

1. Некоторые вещества (электролиты) при растворении в воде разлагаются на ионы без всякого воздействия извне. Этот процесс был назван электролитической диссоциацией. Ионы представляют собой заряженные частицы, которые состоят из отдельных атомов или группы атомов:



Возможное взаимодействие ионов (притяжение, отталкивание, ассоциация и т. п.) не учитывается.

2. В зависимости от природы растворенного вещества диссоциация молекул на ионы может быть неполной и характеризуется определенной степенью диссоциации α . Эта количественная характеристика электролитической диссоциации представляет собой отношение числа продиссоциировавших молекул к общему числу исходных молекул, и поэтому $0 < \alpha \leq 1$ или $0 < \alpha \leq 100\%$. При электролитической диссоциации возрастает число частиц в растворе. Если молекула диссоциирует на ν ионов, то молярная концентрация ионов равна $\nu \alpha m$, где m — молярная концентрация электролита. Доля молекул, не подвергшихся диссоциации, составит $1 - \alpha$, а их концентрация будет равна $(1 - \alpha)m$. Общая молярная концентрация частиц (молекул и ионов) представляет собой сумму $(1 - \alpha)m + \nu \alpha m = m[1 + \alpha(\nu - 1)]$. Множитель $[1 + \alpha(\nu - 1)]$ показывает, во сколько раз возросла молярная концентрация частиц в растворе за счет диссоциации и поэтому эквивалентен по своему физическому смыслу коэффициенту Вант-Гоффа:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1). \quad (9.4)$$

Поскольку $\alpha < 1$ и $\nu > 1$, получаем $i > 1$, то есть уравнение (9.4) объясняет наблюдаемые эффекты по осмотическому давлению, отклонения от закона Рауля, а также превышение экспериментальных данных над расчетными в криоскопических и эбуллиоскопических измерениях растворов электролитов.

Величина α служит количественным критерием деления электролитов на сильные и слабые. Для сильных электролитов α близка к единице, или 100%. Для слабых электролитов α составляет лишь несколько процентов. Электролиты средней силы немногочисленны (например, Cl_3CCOOH).

3. Электролитическая диссоциация является равновесным процессом $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$. Молярные концентрации электролита и образующихся ионов после достижения равновесия рассчитываются как $[MA] = c(1 - \alpha)$; $[M^+] = [A^-] = \alpha c$, и для константы электролитической диссоциации получаем следующее выражение:

$$K = ([M^+][A^-])/[MA] = \alpha^2 c / (1 - \alpha). \quad (9.5)$$

Поскольку обратная величина молярной концентрации $V = 1/c$ называется разведением, уравнение (9.5) или аналогичное уравнение с заменой $c = 1/V$ называется законом разведения Оствальда.

В уравнении (9.5) константа диссоциации K является фактически константой равновесия и поэтому она должна быть постоянна при данной температуре. Правая часть уравнения сохранится постоянной величиной при возрастании концентрации электролита, если при этом одновременно понизится степень диссоциации. Действительно, экспериментально обнаружено, что с ростом концентрации слабого электролита снижается степень диссоциации. Каждый электролит имеет свою константу диссоциации K , вследствие этого, согласно уравнению (9.5), разные электролиты даже при одинаковой концентрации будут иметь различающиеся значения α .

9.2. Недостатки классической теории

Теория Аррениуса позволила описать очень многие явления в растворах электролитов. Она стала основой для качественного и количественного анализа в классической аналитической химии.

Однако эта теория имеет и существенные недостатки.

1. Классическая теория не дает ответа о причинах электролитической диссоциации: почему она происходит, откуда берется энергия для разрыва химических связей в молекуле электролита?

2. Классическая теория разрабатывалась в основном для водных растворов и она не в состоянии объяснить, почему при смене воды на другой растворитель кардинально меняются свойства электролита.

3. В теории Аррениуса фундаментальной величиной выступает степень электролитической диссоциации. Для одного и того же соединения α должна быть постоянной величиной независимо от способа определения и лежать в пределах $0 < \alpha \leq 1$. Оказалось, что это условие практически выполняется для слабых электролитов, а для сильных — нет. Например, для водного раствора $[\text{BaCl}_2] = 0,01 \text{ M}$ в зависимости от способа измерения получены разные значения степени диссоциации α : 0,788 (криоскопия); 0,754 (кондуктометрия); 0,501 (метод электродвижущей силы).

Степень диссоциации меняется, например, и при изменении концентрации соляной кислоты:

$[\text{HCl}], \text{ M}$	0,08	0,3	3,0	6,0	16,0
α	0,88	0,93	1,40	3,40	13,2

Из этой таблицы следует, что одна молекула кислоты при высокой концентрации якобы диссоциирует на 13,2 частицы, что не имеет ничего общего с физическим смыслом α .

4. Константа диссоциации характеризует равновесие между молекулами электролита и образующимися ионами. Согласно теории Аррениуса величина K при постоянной температуре не должна меняться при варьировании концентрации электролита. Сказанное верно лишь для слабых электролитов, например для уксусной кислоты:

$[\text{CH}_3\text{COOH}], \text{ M}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,04
$K \cdot 10^5, \text{ M}$	1,76	1,85

Для сильного электролита K является функцией концентрации:

$[\text{MgSO}_4], \text{ M}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,05
$K \cdot 10^3, \text{ M}$	2,35	24,66

Все эти противоречия и проблемы возникают из-за того, что классическая теория электролитической диссоциации не учитывает два очень важных фактора:

- взаимодействие ионов с диполями воды или другого растворителя, т. е. ион-дипольное взаимодействие;
- электростатическое притяжение и отталкивание ионов, а также их ассоциацию, т. е. ион-ионное взаимодействие.

Игнорирование этих видов взаимодействия в растворах электролитов и является причиной расхождения результатов (выводов) классической теории с практикой.

9.3. Современная концепция электролитической диссоциации

Согласно современным представлениям, электролитическая диссоциация происходит при взаимодействии электролита с растворителем. Так, при растворении в воде газообразного хлористого водорода между молекулами хлороводорода и воды фактически протекает равновесная реакция:



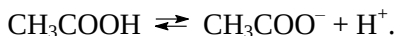
Более того, образующиеся ионы далее гидратируются окружающими молекулами воды. Эта концепция раскрывает не только причину (движущую силу) электролитической диссоциации, но и отвечает на вопрос об источнике энергии для данного процесса (И. А. Каблуков): затраты энергии на разрыв связи $\text{H} - \text{Cl}$ компенсируются энергией, выделяющейся при образовании иона H_3O^+ и гидратации (сольватации) возникающих ионов. При электролитической диссоциации поваренной соли на разрушение кристаллической решетки хлорида натрия до ионов



требуется энергия $\Delta H = 772$ кДж/моль, а энтальпии гидратации ионов Na^+ и Cl^- составляют соответственно 410 и 368 кДж/моль. Суммарная энергия 778 кДж/моль, выделяющаяся при гидратации ионов Na^+ и Cl^- , полностью компенсирует затраты на разрушение кристаллической решетки хлорида натрия.

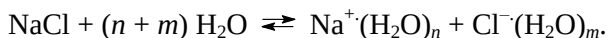
Поскольку электролитическая диссоциация протекает с участием молекул растворителя, степень диссоциации электролита зависит от полярности растворителя. Например, иодид калия в сильнополярном растворителе воде (относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 78,5$) является сильным электролитом. В малополярном растворителе метаноле ($\epsilon = 32,6$) степень диссоциации KI мала, и поэтому он проявляет свойства слабого электролита.

Образование ионов предполагает гетеролитический разрыв полярной связи электролита. Например, в молекуле уксусной кислоты электролитической диссоциации подвергается полярная связь $\text{O} - \text{H}$:



От малополярных связей $\text{C} - \text{H}$ уксусной кислоты протон не отрывается.

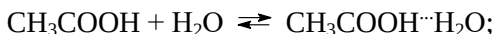
Химические соединения различаются полярностью связей. Вещества, называемые *ионофорами* (например, соли), образованы ионными связями и изначально в узлах кристаллической решетки содержат ионы. При растворении ионофоров в воде возникает электростатическое взаимодействие ионов решетки с полярными молекулами воды, и вследствие этого происходит электролитическая диссоциация с образованием гидратированных ионов, например



В водной среде ионофоры являются, как правило, сильными электролитами.

В молекулах *ионогенов*, содержащих ковалентные полярные связи, имеет место неравномерное распределение электронной плотности вдоль этих связей. Поэтому на атомах, образующих полярные связи, возникают дополнительные заряды δ^+ и δ^- , за счет которых происходит взаимодействие ионогенов с полярными молекулами растворителя. Электролитическая диссоциация ионогенов (например, CH_3COOH) включает следующие равновесные стадии:

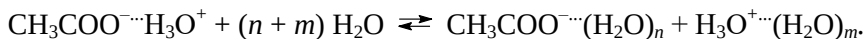
1) образование промежуточного комплекса



2) перестройку комплекса в ионный ассоциат



3) взаимодействие ионного ассоциата с водой с образованием сольватированных ионов



Степень и константа диссоциации уксусной кислоты по суммарной реакции $\text{CH}_3\text{COOH} + (n + m) \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- \cdots (\text{H}_2\text{O})_n + \text{H}_3\text{O}^+ \cdots (\text{H}_2\text{O})_m$

будут зависеть от констант равновесия (глубины протекания) каждой стадии. Чем выше значения $K_{\text{равн}}$ этих стадий, тем больше α и $K_{\text{дис}}$ уксусной кислоты. Эта схема позволяет объяснить возрастание степени диссоциации CH_3COOH при разбавлении водой. Введение дополнительных количеств воды в раствор кислоты смещает вправо равновесие каждой стадии, что приводит к росту α и $K_{\text{дис}}$. Для разных электролитов будут различны $K_{\text{равн}}$ отдельных стадий, что в конечном итоге приводит к индивидуальным количественным характеристикам ионогенов. Эта схема диссоциации характерна прежде всего для слабых электролитов.

Доминирующую роль в образовании промежуточного комплекса играют донорно-акцепторные свойства растворителя и электролита, для оценки которых используют донорные и акцепторные числа (В. Гутман). *Донорное число определяется энтальпией реакции взаимодействия молекул растворителя S с пентахлоридом сурьмы SbCl_5 , который является соединением с акцепторными свойствами.* Принимая пару электронов, сурьма в SbCl_5 становится гексакоординированной. Донорное число характеризует также и способность молекул к образованию водородных связей. Для некоторых растворителей донорные числа следующие: вода — 33,0; диметилсульфоксид — 29,8; диметилформамид — 26,6; ацетонитрил — 14,1.

При определении акцепторного числа рассматривают реакцию взаимодействия молекул растворителя с триэтилфосфиноксидом $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} = \text{O}$, который служит донором электронов. Благодаря донорно-акцепторному взаимодействию типа $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} = \text{O} \cdots \text{S}$ (при этом электронная плотность смещается с фосфора на кислород и к молекуле S) в спектре ЯМР наблюдается изменение положения сигнала (химического сдвига δ ^{31}P) атома ^{31}P . *Акцепторное число*

растворителя принимают пропорциональным смещению сигнала $\delta^{31}\text{P}$. При нормировке полагают, что $\delta^{31}\text{P}$ для реакции $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} = \text{O} + \text{SbCl}_5$ в гексане соответствует акцепторному числу, равному 0, а для этой же реакции в дихлорэтане акцепторное число равно 100. Наиболее распространенные растворители имеют акцепторные числа: вода — 54,8; метанол — 41,3; этанол — 37,1; диметилсульфоксид — 19,3; ацетонитрил — 19,3; диметилформамид — 16,0. Донорное число характеризует нуклеофильное поведение растворителя, а акцепторное число — электрофильное.

При образовании ионного ассоциата определяющим фактором становится поляризуемость связей. Чем выше поляризуемость связей, участвующих в формировании ассоциата, тем легче протекает перераспределение электронной плотности. Поэтому образование ионного ассоциата предпочтительнее для соединений с высокой поляризуемостью связей.

На глубину протекания третьей стадии электролитической диссоциации ионогенов влияет способность ионов сольватироваться (гидратироваться) молекулами растворителя, т. е. фактически зависит от ион-дипольного взаимодействия в растворе электролита. Этот вопрос подробно рассматривается ниже.

9.4. Равновесное состояние электролитов

9.4.1. Ион-дипольное взаимодействие

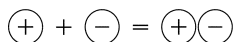
При взаимодействии иона с молекулами растворителя изменяются термодинамические свойства иона. Процесс сольватации является равновесным и связан с изменениями энергии Гиббса ΔG_s , энтальпии ΔH_s и энтропии ΔS_s . Энергию сольватации можно представить как выигрыш энергии, который получается при перенесении одного моля исследуемых ионов из вакуума в данный растворитель. При этом не учитывается энергия электростатического взаимодействия (предполагается, что ионы между собой не взаимодействуют).

