

АЮР КИРУСС

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Круг проблем, которые изучает физическая химия, хорошо известен. Тем не менее трудно дать краткое и достаточно полное определение этой дисциплины. Химия изучает вещества и их превращения, физика — главным образом энергию и ее превращения. Физическую химию, лежащую на границе между ними, можно рассматривать как промежуточную область, изучающую связь между химическими и физическими явлениями.

Практика показывает, что химические реакции связаны с разнообразными физическими процессами. Например, горение сопровождается выделением теплоты и испусканием света, химические реакции в гальванических элементах являются причиной возникновения электрического тока. С другой стороны, поглощение света фотоэмульсией вызывает в ней химический процесс образования скрытого изображения. Под действием солнечных лучей в растениях протекает сложная цепь химических превращений, в результате которых из воды и углекислого газа синтезируются углеводы. В электрическом разряде происходит взаимодействие кислорода и азота. Во всех случаях имеет место тесная связь физических и химических явлений.

Физическая химия, опираясь на фундаментальные законы физики и используя результаты физико-химических экспериментов, исследует свойства веществ и химические реакции в совокупности с сопутствующими им физическими явлениями. Она изучает также влияние внешних воздействий на свойства веществ, на химические и фазовые равновесия, на скорость протекания химических реакций. Ее целью является установление законов, определяющих возможность протекания химической реакции в заданном направлении, ее скорость, выход продуктов в зависимости от условий процесса и свойств участвующих в нем веществ.

Например, экспериментально определенные теплоты сгорания и теплоемкости индивидуальных веществ используются для расчетов тепловых эффектов химических реакций и химического равновесия. Для некоторых систем эти данные можно получить из измерений электродвижущей силы гальванических элементов.

Используя физические характеристики молекул, определенные методами молекулярной спектроскопии, и статистическую термодинамику, физическая химия позволяет определить термодинамические свойства веществ, необходимые для расчета химических равновесий. По вполне понятным причинам ее интересует не только само химическое равновесие, но и скорость его установления. Поэтому химическая кинетика, т. е. учение о скоростях и механизмах химических реакций, вместе с химической термодинамикой являются фундаментальными разделами физической химии.

Возникновение физической химии относится к середине XVIII в. и связано с именем великого русского ученого М. В. Ломоносова. В 1751 г. он «диктовал студентам первые основания физической химии и читал по ним лекции по 4 часа в неделю с демонстрацией опытов» (из «Отчета Академии наук»). В следующем году он написал «Введение в истинную физическую химию», в котором дал очень близкое к современному определение ее предметной области: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях».

Преподавание физической химии после Ломоносова снова ввел Н. Н. Бекетов, который с 1860 г. читал в Харьковском университете курс «Отношение физических и химических явлений между собой», а с 1865 г