9.4.2. Ион-ионное взаимодействие

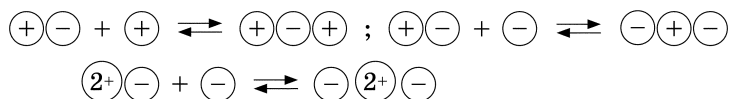
На термодинамические свойства растворов электролитов (в отличие от растворов неэлектролитов) существенное влияние оказывает ион-ионное взаимодействие. Молекулы неэлектролита малополярны или неполярны, и поэтому для них не характерно электростатическое взаимодействие, на них действуют другие силы. Во-первых, в растворах электролитов ион сольватирован, и поэтому на поведение иона (термодинамические свойства) существенно влияет сольватная оболочка (число сольватации, структура растворителя в сольватной оболочке и т. п.). Во-вторых, ион испытывает электростатическое воздействие окружающих ионов: одноименные ионы отталкиваются, ионы с противоположными знаками зарядов — притягиваются. В-третьих, ионы находятся в равновесии с диссоциирующими молекулами электролита $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$, и поэтому их концентрация зависит от степени диссоциации. В-четвертых, ионы способны ассоциироваться друг с другом при сближении на такое расстояние, когда энергия электростатического притяжения противоположно заряженных ионов превышает энергию их тепло-

вого движения. Этот процесс также равновесный $M^+ + A^- = [M^+ \cdot A^-]$ и характеризуется константой ассоциации $K_{acc} = [M^+ \cdot A^-]/[M^+][A^-]$. Принципиальное различие ассоциата $[M^+ \cdot A^-]$ от молекулы МА заключается в природе образующейся связи. В ассоциате ионы удерживаются, прежде всего, электростатической (кулоновской) силой, а в молекулах ионы образуют ковалентные полярные или ионные связи. Длина связи в молекуле меньше, чем в ассоциате.

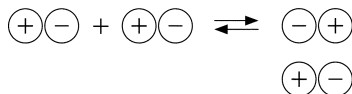
Ассоциаты представляют собой ионные двойники, тройники, квадруполь. Двойники могут быть в виде ионных пар с суммарным зарядом, равным нулю



или сольватированных ионных пар $\oplus$ -ль $\ominus$ (ионы разделены молекулой растворителя), а также в виде сольватноразделенных (рыхлых) ионных пар, когда ионы разделены двумя молекулами растворителя. Суммарный заряд двойников будет определяться суммой зарядов катиона и аниона. Любые двойники обладают дипольным моментом. Тройники бывают катионные, анионные (обладают соответствующим зарядом) и нейтральные:



Квадруполь могут образовываться из двойников:



Все типы ассоциатов в растворе сольватированы молекулами растворителя.

9.4.3. Термодинамические свойства растворов электролитов

Раствор электролита — это многокомпонентная равновесная термодинамическая система, включающая молекулы растворителя, электролита и ионы. Термодинамическое описание раствора электролита предполагает знание не только концентраций его компонентов, но и энергий различных видов взаимодействий (которые обычно не доступны экспериментальному определению). В настоящее время для описания свойств раствора электролита используется термодинамический подход: вместо концентрации применяют активность (метод Льюиса), а энергетической характеристикой служит химический потенциал. Рассматривают, как правило, активности сольватированного электролита и сольватированных ионов (т. е. уже учитывается влияние растворителя). Численное значение активности a_i зависит от концентрации электролита (ионов), но не от способа выражения концентрации

$$a_i = \gamma_{ci} \cdot C_i = \gamma_{mi} \cdot m_i = \gamma_{xi} \cdot x_i, \quad (9.6)$$

где C_i , m_i , x_i — концентрация молярная, моляльная и выраженная в молярных долях; γ_{ci} , γ_{mi} , γ_{xi} — молярный, моляльный и рациональный коэффициенты активности.

Чаще всего используют моляльную концентрацию (так как она не зависит от температуры), а коэффициент активности γ_{mi} обозначают просто как γ .

При таком формальном термодинамическом подходе важно знать, насколько отличается активность от концентрации, и не выясняется причина такого отклонения, т. е. необязательно количественно характеризовать отдельно каждый вид взаимодействий в растворе электролита, о которых говорилось выше. Это достигается путем экспериментального определения коэффициентов активности, входящих в формулу (9.6).

Химический потенциал μ_i компонентов (молекул, ионов) раствора электролита (как и в случае растворов неэлектролитов) находится по формуле

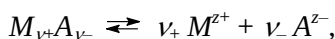
$$\mu_i = \mu_{io} + RT \ln a_i, \quad (9.7)$$

где μ_{io} — стандартный химический потенциал, определенный при стандартных условиях.

Стандартный раствор электролита — это такой гипотетический раствор, у которого и концентрация, и коэффициент активности равны единице. Например, раствор KCl с $m = 1,734$ имеет $\gamma = 0,557$ и активность $a_i = 1,734 \cdot 0,557 = 1,00$. Но этот раствор не стандартный, поскольку концентрация и коэффициент активности не равны единице.

В теории электролитов также используется понятие «идеальный раствор» (чаще всего бесконечно разбавленный), когда $\gamma_i = 1$ и $a_i = m_i$.

Найдем связь между общей активностью электролита $a_{\text{общ}}$ и активностью катионов a_+ и анионов a_- . Пусть электролит диссоциирует по уравнению



где ν_+ и ν_- — стехиометрические коэффициенты.

Предположим, что химический потенциал электролита $\mu_{\text{общ}}$ аддитивно складывается из химических потенциалов катионов μ_+ и анионов μ_- с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\mu_{\text{общ}} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-.$$

С учетом (1.20) вместо этого уравнения получим

$$\mu_{o \text{ общ}} + RT \ln a_{\text{общ}} = \nu_+ (\mu_{o+} + RT \ln a_+) + \nu_- (\mu_{o-} + RT \ln a_-) = (\nu_+ \mu_{o+} + \nu_- \mu_{o-}) + RT (\nu_+ \ln a_+ + \nu_- \ln a_-).$$

Это уравнение применимо для любых растворов, в том числе и стандартных, когда $a_{\text{общ}} = a_+ = a_- = 1$. Тогда

$$\mu_{o \text{ общ}} = \nu_+ \mu_{o+} + \nu_- \mu_{o-},$$

и, следовательно,

$$\ln a_{\text{общ}} = \nu_+ \ln a_+ + \nu_- \ln a_- = \ln a_{a+}^{\nu_+} \cdot \ln a_{a-}^{\nu_-} = \ln a_{a+}^{\nu_+} \cdot a_{a-}^{\nu_-} \quad \text{или} \quad a_{\text{общ}} = a_{a+}^{\nu_+} \cdot a_{a-}^{\nu_-}. \quad (9.8)$$

Из (9.8) следует, что активность электролита в растворе определяется не суммой, а произведением активностей ионов с учетом стехиометрических коэффициентов. Формула (9.8) получена для сильных электролитов, диссоциирующих практически нацело. Для слабых электролитов при выводе подобной формулы необходимо учитывать степень диссоциации α .

Активность отдельного иона не поддается экспериментальному определению. Поэтому ввели понятие о средней ионной активности

$$a_{\pm} = (a_{\text{общ}})^{1/\nu} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \quad (9.9)$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Аналогичным образом можно показать, что средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ также связан с коэффициентами активности отдельных ионов:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}. \quad (9.10)$$

В формуле (9.10) $\gamma_{\pm}$ характеризует раствор электролита в целом, а γ_+ и γ_- описывают поведение отдельных ионов.

При диссоциации сильного электролита концентрации образующихся ионов равны $m_+ = \nu_+ m$ и $m_- = \nu_- m$, где m — моляльная концентрация электролита. Тогда $\gamma_+ = a_+/m_+ = a_+/\nu_+ m$ и $\gamma_- = a_-/m_- = a_-/\nu_- m$. Подставив эти значения в (1.23), получим

$$\gamma_{\pm} = \frac{(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu}}{m(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}} = \frac{a_{\pm}}{m(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}}.$$

$$\text{Обозначим } m(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} = m_{\pm},$$

и тогда последнее выражение преобразуется

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}. \quad (9.11)$$

В формуле (9.11) множитель $(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}$ включает только стехиометрические коэффициенты и поэтому зависит лишь от природы электролита. Эта формула также получена для сильного электролита ($\alpha \approx 1$).

Эксперимент показал, что среднеионный коэффициент активности зависит от концентрации электролита (рис. 9.1). Бренстэд выявил, что для одно- и двухвалентных электролитов (дают одно- и двухвалентные ионы) при малых концентрациях эта зависимость следующая: $\lg \gamma_{\pm} = -h\sqrt{m}$, где h — коэффициент пропорциональности.

Экспериментально установлено, что в общем случае коэффициент активности зависит от ионной силы I раствора:

$$I = 0,5 \sum m_i z_i^2. \quad (9.12)$$

В правую часть выражения (9.12) входят концентрации и заряды ионов, значит, ионная сила раствора фактически характеризует влияние окружающих ионов на свойства рассматриваемой частицы (молекулы, иона). Поэтому можно заключить, что влияние ионной силы раствора на $\gamma_{\pm}$ отражает ион-ионные и ион-дипольные взаимодействия в растворе электролита. Чем выше ионная сила раствора, тем значительнее эти взаимодействия.

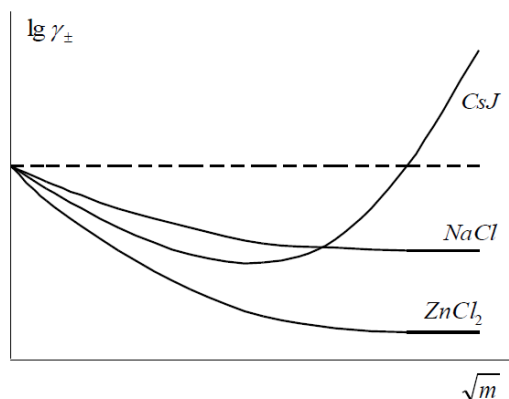


Рис. 9.1

Зависимость логарифма среднеионного коэффициента активности от концентрации электролита

Ионная сила оказывает влияние также на растворимость малорастворимых солей и значения произведения растворимости.

9.4.4. Теория Дебая — Гюккеля

Коэффициент активности выступает брутто-характеристикой влияния различных факторов на термодинамические свойства компонентов раствора электролита. Он по своей сути есть количественный показатель, характеризующий, насколько состояние реального раствора электролита отличается от идеального состояния, когда различные виды взаимодействия сведены к минимуму.

С развитием теории электролитов предпринимались неоднократные попытки дать теоретическое обоснование влияния различных факторов на величину коэффициента активности. В этом плане наиболее полно и адекватно описывает экспериментальные результаты теория, разработанная в 1923 году П. Дебаем и Э. Гюккелем.

В основе этой теории лежит *физическая модель*, согласно которой *центральный ион окружен сферической ионной атмосферой из противоположно заряженных ионов*. Центральный ион создает электрическое поле, в котором удерживаются противоположно заряженные ионы. Выбор центрального иона является условным, т. е. любой ион можно рассматривать в качестве центрального и в то же время входящего в ионные атмосферы других ионов.

Тепловое движение ионов в ионной атмосфере приводит к тому, что дискретные заряды этих ионов как бы размазываются, и поэтому ее рассматривают как облако делокализованного заряда. Плотность ρ ионной атмосферы уменьшается по мере удаления от центрального иона. Общий заряд ионной атмосферы вследствие электронейтральности раствора принимается равным заряду центрального иона $z_i e_0$ и противоположным по знаку. Ионная атмосфера имеет потенциал ψ_a на расстоянии r от центрального иона.

Наличие ионной атмосферы — основная причина отличия термодинамических свойств (химических потенциалов) электролита ($\mu_{эл}$) от свойств идеаль-

ных растворов неэлектролитов ($\mu_{ид}$). Между центральным ионом и ионной атмосферой возникает *дополнительная энергия взаимодействия* g^* за счет ион-ионного притяжения, которой нет в растворах неэлектролитов:

$$g^* = \mu_{эл} - \mu_{ид} = RT \ln \gamma_i. \quad (9.13)$$

С другой стороны, величина g^* зависит от значения потенциала ψ_a и поэтому

$$\ln \gamma_i = \frac{N_A z_i e_0}{2RT} \cdot \Psi_a = \frac{z_i e_0}{2kT} \cdot \Psi_a, \quad (9.14)$$

где $k = R/N_A$ — постоянная Больцмана; R — универсальная газовая постоянная; N_A — число Авогадро.

Формула (9.14) показывает, что *коэффициент активности ионов в растворе электролита определяется величиной потенциала ионной атмосферы*. При $\psi_a = 0$ коэффициент активности $\gamma_i = 1$, если $\psi_a \neq 0$, то $\gamma_i \neq 1$. Значит, *наличие ионной атмосферы является главной причиной различий в свойствах растворов электролита и неэлектролита*.

На основе теоретического расчета потенциала ионной атмосферы Дебай и Гюккель получили уравнение для расчета коэффициента активности отдельного иона в растворе электролита:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 h I^{1/2} \quad (\text{л/моль})^{1/2} \text{K}^{3/2}, \quad (9.15)$$

где $h = 1,825 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2}$; ϵ — диэлектрическая проницаемость раствора электролита; I — ионная сила раствора.

Уравнение (9.15) позволяет рассчитать коэффициент активности отдельного иона в предельно разбавленных растворах, поскольку при выводе формулы были сделаны соответствующие допущения именно для таких растворов.

На основе уравнения (9.15) было получено уравнение для расчета средне-ионного коэффициента активности

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| h I^{1/2}. \quad (9.16)$$

Уравнение (9.16) получило название предельного закона Дебая — Гюккеля; оно называется также уравнением первого приближения. Это уравнение применимо для *предельно разбавленных растворов*: концентрация электролита в водных растворах не должна превышать 0,01 м; в метанольных растворах — $1,5 \cdot 10^{-3}$ м; в этанольных растворах — $1 \cdot 10^{-4}$ м.

Для более концентрированных растворов нарушается линейная зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от корня квадратного ионной силы вопреки уравнению (9.16). Это вызвано следующими причинами.

1. В основе теории лежит физическая модель, рассматривающая ионную атмосферу как тонкую непрерывную заряженную сферу, и поэтому ее потенциал описывали уравнением Пуассона. Такое допущение возможно, если пренебречь собственным объемом ионов по сравнению с размером ионной атмосферы, что справедливо в сильно разбавленных растворах. При выводе формулы (9.15) также были сделаны допущения, справедливые лишь для разбавленных растворов.

2. Теория Дебая — Гюккеля в первом приближении учитывает только кулоновское ион-ионное взаимодействие и игнорирует другие виды взаимодействий (например, ион-дипольное), а также не рассматривает возможность образования ассоциатов, комплексов и т. д.

3. В теории Дебая — Гюккеля не учитывается влияние концентрации электролита на диэлектрическую проницаемость раствора. Значение ϵ в растворе уменьшается, так как диполи растворителя ориентируются по полю, создаваемому ионами (эффект диэлектрического насыщения). В разбавленных растворах этот эффект мал и им можно пренебречь, так как доля молекул, испытывающих влияние ионов, мала.

Во втором приближении П. Дебай и Э. Гюккель учли собственные размеры ионов и получили следующее уравнение для среднего коэффициента активности:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| h I^{1/2} / (1 + \kappa a) = -|z_+ z_-| h I^{1/2} / (1 + a B I^{1/2}), \quad (9.17)$$

$$\text{где } B = \frac{e_0 (2N_A \cdot 10^3)^{1/2}}{(\epsilon \epsilon_0 kT)^{1/2}} = \frac{5,03 \cdot 10^{11}}{(\epsilon T)^{1/2}} \text{ м}^{-1} (\text{л/моль})^{1/2} \text{ К}^{1/2}.$$

Величина a в этом уравнении по своему физическому смыслу соответствует наименьшему расстоянию, до которого могут сблизиться электрические центры двух ионов (средний ионный диаметр электролита). Зависит не только от природы электролита, но и от природы других присутствующих ионов. Учитывает также и силы отталкивания кулоновского происхождения. Находится экспериментально в виде тангенса угла наклона графической зависимости $(-|z_+ z_-| h I^{1/2} / B \lg \gamma_{\pm})$ от $I^{1/2}$ согласно (9.17).

Таким образом, уравнение (9.17) является полуэмпирическим и позволяет увеличить диапазон концентраций растворов электролитов, в котором с точностью 1–2% совпадают экспериментальные и расчетные значения $\gamma_{\pm}$ (например, для водного раствора NaCl до $m = 0,1$).

Однако и уравнение (9.17) не в состоянии описать весь диапазон изменения возможных концентраций электролитов. Согласно (9.17), при больших значениях ионной силы растворов зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ стремится к пределу $-|z_+ z_-| h / a B$. Эксперимент показывает, что при высоких концентрациях электролита значения $\gamma_{\pm}$ начинают возрастать. Например, в водном растворе HClO_4 при $m = 16$ коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 500$. Это связано с тем, что в концентрированных растворах основная часть молекул воды связана ионами, и поэтому добавление новых порций электролита должно сопровождаться разрушением сольватных оболочек и преодолением сил ион-ионного взаимодействия. Это эквивалентно преобладанию эффекта взаимного отталкивания ионов над их взаимным притяжением; при этом $\gamma_{\pm} > 1$. Этот эффект учитывается в уравнении Дебая — Гюккеля третьего приближения

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| h I^{1/2} / (1 + a B I^{1/2}) + C I. \quad (9.18)$$

Слагаемое CI находится эмпирически. Коэффициент C учитывает поляризацию ионов и влияние заряда иона на диэлектрическую проницаемость среды. Эмпирическое определение коэффициентов a и C позволяет описать экспериментальные данные по коэффициентам активности до концентрации m порядка $1 \div 2$.

Теория Дебая — Гюккеля получила свое развитие в многочисленных работах других ученых. В настоящее время предложены и другие уравнения (приведены в учебниках по электрохимии), описывающие экспериментальные зависимости коэффициентов активности от концентрации электролитов.

9.5. Неравновесные процессы в растворах электролитов

Раствор электролита находится в равновесном состоянии во времени в том случае, если во всех точках объема раствора интенсивные и экстенсивные параметры будут постоянны. Общим условием равновесия в растворе электролитов является отсутствие градиента термодинамического параметра в любой точке раствора. Например, при $T = \text{const}$ градиент температуры $\text{grad}T = \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z} = 0$.

При наличии градиента какого-либо параметра нарушается равновесие в растворе электролита. В электрохимических системах такое явление наблюдается при протекании электрохимической реакции (химические потенциалы ионов в приэлектродном слое и в объеме разные из-за различий их концентраций) или каком-либо внешнем воздействии, например при наложении электрического поля.

При неравновесных явлениях наблюдается преобладающий перенос вещества в определенном направлении (при равновесии за счет хаотического движения частиц устанавливается равномерное распределение по всему объему). Поток вещества J количественно определяется как число молей вещества, проходящих через единицу поверхности за единицу времени. Обычно рассматривают три вида потока вещества: диффузию, миграцию и конвекцию.

Диффузия — это распространение (растекание) вещества, обусловленное неравенством значений химического потенциала компонентов раствора (а также и концентраций) внутри системы или между системой и окружающей средой.

Миграция — это перенос заряженных частиц в растворе электролита под действием электрического поля.

Перенос вещества под действием других физических внешних сил обычно называют конвекцией. Напрмер, при неравномерном разогреве раствора ионы перемещаются вместе с потоком растворителя.

9.5.1. Электропроводность раствора электролита

Способность раствора электролита пропускать через себя электрический ток называется электропроводностью. Электропроводность раствора электролита обеспечивается за счет потоков миграции ионов, присутствующих в данном растворе. При экспериментальном определении электропроводности компенсационным методом используют переменный ток, чтобы при движении

ионов не возникал градиент химического потенциала. При наложении на раствор переменной разности потенциалов ионы колеблются около некоторого среднего положения и $\text{grad } \mu = 0$.

Как и для обычных металлических проводников, сопротивление раствора электролита, заключенного между двумя плоскопараллельными электродами площадью S и находящихся на расстоянии l , рассчитывается по формуле

$$R = \rho l/S, \quad (9.19)$$

где ρ — удельное сопротивление раствора электролита.

Величина $1/\rho$ называется удельной электропроводностью.

Удельная электропроводность раствора характеризует электропроводность раствора, заключенного между двумя плоскопараллельными электродами площадью по 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Из (9.19) следует, что

$$\kappa = l/(SR), \quad (9.20)$$

и поэтому размерность удельной электропроводности $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См}/\text{м}$ (См — сименс).

Электропроводность прямо пропорциональна количеству прошедшего через раствор электролита электричества. Поэтому электропроводность зависит от подвижности ионов в растворе электролита. С повышением температуры возрастает подвижность ионов. Поэтому с ростом температуры за единицу времени через единицу поверхности проходит большее количество ионов, и, как следствие, увеличивается электропроводность.

Удельная электропроводность зависит от концентрации электролита в растворе, как показано на рисунке 9.2. С ростом концентрации вначале κ растет, а затем наблюдается максимум на этой зависимости.

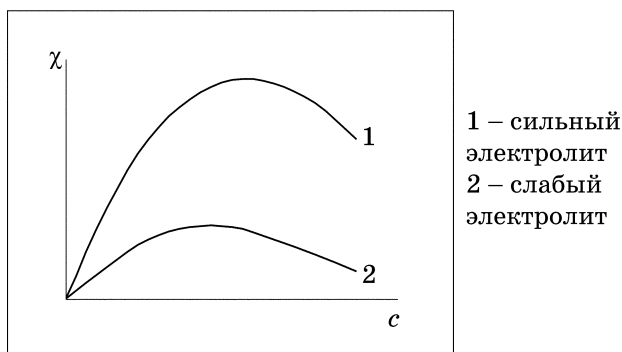


Рис. 9.2

Зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита

Рост значения κ при повышении концентрации электролита связан с увеличением числа ионов — переносчиков электричества. Падение κ при больших концентрациях указывает на то, что в растворе возникают силы, тормозящие движение ионов. Это прежде всего связано с сильным ион-ионным взаимодействием вследствие увеличения числа ионов.

Чтобы выделить эффекты ион-ионного взаимодействия, удельную электропроводность делят на произведение $z_i v_i C$:

$$\Lambda = \kappa / z_+ v_+ C = \kappa / z_- v_- C. \quad (9.21)$$

Величина Λ называется эквивалентной электропроводностью.

Эквивалентная электропроводность — это электропроводность объема электролита, содержащего 1 г-экв растворенного вещества и находящегося между двумя плоскопараллельными электродами на расстоянии 1 м. Размерность Λ равна $\text{м}^2/\text{Ом}\cdot\text{г-экв} = \text{м}^2\cdot\text{См}/\text{г-экв}$. Площадь электродов определяется концентрацией электролита: чем ниже концентрация, тем больший объем раствора потребуется поместить между электродами, чтобы в нем был 1 г-экв вещества. Значит, при низких концентрациях раствора электролита площадь электрода будет относительно большой.

В теории растворов электролитов используют также молярную электропроводность λ , которая характеризует *электропроводность раствора электролита, содержащего 1 моль растворенного вещества и помещенного между двумя плоскими электродами на расстоянии 1 м друг от друга*:

$$\lambda = \kappa / C. \quad (9.22)$$

Размерность λ равна $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{Моль}^{-1}$.

В формулах (9.21) и (9.22) концентрация должна быть отнесена к объему в м^3 (система СИ). Если концентрация C выражается в моль/л или г-экв/л, то эти формулы преобразуются к виду

$$\lambda = v_i z_i \Lambda = \kappa 1000 / C. \quad (9.23)$$

Молярная электропроводность отдельных ионов определяется их абсолютной подвижностью U_i ($\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{В}^{-1}$):

$$\lambda_+ = U_+ F \quad \lambda_- = U_- F, \quad (9.24)$$

где $F = 96485$ кулон — число Фарадея.

Согласно формуле (9.22), молярная электропроводность должна сохранять постоянное значение при варьировании концентрации. Однако эксперимент показал, что значение λ падает с ростом концентрации электролита (рис. 9.3). Падение λ обусловлено двумя причинами: 1) снижением числа заряженных частиц за счет ассоциации и уменьшением степени диссоциации слабого электролита при возрастании концентрации как сильного электролита (кривая 1), так и слабого электролита (кривая 2); 2) наличием электрофоретического и релаксационного эффектов торможения в растворе электролита при наложении внешнего электрического поля (более подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже).

Кольрауш показал, что экспериментальная зависимость λ от C для сильных электролитов линейна в координатах уравнения

$$\lambda = \lambda^\circ - aC^{1/2}, \quad (9.25)$$

где λ° — предельная электропроводность (для бесконечно разбавленного раствора); a — коэффициент пропорциональности (вычисляется из экспериментальных данных).

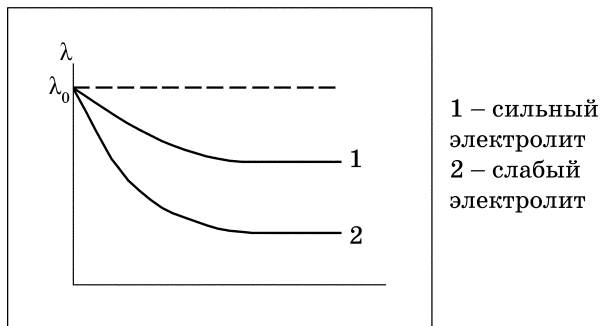


Рис. 9.3

Зависимость молярной электропроводности от концентрации электролита

Для нахождения уравнения, описывающего зависимость λ от C для слабого электролита, воспользуемся законом разведения Оствальда $K = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$. В разбавленных растворах с определенной погрешностью можно принять, что отличие λ от λ° связано с частичной диссоциацией электролита. При бесконечном разбавлении раствора степень диссоциации $\alpha \rightarrow 1$, и поэтому наблюдается максимально возможное значение электропроводности λ° , так как в этих условиях практически все молекулы распадаются на ионы. С повышением концентрации электролита снижается доля молекул, распадающихся на ионы, и поэтому уменьшается число переносчиков электричества. Из этого допущения следует, что

$$\alpha = \lambda / \lambda^\circ. \quad (9.26)$$

Тогда, подставив значение α из (9.26) в закон разведения Оствальда, после некоторых математических преобразований получим

$$1/\lambda = 1/\lambda^\circ + \lambda C / \lambda^{\circ 2} K. \quad (9.27)$$

Полученное соотношение называется уравнением Крауса — Брея.

Экспериментальная зависимость λ от C для слабых электролитов линейна в координатах уравнения (9.27). Отсечение графической зависимости $1/\lambda$ от λC дает значение $1/\lambda^\circ$, а тангенс угла наклона этой зависимости позволяет найти константу диссоциации слабого электролита: $\operatorname{tg} \alpha = 1/(\lambda^{\circ 2} K)$.

Для очень слабых электролитов α очень мала, и поэтому можно принять $1 - \alpha \approx 1$. Тогда закон разведения Оствальда с учетом этого допущения и (9.26) будет выглядеть следующим образом:

$$K = \alpha^2 C / (1 - \alpha) \approx \alpha^2 C = (\lambda / \lambda^\circ)^2 C. \quad (9.28)$$

Из (9.28) вытекает зависимость молярной электропроводности от концентрации для *очень слабого электролита*:

$$\lambda = \lambda^\circ K^{1/2} / C^{1/2} \quad (9.29)$$

или

$$\lg \lambda = \lg \lambda^\circ + \frac{1}{2} \lg K - \frac{1}{2} \lg C. \quad (9.30)$$

Уравнения (9.25), (9.27) и (9.30) позволяют отнести электролит к сильным или слабым, опираясь на зависимость λ от C . Для сильных электролитов экспериментальные данные по определению λ при различных концентрациях электролита представляют линейную зависимость в координатах $\lambda - C^{1/2}$ (9.25), а для слабых электролитов линейными будут зависимости

$$1/\lambda - \lambda C \quad (9.31)$$

и

$$\lg \lambda - \lg C. \quad (9.32)$$

При бесконечном разбавлении раствора электролита величина предельной электропроводности раствора равна сумме предельных электропроводностей ионов

$$\Lambda^\circ = \Lambda_+^\circ + \Lambda_-^\circ \quad (9.33)$$

$$\lambda^\circ = \nu_+ \lambda_+^\circ + \nu_- \lambda_-^\circ. \quad (9.34)$$

Уравнения (9.33) и (9.34) известны как закон Кольрауша, или *закон независимого движения ионов*. В разбавленных растворах ион-ионное взаимодействие минимально, и поэтому практически отсутствует взаимное влияние ионов при их движении в противоположных направлениях.

9.5.2. Числа переноса ионов

При прохождении электрического тока через раствор электролита общее количество перенесенного электричества есть сумма количеств электричества q_i , переносимых отдельно катионами и анионами при их движении в противоположных направлениях. Доля количества электричества, перенесенного ионами данного вида i , называется *электрическим числом переноса этого иона*. Например, в растворе NaCl числа переноса катионов и анионов находятся по формуле

$$t_i = q_i / \sum q_i. \quad (9.35)$$

Значение t_i меняется от 0 до 1.

Экспериментально электрическое число переноса можно определить лишь в растворах сильных электролитов, которые, во-первых, диссоциируют практически нацело и, во-вторых, образуют минимально возможное число разновидностей ионов (например, в растворе NaCl имеются два сорта ионов). В общем случае катионы и анионы могут находиться в разной форме. Так, в водном растворе CdCl_2 катион кадмия (ионный компонент) может существовать в виде частиц: Cd^{2+} , CdCl^+ , CdCl_2 , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} . Все положительные частицы при электролизе раствора хлорида кадмия будут двигаться к катоду и переносить

электрический ток. Поэтому экспериментально всегда измеряется *число переноса ионного компонента* t_i (М.Спиро, 1956), т. е. *число грамм-эквивалентов этого компонента, перенесенного в направлении катода (или анода) при прохождении через раствор одного фарадея (96485 кулон) электричества*.

Ограничимся в дальнейшем рассмотрением бинарных электролитов, для которых электрическое число переноса совпадает с экспериментально определяемым числом переноса ионного компонента. Поскольку количество электричества q_i прямо пропорционально подвижности ионов U_i , электропроводности Λ_i или λ_i , силе тока I_i , числа переноса ионов можно найти следующим образом:

$$t_i = U_i / \sum U_i = \lambda_i / \sum \lambda_i = I_i / \sum I_i \quad (9.36)$$

или

$$\begin{aligned} t_+ &= U_+ / (U_+ + U_-) = \lambda_+ / (\lambda_+ + \lambda_-) = I_+ / (I_+ + I_-); \\ t_- &= U_- / (U_+ + U_-) = \lambda_- / (\lambda_+ + \lambda_-) = I_- / (I_+ + I_-). \end{aligned}$$

Для бинарного электролита $\sum t_i = 1$, т. е. $t_+ + t_- = 1$.

9.5.3. Влияние различных факторов на электропроводность и числа переноса

В растворе электролита каждый сольватированный ион окружен сольватированными противоионами. Поэтому при наложении на раствор электролита электрического поля движущиеся в противоположных направлениях ионы оказывают электростатическое влияние друг на друга. В этих неравновесных условиях *существование ионной атмосферы* вокруг любого иона вызывает два эффекта — *электрофоретический и релаксационный*, тормозящих движение центрального иона.

Электрофоретический эффект связан с тем, что ион движется не в электронейтральной среде, а в потоке движущихся ему навстречу противоионов. Если бы не было ионной атмосферы, движение иона происходило бы с максимально возможной подвижностью в заданных условиях (температура, вязкость раствора и т. п.). Тормозящее действие ионной атмосферы можно учесть, если из предельной подвижности иона вычесть подвижность ионной атмосферы, что эквивалентно снижению предельной электропроводности λ° на некоторую величину λ_s .

Релаксационный эффект торможения обусловлен конечным временем разрушения (релаксации) ионной атмосферы. В неравновесных условиях (при наложении электрического поля) в течение некоторого времени центральный ион оказывается смещенным относительно центра ионной атмосферы, оставаясь внутри нее. Поэтому ионная атмосфера стремится вернуть центральный ион в исходное положение (в центр) и таким образом тормозит переход иона из данной ионной атмосферы в соседнюю. Такое тормозящее действие ионной атмосферы также снижает предельную электропроводность на величину λ_p . Суммарное влияние этих эффектов торможения на электропроводность можно записать так:

$$\lambda = \lambda^\circ - \lambda_s - \lambda_p. \quad (9.37)$$

Величины λ_z и λ_p возрастают с повышением концентрации электролита.

Л. Онзагер, опираясь на теорию Дебая — Гюккеля, рассчитал λ_z и λ_p и получил в случае 1,1-валентного сильного электролита

$$\lambda = \lambda^\circ - [A + B \lambda^\circ] C^{1/2}, \quad (9.38)$$

где $A = 8,248 \cdot 10^{-4} / (\epsilon T)^{1/2}$ η характеризует электрофоретический эффект (η — вязкость среды); $B = 8,204 \cdot 10^5 / (\epsilon T)^{3/2}$ отражает релаксационный эффект.

Параметры A и B являются фактически функцией физических свойств растворителя: ϵ , T , η . Размерности: A — $[\text{См}^2 \cdot \text{моль}^{-3/2}]$, B — $[\text{концентрация}]^{-1/2}$.

Соотношение (9.38) называют уравнением Онзагера, иногда уравнением Дебая — Гюккеля — Онзагера.

Уравнение Онзагера (9.38) выведено на основе тех же положений и физической модели, что и уравнение Дебая — Гюккеля первого приближения. Поэтому оно имеет все достоинства и недостатки, присущие уравнению Дебая — Гюккеля. Например, оно применимо для сильно разбавленных растворов (до 0,001 m) сильных электролитов.

Сравнение уравнений (9.25) и (9.38) показывает, что коэффициент пропорциональности в эмпирическом уравнении Кольрауша $a = A + B \lambda^\circ$ также служит количественной характеристикой электрофоретического и релаксационного эффектов торможения. Следовательно, эти эффекты торможения служат одной из причин понижения λ при увеличении концентрации сильного электролита.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие термодинамические системы называются электрохимическими?
2. Сопоставьте общие признаки и различия электролизера и гальванического элемента.
3. Основные термодинамические свойства растворов электролитов.
4. Основные положения классической теории и современной концепции электролитической диссоциации в растворах сильных и слабых электролитов.
5. Какова роль ион-ионного и ион-дипольного взаимодействия в процессе электролитической диссоциации?
6. В каких случаях происходит ассоциация ионов в растворах электролитов?
7. Сформулируйте общие признаки и различия уравнений Дебая — Гюккеля первого, второго и третьего приближений.
8. Основные причины, вызывающие неравновесные явления в растворах электролитов.
9. Чем отличаются удельная, эквивалентная и молярная электропроводности?
10. Почему и каким образом с ростом концентрации электролита изменяется электропроводность раствора?
11. Как используются данные по электропроводности для отличия сильных электролитов от слабых?

12. Какие экспериментальные данные подтверждают электрофоретический и релаксационный эффекты торможения в растворах сильных и слабых электролитов?

13. Числа переноса в растворах электролитов.

Изучив данную главу, студент **должен знать**:

- основные понятия и определения;
- методы описания свойств растворов электролитов;
- условия равновесия и неравновесных явлений в растворах электролитов;
- равновесные и неравновесные процессы в растворах электролитов.

Студент **должен уметь**:

- применять теоретические положения для описания равновесных и неравновесных свойств растворов электролитов;
- использовать уравнения Дебая — Гюккеля для расчета среднеионного коэффициента активности раствора электролита;
- вычислять общую и среднеионную активности раствора электролита, активности отдельных ионов;
- использовать экспериментальные данные по электропроводности для выявления сильных и слабых электролитов;
- пользоваться справочной литературой.

ГЛАВА 10

ЭЛЕКТРОДЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

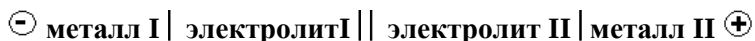
10.1. Электрохимическая система

Электрохимической системой называют последовательность проводников первого и второго рода, соединенных определенным образом.

К проводникам первого рода относятся металлы, полупроводники, стержень из углерода и т. п., в которых переносчиками электричества выступают электроны. В проводниках второго рода электричество переносится ионами. Проводниками второго рода являются растворы электролитов, расплавы солей или оксидов, растворы полиэлектролитов.

Наибольшее распространение среди электрохимических систем получили электролизер и гальванический элемент. Электролизер представляет собой систему, в которой два электрода (проводники первого рода) опущены в раствор электролита (ионная среда). К электродам подводится постоянный ток (электрическая энергия), который вызывает протекание окислительно-восстановительных процессов на границе «электрод — электролит», т. е. электрическая энергия превращается в химическую. *Процессы окисления в электрохимии принято называть анодными, и поэтому анодом называют электрод, на котором идут процессы окисления. Процессы восстановления в электрохимии принято называть катодными, а катодом называют электрод, на котором идут процессы восстановления.* Например, если в водный раствор хлорида натрия опустить два углеродных стержня и подать на них постоянный электрический ток, то на катоде будет образовываться молекулярный водород за счет восстановления протонов, а на аноде будет выделяться молекулярный хлор в результате окисления хлорид-ионов. В растворе накопится гидроксид натрия.

Гальванический элемент состоит из двух электродов, опущенных в соответствующие ионные среды. Схематически такой элемент можно представить, например, следующим образом:



В этой схеме одна вертикальная черта означает границу раздела фаз металл — раствор, а две черты — границу раздела двух растворов электролитов, соединенных между собой так называемым электролитическим мостиком (U-образная трубка, заполненная агар-агаром и пропитанная KCl). Если электроды соединить между собой металлическим проводом, то на левом электроде (аноде) будет происходить окисление металла, и при этом катионы металла переходят в раствор, а электроны остаются на металлической пластинке анода. Вследствие этого анод заряжается отрицательно. На катоде (правом электроде), наоборот, будет происходить восстановление катионов электролита. Часть электронов, которые образовались за счет гетерогенной окислительно-восстановительной реакции, с поверхности катода расходуются на восстановление катионов, и поэтому он менее отрицателен (более положителен) по сравнению с анодом. При этом на

электродах возникают разные электрические потенциалы, т. е. возникает разность потенциалов, которая называется *электродвижущей силой* (ЭДС) гальванического элемента.

В случае гальванического элемента (как и электролизера) принято называть левый электрод анодом, так как протекает реакция окисления, а правый — катодом вследствие протекания реакции восстановления. Поэтому в гальваническом элементе левый электрод более отрицателен по сравнению с правым, а величина ЭДС всегда должна быть положительной. Как уже было показано, в гальваническом элементе и электролизере на электродах, имеющих одинаковый заряд, протекают разные процессы.

10.2. Гальванический элемент

Гальванический элемент состоит обычно из двух полуэлементов, каждый из которых представляет собой электрод, опущенный в ионную среду. Согласно Международной конвенции о системе знаков (Стокгольм, 1953) в схеме гальванического элемента



слева записывается электрод, на котором происходит окисление, а на правом электроде должна протекать реакция восстановления. В этой схеме одна вертикальная черта обозначает границу раздела твердой и жидкой фаз, т. е. электрод — электролит. Две вертикальные черты обозначают границу раздела двух жидких фаз, между которыми не возникает диффузионный потенциал $\Delta\varphi_{\text{диф}}$. Если катионы и анионы, переходящие из одного электролита в другой, имеют разные подвижности, то на границе раздела фаз возникает диффузионный потенциал $\Delta\varphi_{\text{диф}}$. В этом случае границу раздела двух жидких фаз разделяют на схеме пунктирной вертикальной чертой. При этом левый электрод (анод) будет иметь более отрицательный электродный потенциал φ_a по сравнению с электродным потенциалом правого электрода (катод) φ_k . При работе гальванического элемента, таким образом, возникает разность потенциалов, названная электродвижущей силой (ЭДС) элемента:

$$E = \varphi_k - \varphi_a. \quad (10.1)$$

Таким образом, при работе гальванического элемента химическая энергия протекающих окислительно-восстановительных реакций на границе электрод — электролит превращается в электрическую.

ЭДС возникает при самопроизвольном протекании электродных реакций за счет убыли энергии Гиббса ΔG . При этом совершается полезная работа (электрическая), которая в условиях равновесия электрохимических реакций максимальна, положительна и равна

$$W = zFE. \quad (10.2)$$

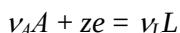
Если гальванический элемент работает при постоянстве температуры и давления, то

$$\Delta G = -W = -zFE, \quad (10.3)$$

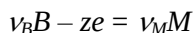
где z — число электронов, участвующих в электрохимических реакциях окисления и восстановления; $F = 96485$ Кл/г-экв (кулон/г-экв) — число Фарадея.

10.3. Термодинамика электрохимических реакций в гальваническом элементе

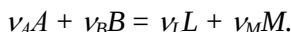
Пусть на правом электроде протекает равновесная реакция



и возникает электрический потенциал φ_K , а на левом электроде протекание равновесной реакции



вызовет возникновение потенциала φ_A . Тогда суммарная электрохимическая реакция будет выглядеть следующим образом:



Применим изотерму Вант-Гоффа для расчета изменения энергии Гиббса в этих реакциях:

$$\Delta G_1 = -RTK_1 + RT \ln \frac{a_L^{\nu_L}}{a_A^{\nu_A}}; \quad (10.4)$$

$$\Delta G_2 = -RT \ln K_2 + RT \ln \frac{a_M^{\nu_M}}{a_B^{\nu_B}}; \quad (10.5)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}. \quad (10.6)$$

Из сопоставления уравнений (10.4)–(10.6) следует

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2, \quad (10.7)$$

а константа равновесия суммарной реакции $K_a = K_1 K_2$. Соотношение (10.7) показывает, что суммарное изменение энергии Гиббса в гальваническом элементе складывается из изменений энергии Гиббса на отдельных электродах.

На катоде совершается работа $zF\varphi_K$; работа анода равна $-zF\varphi_A$. Их сумма определяет полезную (электрическую) работу гальванического элемента

$$W = zF\varphi_K - zF\varphi_A = zF(\varphi_K - \varphi_A) = zFE. \quad (10.8)$$

С учетом (10.3) и (10.6) уравнение (10.8) преобразуется к виду

$$E = \varphi_{\kappa} - \varphi_a = -\frac{\Delta G}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_L^{vL} a_M^{vM}}{a_A^{vA} a_B^{vB}}. \quad (10.9)$$

Полученное уравнение показывает, что *электродвижущая сила гальванического элемента возникает в результате электрохимической реакции*, а величина E зависит от константы равновесия и начальных активностей исходных и конечных продуктов токообразующей реакции. Для разных гальванических элементов токообразующие реакции отличаются (т. е. разные K_a), и поэтому каждый элемент имеет свое значение ЭДС.

В стандартных условиях при $a_A = a_B = a_L = a_M = 1$ получаем стандартную электродвижущую силу гальванического элемента

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a, \quad (10.10)$$

которая связана с константой равновесия суммарной электрохимической реакции и температурой.

Введем обозначение $2,303 RT/F = b$ и перейдем к десятичным логарифмам. Тогда (10.9) примет вид

$$E = E^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{a_A^{vA} a_M^{vM}}{a_L^{vL} a_B^{vB}}. \quad (10.11)$$

Это соотношение известно как уравнение Нернста.

Исходя из уравнений (10.3)–(10.11), можно вывести уравнения для расчета электродных потенциалов

$$\varphi_{\kappa} = \varphi_{\kappa}^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{a_A^{vA}}{a_L^{vL}}; \quad (10.12)$$

$$\varphi_a = \varphi_a^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{a_M^{vM}}{a_B^{vB}}, \quad (10.13)$$

а также стандартной ЭДС

$$E^{\circ} = \varphi_{\kappa}^0 - \varphi_a^0. \quad (10.14)$$

Соотношения (10.1) и (10.14) указывают, что для нахождения E и E° необходимо знать электрические потенциалы правого и левого электродов. Величины φ_{κ} и φ_a не поддаются экспериментальному определению; из эксперимента можно найти лишь их разность. В связи с этим для определения ЭДС и электродных потенциалов применяют относительную шкалу. Нернст предложил использовать в качестве точки отсчета *стандартный потенциал водородного электрода* и считать его *равным нулю при любой температуре* (при этом давление водорода равно 1 атм, а активность протонов равна единице). Эта шкала получила наибольшее

распространение. По Нернсту, *стандартный потенциал любого электрода равен электродвижущей силе гальванического элемента, в котором слева расположен стандартный водородный электрод, а справа — измеряемый:*

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0 = \varphi_{\text{к}}^0 - 0 = \varphi_{\text{к}}^0. \quad (10.15)$$

Согласно (10.15), на измеряемом электроде всегда должна протекать реакция восстановления. Вследствие этого потенциал правого электрода может быть и положительным и отрицательным.

Обычно стандартный потенциал электрода определяют экспериментально, измеряя ЭДС гальванического элемента ($P_{\text{H}_2} = 1$ атм; $a_{\text{H}^+} = 1$; $\varphi_{\text{станд}} = 0$):



К настоящему времени измерены и табулированы стандартные потенциалы для большого числа электродов (известно более 650 электродных реакций, комбинируя которые можно составить около 280 тысяч гальванических элементов).

Остальд предложил за основу подобной шкалы потенциал ртутного электрода, находящегося в условиях, при которых его заряд относительно раствора равен нулю. Он предполагал, что при этом не только заряд, но и потенциал ртутного электрода равен нулю. Однако эта шкала практически не используется.

Электрохимическая система (гальванический элемент) является одной из разновидностей термодинамической системы, и поэтому для ее описания можно применить весь математический аппарат химической термодинамики. Согласно (10.3) величина ЭДС связана с убылью энергии Гиббса. Значит любой физический параметр, влияющий на величину ΔG , будет изменять и значение ЭДС гальванического элемента. Например, с изменением температуры меняется и значение ЭДС.

Известно, что

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p. \quad (10.16)$$

С учетом (10.3) это уравнение преобразуется к виду

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \quad (10.17)$$

Изменение энтропии равно

$$\Delta S = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \quad (10.18)$$

Поскольку E характеризует суммарную токообразующую реакцию, то и величины ΔG , ΔH и ΔS описывают не отдельные полуреакции на электродах, а суммарную реакцию.

В уравнениях (10.17) и (10.18) температурный коэффициент ЭДС связан с изменением энтропии ΔS в ходе соответствующей реакции, а величина $zFT(\partial E/\partial T)_p = T\Delta S$ определяет тепловой эффект при обратимом протекании хи-

мической реакции в электрохимической системе. С другой стороны, ΔH характеризует тепловой эффект химической реакции при ее необратимом проведении в условиях постоянного давления.

10.4. Механизм возникновения электродвижущей силы и природа электродных потенциалов

Гальванический элемент, как уже отмечалось, состоит из проводников первого и второго рода, соединенных определенным образом. Места соединения этих проводников по существу являются границей раздела фаз. Контакт двух фаз неизбежно сопровождается обменом между ними энергией и веществом и завершается установлением фазового равновесия. В гальваническом элементе из одной фазы в другую переходят заряженные частицы (электроны, ионы), и поэтому в поверхностных слоях каждой фазы возникают электрические заряды, равные по величине и противоположные по знаку. Вследствие этого, возникает двойной электрический слой (ДЭС), а разность потенциалов между положительным и отрицательным поверхностями вызывает скачок потенциала.

Можно выделить 4 основные причины возникновения скачка потенциала в электрохимических системах:

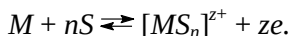
- некомпенсированный переход электронов и заряженных частиц на границе раздела фаз за счет протекания электрохимической реакции на электродах или в результате мембранного равновесия при селективном прохождении ионов через полупроницаемую поверхность (мембрану);
- избирательная адсорбция ионов на поверхности одной из соприкасающихся фаз;
- избирательная адсорбция полярных молекул на поверхности одной из соприкасающихся фаз;
- возникновение дополнительного скачка потенциала при прохождении электрического тока через электрохимическую систему.

Рассмотрим суть указанных причин возникновения скачка потенциала.

1. *Некомпенсированный переход электронов и заряженных частиц через границу раздела фаз.* При контакте двух металлов M_1 и M_2 наблюдается переход электронов из одного металла в другой до тех пор, пока не станут равными электрохимические потенциалы электронов в этих металлах и установится электрохимическое равновесие $e(M_1) \rightleftharpoons e(M_2)$. В результате электронных переходов на границе двух металлов возникает скачок потенциала. Движущей силой электронных переходов является различие в работах выхода электронов из металлов M_1 и M_2 .

Если опустить металлический стержень или пластинку в раствор электролита, содержащий ионы этого металла, также установится электрохимическое равновесие. При этом катионы металла переходят в раствор (металл растворяется) и, наоборот, из раствора катионы осаждаются на металлической поверхности. Условием равновесия является равенство электрохимических потенциа-

лов катионов M^{z+} в растворе и в металле. Рассматриваемое равновесие является фактически результатом равновесной электрохимической реакции



Важно, что образующиеся электроны остаются на поверхности металла, а в растворе будут накапливаться катионы, сольватированные молекулами растворителя S . За счет электростатического притяжения вдоль заряженной отрицательно поверхности металла в растворе будут ориентироваться положительные катионы. Таким образом, на границе металл — раствор электролита возникает *двойной электрический слой*, характеризующийся некоторым скачком потенциала.

В обоих рассмотренных случаях на границе двух разных фаз возникает скачок потенциала, который называется гальвани-потенциалом (включает и химическую, и электрическую работу). Если разность потенциалов возникает в разных точках внутри одной фазы, то такой скачок потенциала называется вольта-потенциалом (учитывает только электрическую работу).

2. *Избирательная адсорбция ионов на поверхности одной из соприкасающихся фаз.* На границе электрод — раствор электролита двойной электрический слой и скачок потенциала может возникнуть также за счет избирательной адсорбции ионов одного знака на поверхности электрода. Например, на незаряженной поверхности ртутного электрода, контактирующего с раствором KI, адсорбируются йодид-ионы, а катионы K^+ выстраиваются вдоль адсорбированных анионов, образуя двойной электрический слой. Подобная адсорбция возможна также на неметаллической поверхности и на коллоидных частицах.

3. *Избирательная адсорбция полярных молекул на поверхности одной из соприкасающихся фаз.* Полярные молекулы представляют собой диполи, в которых за счет смещения электронной плотности вдоль химической связи возникают частичные положительный и отрицательный заряды. Избирательная адсорбция подобных молекул из раствора на твердую поверхность происходит таким образом, что молекулы располагаются перпендикулярно к поверхности. В результате вновь образуется ДЭС и возникает скачок потенциала.

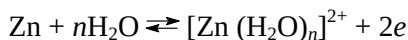
4. *Возникновение дополнительного скачка потенциала при прохождении электрического тока через электрохимическую систему.* В гальваническом элементе и электролизере скачок потенциала на границе электрод — раствор электролита изменяется при прохождении через них электрического тока за счет поляризации электродов. Этот вопрос рассматривается в разделе электрохимии, посвященном кинетике электрохимических процессов.

Выше было сказано, что в гальваническом элементе возникает электродвижущая сила E . Рассмотрим образование ЭДС в элементе Даниэля — Якоби



При отсутствии контакта между Zn и Cu в каждом полуэлементе устанавливается электрохимическое равновесие (выравниваются электрохимические потенциалы катионов в растворах и в металле). Как показал эксперимент, при этом потенциал цинкового электрода оказывается более отрицательным в срав-

нении с потенциалом медного электрода. Это означает, что в результате равновесной реакции



на поверхности цинкового электрода накапливается больше электронов в двойном электрическом слое, нежели количество электронов на поверхности медного электрода за счет реакции



Если замкнуть цинковую и медную пластинки проводником первого рода (например, медной проволокой), то часть электронов с цинкового электрода перейдет на медный. Это приведет к нарушению электрохимического равновесия на обоих электродах: левый электрод (цинк) начнет дополнительно растворяться для восполнения потери электронов, а на правом электроде будет наблюдаться осаждение меди, поскольку появляется дополнительная возможность для Cu^{2+} присоединить электроны, перешедшие с цинкового электрода. В таком неравновесном режиме элемент Даниэля — Якоби будет работать до тех пор, пока полностью не растворится цинковая пластинка.

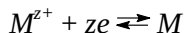
10.5. Электроды и их классификация

Электроды — обязательная составная часть любых полуэлементов. В зависимости от природы возникновения электродного потенциала электроды обычно подразделяют на обычные и ионселективные. В ионселективных электродах скачок потенциала обусловлен мембранным равновесием.

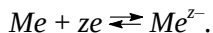
Для обычных электродов характерно протекание электрохимической реакции на границе электрод — электролит. Они различаются природой протекающих реакций, и поэтому их делят на электроды первого и второго рода, а также выделяют газовые, амальгамные и редокси-электроды.

Электроды первого рода — это полуэлементы, в которых металл или неметалл находится в электрохимическом равновесии с собственными ионами в растворе электролита: $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$; $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$; $\text{Se}^{2-} | \text{Se}$.

Электродную реакцию записывают как реакцию восстановления и для металлических



и для неметаллических электродов



При расчете потенциалов электродов по уравнению Нернста активности металла и неметалла считаются постоянными и равными единице и поэтому

$$\varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}} = \varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}}^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_{\text{M}}} = \varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}}^0 + \frac{b}{z} \lg a_{\text{M}^{z+}}; \quad (10.19)$$

$$\varphi_{Me^{z-}|Me} = \varphi_{Me^{z-}|Me}^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{a_{Me}}{a_{Me^{z-}}} = \varphi_{Me^{z-}|Me}^0 - \frac{b}{z} \lg a_{Me^{z-}}. \quad (10.20)$$

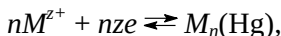
Как следует из (10.19) и (10.20), потенциалопределяющими ионами для металлических электродов выступают катионы, а для неметаллических — анионы. Например, на медном электроде протекает реакция $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$, а потенциал определяется по формуле

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu} = \varphi_{Cu^{2+}|Cu}^0 + \frac{b}{2} \lg a_{Cu^{2+}}.$$

Примером неметаллического электрода первого рода служит селеновый электрод: $Se + 2e \rightleftharpoons Se^{2-}$:

$$\varphi_{Se^{2-}|Se} = \varphi_{Se^{2-}|Se}^0 - \frac{b}{2} \lg a_{Se^{2-}}.$$

В амальгамных электродах $M^{z+} | M$, Hg в качестве инертного растворителя используется ртуть, в которой растворяется, например, металл. Поэтому металл будет представлен амальгамой, а катионы металла будут потенциалопределяющими согласно реакции



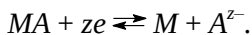
где n — число атомов металла в молекуле амальгамы; обычно $n = 1$, иногда $n = 2$.

Потенциал амальгамного электрода вычисляется по формуле

$$\varphi_{M^{z+}|Mn,Hg} = \varphi_{M^{z+}|Mn,Hg}^0 + \frac{b}{zn} \lg \frac{a_{M^{z+}}^n}{a_{Mn(Hg)}}. \quad (10.21)$$

Активность металла в амальгаме не равна единице и изменяется при варьировании количества растворенного металла.

Электроды второго рода — это полуэлементы, в которых металл покрыт пленкой труднорастворимой соли (или оксидной пленкой), а раствор электролита содержит анионы соли (гидроксил-ионы):

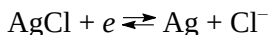


Активности соли и металла принимаются равными единице, и поэтому

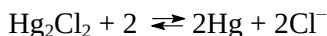
$$\varphi_{A^{z-}|MA,M} = \varphi_{A^{z-}|MA,M}^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{a_{MA}}{a_M \cdot a_{A^{z-}}} = \varphi_{A^{z-}|MA,M}^0 - \frac{b}{z} \lg a_{A^{z-}}. \quad (10.22)$$

Потенциалопределяющими ионами выступают анионы соли.

Широкое распространение получили хлорсеребряный $Cl^- | AgCl, Ag$ и кадмиевый $Cl^- | Hg_2Cl_2, Hg$ электроды:



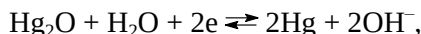
$$\varphi_{Cl^-|Ag_2Cl_2,Ag} = \varphi_{Cl^-|Ag_2Cl_2,Ag}^0 - b \lg a_{Cl^-}. \quad (10.23)$$



$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^0 - b \lg a_{\text{Cl}^-}. \quad (10.24)$$

Эти электроды наиболее устойчивы и характеризуются постоянством электродного потенциала во времени. Поэтому они применяются в качестве электродов сравнения при электрохимических измерениях.

В металлоокисных электродах потенциалопределяющими ионами выступают гидроксильные ионы. Например, на ртутноокисном электроде $\text{OH}^- | \text{Hg}_2\text{O}, \text{Hg}$ протекает реакция



а потенциал электрода определяется по уравнению

$$\varphi_{\text{OH}^-|\text{Hg}_2\text{O}, \text{Hg}} = \varphi_{\text{OH}^-|\text{Hg}_2\text{O}, \text{Hg}}^0 - b \lg a_{\text{OH}^-}. \quad (10.25)$$

В газовых электродах электрохимическая реакция протекает на границе раствора электролита и твердой инертной поверхности (чаще всего платиновой пластинки), на которой адсорбируется реагирующий газ. Рассмотрим водородный электрод $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$.

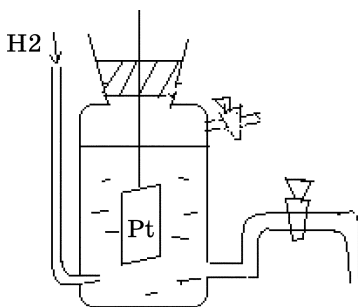
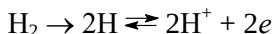


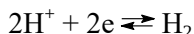
Рис. 10.1

Схема водородного электрода

В стеклянный сосуд, изображенный на рисунке 10.1, заливается раствор кислоты (H_2SO_4), вставляется пластинка платинированной платины, и барботируется молекулярный водород. На платиновой поверхности адсорбируется H_2 , а затем каталитически превращается в атомарный водород, принимающий участие в электрохимической реакции:



Для вычисления потенциала водородного электрода рассматривают следующую токообразующую реакцию:

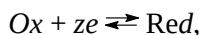


$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}} = \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{f_{\text{H}_2}} = \frac{b}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{f_{\text{H}_2}} \quad (10.26)$$

$(\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = 0 \text{ при всех температурах по шкале Нернста}).$

При малых давлениях летучесть водорода можно заменить на его давление $f_{\text{H}_2} \approx P_{\text{H}_2}$.

Для окислительно-восстановительных или редокси-электродов протекающая реакция в общем виде выглядит так:



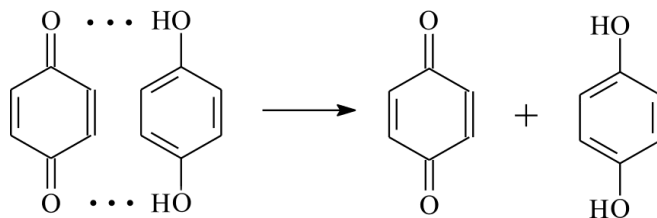
а потенциал определяется величиной стандартного потенциала и активностями окисленной Ox и восстановленной Red форм:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

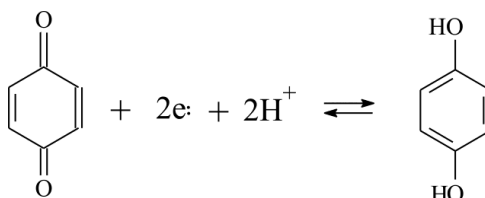
Например, в случае ферри-ферро электрода $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ в раствор, содержащий растворимые соли двухвалентного и трехвалентного железа, опускается платиновая пластинка. При протекании электрохимической реакции $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ в составе гальванического элемента на границе платина — раствор электролитов ионы получают электроны с платиновой пластинки. Если протекает обратная реакция окисления, то электроны переходят на металлическую поверхность. Таким образом, металл принимает участие в протекании электрохимической реакции, но в уравнение для расчета редокси-потенциала не входит:

$$\varphi_{\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + b \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}. \quad (10.27)$$

В электрохимической практике широко используется также хингидронный электрод. В твердом состоянии хингидрон представляет комплекс хинона и гидрохинона в эквимольном соотношении, который при растворении распадается на составляющие



Токообразующая реакция протекает в кислой среде:



Потенциал хингидронного электрода $X, GX, H^+ | Pt$ вычисляется по формуле

$$\varphi_{X,GX,H^+|Pt} = \varphi_{X,GX,H^+|Pt}^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_X}{a_{GX}} + b \lg a_{H^+}. \quad (10.28)$$

10.6. Классификация электрохимических цепей

Гальванические элементы принято называть также электрохимическими цепями. Несмотря на многообразие гальванических элементов, их можно разделить по двум признакам:

- по характеру суммарной токообразующей реакции, лежащей в основе возникновения ЭДС;

- по наличию или отсутствию диффузионного потенциала $\Delta\varphi_{\text{диф}}$ на границе раздела двух растворов электролитов. Диффузионный потенциал возникает в том случае, если катионы и анионы, переходящие из одного раствора в другой, имеют разные подвижности.

По первому признаку электрохимические цепи подразделяют на физические, химические и концентрационные. Согласно второму признаку цепи бывают с переносом (если $\Delta\varphi_{\text{диф}} \neq 0$) и без переноса ($\Delta\varphi_{\text{диф}} = 0$). Например, различают химические цепи с переносом и без переноса.

Физические цепи состоят из двух одинаковых электродов, отличающихся по физическим свойствам, причем один из них должен быть устойчивым, другой — неустойчивым. Источником электрической энергии в физических цепях служит свободная энергия Гиббса перехода электрода из менее устойчивого в более устойчивое состояние.

Рассмотрим гравитационные и аллотропные физические цепи. Примером гравитационной цепи может служить следующий гальванический элемент:



Он составлен из двух стеклянных капилляров, заполненных ртутью на разную высоту и опущенных в раствор растворимой соли ртути. Пусть высота левого столба ртути выше высоты правого, $h_1 > h_2$. В этом случае у левого электрода запас потенциальной энергии будет выше, чем у правого, и поэтому он начнет растворяться $Hg - 2e \rightleftharpoons Hg^{2+}$. На правом электроде, наоборот, начнется восстановление ртути $Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$. Эти две полуреакции будут протекать до тех пор, пока не выровняются уровни ртути в обоих электродах. Возникающая ЭДС равна

$$E = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_k^0 + \frac{b}{2} \lg a_{Hg^{2+}} - \varphi_a^0 - \frac{b}{2} \lg a_{Hg^{2-}} = \varphi_k^0 - \varphi_a^0 = E^0. \quad (10.29)$$

Полученное выражение указывает, что электроды отличаются значениями стандартных потенциалов из-за различия их физических свойств (разные высоты столбов ртути).

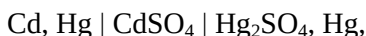
Аллотропные физические цепи включают две аллотропные модификации, например какого-либо металла, контактирующие через раствор электролита, содержащего катионы этого металла $M_\beta | M^{z+} | M_\alpha$. Пусть M_β метастабилен, и тогда он будет обладать более высоким запасом энергии. В этой цепи ЭДС возникает за счет следующих токообразующих реакций: $M_\beta - ze \rightleftharpoons M^{z+}$ и $M^{z+} + ze \rightleftharpoons M_\alpha$. Суммарная реакция сводится к превращению метастабильной модификации в более стабильную $M_\beta \rightarrow M_\alpha$.

Химические цепи состоят из полуэлементов, отличающихся и физическими и химическими свойствами. На электродах химических цепей протекают разные потенциалоопределяющие реакции. В химических цепях за счет изменения энергии Гиббса при протекании электрохимической реакции возникает электрическая энергия. Химические цепи бывают с переносом и без переноса. Примеры цепей без переноса:



В этих цепях электроды опущены в один раствор электролита, и поэтому не возникает диффузионный потенциал (нет границы раздела двух жидких фаз).

Другой пример — это элемент Вестона



отличающийся постоянством ЭДС во времени и малым температурным коэффициентом. На электродах этого гальванического элемента протекают следующие реакции:

анод: $\text{Cd} - 2e \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}$ (обратим по отношению к катионам)

катод: $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$ (обратим по отношению к анионам)

Суммарная токообразующая реакция



Величина ЭДС определяется по уравнению

$$E = E^0 - \frac{b}{2} \lg a_{\text{Cd}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = E^0 - b \lg a_{\pm \text{CdSO}_4}. \quad (10.30)$$

Значение ЭДС мало зависит от температуры

$$E = 1,0183 - 4 \cdot 10^{-5}(t - 20).$$

Элемент Вестона применяли раньше в измерениях ЭДС компенсационным методом.

Примером химической цепи служит также свинцовый или кислотный аккумулятор

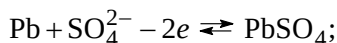


Он состоит из двух электродов второго рода: свинцово-сульфатного, обратимого по отношению к сульфат-ионам, и свинцово-двуокисного, обратимого

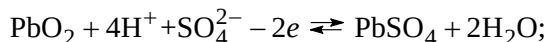
по отношению к гидроксильным ионам, а следовательно, как и любой металло-кисный электрод, и к ионам водорода.

Токообразующие реакции выглядят следующим образом:

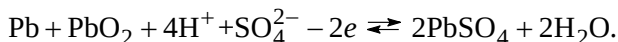
– на свинцово-сульфатном электроде



– на свинцово-двуокисном электроде



– или в цепи



ЭДС цепи вычисляется по формуле

$$E = E^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = E^0 + b \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (10.31)$$

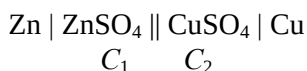
так как $a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} = a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$.

$$\text{При } 25^\circ\text{C } E = 2,04 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

В свинцовых аккумуляторах применяются достаточно концентрированные растворы серной кислоты, вследствие чего активность воды будет переменной величиной при варьировании концентрации H_2SO_4 .

Аккумулятор при разрядке работает как гальванический элемент. При этом токообразующие реакции преимущественно протекают с образованием сульфата свинца. В процессе зарядки аккумулятора, наоборот, сульфат свинца превращается на одном электроде в свинец, а на другом — в двуокись свинца. При зарядке аккумулятор работает как электролизер.

В химических цепях с переносом вследствие неэквивалентного перехода катионов и анионов на границе раздела двух растворов электролитов возникает диффузионный потенциал. Например, в элементе



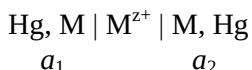
при равенстве концентраций ZnSO_4 и CuSO_4 , т. е. $C_1 = C_2$, диффузионный потенциал можно рассчитать по формуле

$$\Delta\varphi_{\text{диф}} = b \lg (\lambda_1/\lambda_2).$$

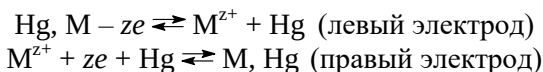
Общей формулы для расчета $\Delta\varphi_{\text{диф}}$ нет, так как разные цепи имеют разную природу появления диффузионного потенциала.

Концентрационные цепи содержат одинаковые электроды, на которых протекают однотипные реакции, но электролиты имеют разные концентрации. Источником электрической энергии служит энергия переноса вещества от более

активного электрода к менее активному. Иными словами, источником электрической энергии выступает разность энергий Гиббса ΔG полуэлементов, обусловленная различными активностями одних и тех же химических компонентов в двух растворах электролитов. Например, в цепи



при различии активностей металла в амальгамных электродах, т. е. $a_1 > a_2$, будут протекать реакции



Суммарная реакция $\text{Hg, M} (a_1) \rightarrow \text{M, Hg} (a_2)$ фактически отражает переход металла из концентрированной амальгамы в разбавленную, что приводит к появлению ЭДС:

$$\begin{aligned} E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} &= \varphi_{\text{к}}^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_{\text{M, Hg(пр)}}} - \varphi_{\text{а}}^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{a_{\text{M, Hg(лев)}}}{a_{\text{M}^{z+}}} = \\ &= \frac{b}{z} \lg \frac{a_{\text{M, Hg(лев)}}}{a_{\text{M, Hg(пр)}}} = \frac{b}{z} \lg \frac{a_1}{a_2}. \end{aligned} \quad (10.32)$$

Рассматриваемая цепь не содержит границы раздела двух жидких фаз и поэтому представляет собой цепь без переноса, $\Delta \varphi_{\text{диф}} = 0$.

Второй пример: $\text{Pt, H}_2 \mid \text{HCl} \mid \text{H}_2, \text{Pt}$. Если давление водорода в левом электроде $\text{P}'(\text{H}_2)$ выше давления водорода в правом электроде $\text{P}''(\text{H}_2)$, то на левом электроде будет протекать реакция окисления, а на правом — восстановления. ЭДС такой концентрационной цепи равна

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \frac{b}{2} \lg \frac{P'_{\text{H}_2}}{P''_{\text{H}_2}}. \quad (10.33)$$

Данная формула показывает, что ЭДС возникает за счет различных давлений водорода в левом и правом электродах.

10.7. Некоторые примеры применения метода ЭДС

При работе любого гальванического элемента суммарная токообразующая реакция протекает за счет убыли энергии Гиббса, которая связана с величиной возникающей ЭДС уравнением $\Delta G = -zFE$. Измерив E при разных температурах, можно рассчитать ΔG , а затем и остальные термодинамические функции (ΔH , ΔS и т. д.).

Как было показано, стандартная ЭДС связана с константой равновесия токообразующей реакции $\lg K = E^\circ z/b$. Входящая в это уравнение константа может быть характеристикой любого равновесного процесса: диссоциации кислоты, комплексообразования и т. п. Этот метод позволяет определить константу

равновесия с высокой точностью, поскольку экспериментально определяется ЭДС с точностью до $10^{-5} \div 10^{-6}$ В.

Ограничения метода:

- токообразующая реакция должна быть обратимой. Если она в условиях эксперимента необратима, то метод ЭДС применять нельзя;
- не любую равновесную можно провести в гальваническом элементе.

Методом ЭДС можно определить коэффициент активности потенциалопределяющих ионов, входящих в уравнение Нернста для расчета потенциала электрода:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{b}{z} \lg \Pi a_i.$$

Определив активность компонентов реакции при известных концентрациях, легко вычисляется и коэффициент активности.

Для определения pH среды также можно воспользоваться методом ЭДС, используя в электрохимических измерениях электроды, обратимые относительно H^+ (хингидронный, стеклянный). Потенциал этих электродов зависит от активности протонов:

$$\varphi = \varphi^0 + b \lg a_{H^+} = \varphi^0 - b \text{ pH}. \quad (10.34)$$

Следовательно, измерив потенциал выбранного электрода в изучаемой среде, можно найти и значение pH. Рассматриваемый метод является наиболее надежным и удобным при измерениях pH. Электрод сравнения может быть любым.

С высокой точностью измеряется методом ЭДС и произведение растворимости труднорастворимой соли. Рассмотрим цепь без переноса



для определения произведения растворимости хлорида серебра $P_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$.

В токообразующих реакциях и правого и левого электродов изменяется степень окисления серебра, т. е. хлорсеребряный электрод обратим не только относительно хлорид-ионов, но и по отношению к ионам серебра (присутствуют в растворе за счет частичного растворения $AgCl$). Рассмотрим токообразующие реакции при условии, когда $E = 0$ и вследствие этого будут равны и потенциалы электродов:

$$\varphi_{Ag^+/Ag}^0 + b \lg a_{Ag^+} = \varphi_{Cl^-/AgCl, Ag}^0 - b \lg a_{Cl^-}. \quad (10.35)$$

Активность хлорид-ионов связана с произведением растворимости хлорида серебра соотношением $a_{Cl^-} = P_{AgCl} / a_{Ag^+}$. Подставив в уравнение (10.35), получим

$$\varphi_{Ag^+/Ag}^0 = \varphi_{Cl^-/AgCl, Ag}^0 - b \lg P_{AgCl} \quad \text{или} \quad \varphi_{Cl^-/AgCl, Ag}^0 = \varphi_{Ag^+/Ag}^0 + b \lg P_{AgCl}. \quad (10.36)$$

Таким образом, стандартный потенциал электрода второго рода определяется произведением растворимости труднорастворимой соли (входящей в

его состав) и стандартным потенциалом соответствующего электрода первого рода:

$$\varphi_{\text{II рода}}^{\circ} = \varphi_{\text{I рода}}^{\circ} + b \lg P_{\text{AgCl}}. \quad (10.37)$$

Если в рассматриваемом гальваническом элементе $E > 0$, то

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}} - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^{\circ} - b \lg a_{\text{Cl}(\text{пр})}^- - \\ &\quad - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - b \lg a_{\text{Ag}(\text{лев})}^+ = [\text{с учетом (10.36)}] = \\ &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + b \lg P_{\text{AgCl}} - b \lg a_{\text{Cl}(\text{пр})}^- - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - b \lg a_{\text{Ag}(\text{лев})}^+ = \\ &= b \lg P_{\text{AgCl}} - b \lg a_{\text{Cl}(\text{пр})}^- - b \lg a_{\text{Ag}(\text{лев})}^+. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\lg P_{\text{AgCl}} = E/b + \lg a_{\text{Cl}(\text{пр})}^- + \lg a_{\text{Ag}(\text{лев})}^+. \quad (10.38)$$

Следовательно, для нахождения произведения растворимости надо измерить ЭДС выбранной цепи, а также активность хлорид-ионов в правом полуэлементе и активность ионов серебра в левом полуэлементе.

Для определения произведения растворимости можно использовать и другие электрохимические цепи, но придерживаясь обязательного условия: один из полуэлементов должен быть электродом второго рода и он должен содержать изучаемую труднорастворимую соль.

Вопросы для самоконтроля

1. Проанализируйте понятия «электролизер», «гальванический элемент», «электрохимическая цепь», «электрод», «электродный потенциал», «электродвижущая сила», «токообразующая реакция».
2. Почему при работе гальванического элемента возникает электродвижущая сила?
3. Каков механизм возникновения электродного потенциала?
4. Основные термодинамические закономерности электрохимических реакций.
5. Принципиальные различия электродов первого и второго рода, газовых и окислительно-восстановительных электродов.
6. Причины возникновения электродвижущей силы в физических, химических и концентрационных цепях.
7. Области применения метода ЭДС.

Изучив данную главу, студент **должен знать**:

- основные понятия и определения;
- термодинамические закономерности электродных процессов;
- механизм возникновения электродного потенциала и электродвижущей силы в гальваническом элементе;

- классификацию электродов и электрохимических цепей;
- области применения метода ЭДС.

Студент должен уметь:

- составлять схемы гальванических элементов;
- рассчитывать электродный потенциал;
- написать и обосновать токообразующую реакцию гальванического элемента;
- пользоваться справочной литературой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Антропов, Л. И.* Теоретическая электрохимия : учебник для химико-техн. спец. вузов / Л. И. Антропов. — М. : Высшая школа, 1984. — 560 с.
2. *Бажин, Н. М.* Начала физической химии : учеб. пособие / Н. М. Бажин, В. Н. Пармон. — Новосибирск : Новосибирский гос. ун-т, 2006. — 304 с.
3. *Дамаскин, Б. Б.* Электрохимия : учеб. для вузов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. — М. : Химия, Колос С, 2006. — 672 с.
4. *Дамаскин, Б. Б.* Электрохимия : учеб. пособие для хим. фак. ун-тов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. — М. : Высшая школа, 1987. — 295 с.
5. *Денисов, Е. Т.* Химическая кинетика : учеб. для вузов / Е. Т. Денисов, О. М. Саркисов, Г. И. Лихтенштейн. — М. : Химия, 2000. — 568 с.
6. *Денисов, Е. Т.* Кинетика гомогенных химических реакций : учеб. пособие для хим. спец. ун-тов / Е. Т. Денисов. — М. : Высшая школа, 1978. — 367 с.
7. *Еремин, В. В.* Основы физической химии. Теория и задачи : учебник для вузов / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская [и др.]. — М. : Экзамен, 2005. — 480 с.
8. *Карякин, Н. В.* Основы химической термодинамики : учеб. пособие для вузов / Н. В. Карякин. — М. : Академия, 2003. — 464 с.
9. *Краснов, К. С.* Физическая химия. В 2 кн. — Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика. — Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев [и др.] ; под ред. К. С. Краснова. — 3-е изд., испр. — М. : Высшая школа, 2001. — 512 с. + 319 с.
10. *Нигматуллин, Н. Г.* Физическая и коллоидная химия : учеб. пособие / Н. Г. Нигматуллин. — 2-е изд., испр. и доп. — СПб. : Лань, 2015. — 288 с.
11. *Полторак, О. М.* Термодинамика в физической химии : учебник для вузов / О. М. Полторак. — М. : Высшая школа, 1991. — 319 с.
12. *Пригожин, И.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур : перевод с англ. Ю. А. Данилова и В. В. Белого / И. Пригожин, Д. Кондепуди. — М. : Мир, 2002. — 461 с.
13. *Пурмаль, А. П.* А, Б, В ... химической кинетики / А. П. Пурмаль. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. — 277 с.
14. *Стромберг, А. Г.* Физическая химия : учебник для хим. спец. вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко ; под ред. А. Г. Стромберга. — 5-е изд., испр. — М. : Высшая школа, 2003. — 527 с.
15. *Эмануэль, Н. М.* Курс химической кинетики : учеб. для вузов / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. — М. : Высшая школа, 1974. — 400 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ. ОСНОВЫ РАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	5
Глава 1. Термодинамическая система и её описание	6
1.1. О взаимосвязи химических и физических явлений	6
1.2. Предмет химической термодинамики	7
1.3. Определение термодинамической системы. Классификация термодинамических систем	8
1.4. Термодинамические параметры	9
1.5. Уравнение состояния термодинамической системы	11
1.6. Термодинамические процессы	13
1.7. Идеальный и реальный газы как модели термодинамической системы	15
1.8. Первое начало термодинамики	18
1.8.1. Понятия и определения	18
1.8.2. Применение первого начала термодинамики для описания химических реакций	22
1.9. Второе начало термодинамики	23
1.9.1. Статистический характер второго начала термодинамики	25
1.9.2. Примеры расчета изменения энтропии некоторых процессов	29
1.10. Методы описания термодинамических систем	34
1.11. Метод термодинамических функций	36
1.11.1. Объединенное уравнение Гиббса	36
1.11.2. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца	37
1.11.3. Фундаментальные уравнения Гиббса	42
1.11.4. Химический потенциал	44
1.11.5. Химический потенциал идеального и реального газов	47
1.11.6. Изменение химического потенциала в химических реакциях	48
Вопросы для самоконтроля	50
Глава 2. Термохимия	52
2.1. Основные постулаты термохимии	54
2.2. Влияние на тепловой эффект различных факторов	56
2.3. Примеры использования термохимических уравнений	61
Вопросы для самоконтроля	63
Глава 3. Фазовое равновесие	64
3.1. Основные понятия и определения	64
3.2. Правило фаз Гиббса	66
3.3. Термодинамика фазовых переходов	69
3.4. Однокомпонентные системы	72
3.5. Двухкомпонентные системы	74
3.6. Трехкомпонентные системы	77
Вопросы для самоконтроля	79
Глава 4. Растворы	81
4.1. Понятия и определения	81

4.2. Закон Рауля	83
4.3. Термодинамика идеальных растворов	84
4.4. Термодинамика реальных растворов	87
4.5. Коллигативные свойства растворов	89
4.5.1. Эбуллиоскопия и криоскопия	89
4.5.2. Явление осмоса.....	93
4.6. Равновесие жидкость — пар в бинарных системах. Законы Коновалова	93
4.7. Равновесие двух ограниченно растворимых жидкостей.....	98
4.8. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Экстракция.....	100
Вопросы для самоконтроля	102
Глава 5. Химическое равновесие	104
5.1. Термодинамическое описание химической реакции.....	104
5.2. Изотерма Вант-Гоффа.....	105
5.3. Константа равновесия	110
5.4. Гетерогенное химическое равновесие	112
5.5. Влияние различных факторов на равновесие химических реакций	114
5.6. Методы определения и расчета констант равновесия.....	117
Вопросы для самоконтроля	124
РАЗДЕЛ ВТОРОЙ. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	127
Глава 6. Основные понятия и определения	130
6.1. Скорость химической реакции.....	130
6.2. Кинетическая кривая. Уравнение кинетической кривой	131
6.3. Кинетическое уравнение	132
6.4. Молекулярность химической реакции	133
6.5. Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса	134
6.6. Механизм химической реакции	136
Вопросы для самоконтроля	137
Глава 7. Кинетика простых реакций.....	138
7.1. Кинетика необратимых реакций первого порядка	138
7.2. Кинетика необратимых реакций второго порядка.....	142
7.3. Методы определения порядка реакции.....	144
Вопросы для самоконтроля	145
Глава 8. Кинетика сложных реакций.....	146
8.1. Кинетика обратимых реакций.....	146
8.2. Кинетика параллельных реакций.....	148
8.3. Кинетика последовательных реакций	150
8.4. Кинетика радикально-цепных процессов	153
8.5. Кинетика каталитических процессов	157
8.5.1. Кинетика гомогенно-каталитических реакций	158
8.5.2. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций.....	163
Вопросы для самоконтроля	164

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ	167
Глава 9. Ионные системы	170
9.1. Классическая теория электролитической диссоциации	170
9.2. Недостатки классической теории	173
9.3. Современная концепция электролитической диссоциации	174
9.4. Равновесное состояние электролитов	176
9.4.1. Ион-дипольное взаимодействие	176
9.4.2. Ион-ионное взаимодействие	176
9.4.3. Термодинамические свойства растворов электролитов	177
9.4.4. Теория Дебая — Гюккеля	180
9.5. Неравновесные процессы в растворах электролитов	183
9.5.1. Электропроводность раствора электролита	183
9.5.2. Числа переноса ионов	187
9.5.3. Влияние различных факторов на электропроводность и числа переноса	188
Вопросы для самоконтроля	189
Глава 10. Электроды и электрохимические цепи	191
10.1. Электрохимическая система	191
10.2. Гальванический элемент	192
10.3. Термодинамика электрохимических реакций в гальваническом элементе	193
10.4. Механизм возникновения электродвижущей силы и природа электродных потенциалов	196
10.5. Электроды и их классификация	198
10.6. Классификация электрохимических цепей	202
10.7. Некоторые примеры применения метода ЭДС	205
Вопросы для самоконтроля	207
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	209

Иван Михайлович БОРИСОВ
ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ
УЧЕБНИК

Зав. редакцией литературы по химии, пищевой биотехнологии
и технологии продуктов питания *Т. В. Карпенко*
Ответственный редактор *Е. А. Дмитриева*
Подготовка макета *Д. А. Вакулова*
Корректор *М. А. Лауконен*
Выпускающий *В. А. Иутин*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028 от 14.04.2016 г.,
выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Всё для победы! **НАРОДНЫЙ
ФРОНТ** ★
<https://pobeda.onf.ru/>

Подписано в печать 21.06.23
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 ¹/₁₆.
Печать офсетная/цифровая. Усл. п. л. 17,55. Тираж 30 экз.

Заказ № 865-23.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.



**Дмитрий Иванович
Менделеев**
(1834-1907 гг)

Немного истории

Сопоставляя химические элементы Менделеев смог обнаружить связь между элементами и их свойствами, которые представляют собой периодически повторяющееся явление.

В феврале 1869 г. Менделеев впервые сформулировал первый периодический закон, а вскоре он доложил об этом на заседании «Сообщества химиков» в Петербурге. «Сообщество» состояло из атомных весом элементов, был представлен Русскому химическому обществу. В том же году публикация Менделеева была напечатана в журнале «Zeitschrift für Chemie» в Германии, а в 1871 году новую обширную публикацию учёного опубликовал другой немецкий журнал «Annalen der Chemie».

История о том, что Менделееву приснилась периодическая таблица элементов всего лишь ленивой и появившаяся благодаря соратнику Менделеева А. Иностранцеву, который рассказывал эту историю своим студентам для развлечения

PrintFiles.ru - файлы для
распечатки в хорошем
качестве.

ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Периоды	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Энергетический уровень
Ряды	a	b	a	b	a	b	a	b	a
1	H 1 водород 1,008							He 2 гелий 4,003	2
2	Li 3 литий 6,941	Be 4 бериллий 9,0122	B 5 бор 10,811	C 6 углерод 12,011	N 7 азот 14,007	O 8 кислород 15,999	F 9 фтор 18,998	Ne 10 неон 20,179	10
3	Na 11 натрий 22,99	Mg 12 магний 24,312	Al 13 алюминий 26,982	Si 14 кремний 28,086	P 15 фосфор 30,974	S 16 сера 32,064	Cl 17 хлор 35,453	Ar 18 аргон 39,948	18
4	K 19 калий 39,102	Ca 20 кальций 40,08	Sc 21 скандий 44,956	Ti 22 титан 47,887	V 23 ванадий 50,942	Cr 24 хром 51,996	Mn 25 марганец 54,938	Fe 26 железо 55,845	36
5	Cu 29 медь 63,546	Zn 30 цинк 65,38	Ga 31 галлий 69,72	Ge 32 германий 72,59	As 33 мышьяк 74,922	Se 34 селен 78,96	Br 35 бром 79,904	Kr 36 криптон 83,8	54
6	Rb 37 рубидий 85,468	Sr 38 стронций 87,62	Y 39 итрий 88,906	Zr 40 цирконий 91,224	Nb 41 ниобий 92,906	Mo 42 молибден 95,94	Tc 43 технеций 97,907	Ru 44 рутений 101,07	86
7	Ag 47 серебро 107,868	Cd 48 кадмий 112,411	In 49 индий 114,82	Sn 50 олово 118,71	Sb 51 сурьма 121,75	Te 52 теллур 127,6	I 53 йод 126,905	Xe 54 ксенон 131,3	118
8	Cs 55 цезий 132,905	Ba 56 барий 137,34	La 57-71 лантаноиды	Hf 72 гафний 178,49	Ta 73 тантал 180,948	W 74 вольфрам 183,84	Re 75 рений 186,207	Os 76 осмий 190,23	178
9	Au 79 золото 196,967	Hg 80 ртуть 200,59	Tl 81 таллий 204,37	Pb 82 свинец 207,19	Bi 83 висмут 208,98	Po 84 полоний 209	At 85 астат 210	Rn 86 радон 222	222
10	Fr 87 франций 223	Ra 88 радий 226	Ac 89-103 актиноиды	Rf 104 резерфордий 261	Db 105 дубний 262	Sg 106 симбургий 263	Bh 107 борий 262	Hs 108 хассий 265	286
Высшие оксиды	R₂O	RO	R₂O₃	RO₂	R₂O₅	RO₃	R₂O₇	RO₄	
Летучие водородные соединения			RH₄	RH₃	RH₃	H₂R	RH		

ПАНТАНОИДЫ

[illegible]

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги,
достаточно обратиться в любую из торговых компаний
Издательского Дома «ЛАНЬ»:

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД»

192029, Санкт-Петербург, ул. Крупской, 13

тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82

тел./факс: (812) 412-54-93

e-mail: trade@lanbook.ru

ICQ: 446-869-967

www.lanpbl.spb.ru/price.htm

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС»

109263, Москва, 7-ая ул. Текстильщиков, д. 6/19

тел.: (499) 178-65-85

e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ»

350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1

тел.: (861) 274-10-35

e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг

Global F5

<http://globalf5.com/>



**ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНАЯ
ЛИТЕРАТУРА
ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ**

Мы издаем новые
и ставшие классическими учебники
и учебные пособия по общим
и общепрофессиональным
направлениям подготовки.

Большая часть литературы
издательства «ЛАНЬ»
рекомендована Министерством образования
и науки РФ и используется вузами
в качестве обязательной.

Мы активно сотрудничаем
с представителями высшей школы,
научно-методическими советами
Министерства образования и науки РФ,
УМО по различным направлениям
и специальностям по вопросам грифования,
рецензирования учебной литературы
и формирования перспективных планов издательства.

Наши адреса и телефоны:

РФ, 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1
(812) 336-25-09, 412-92-72
www.lanbook.com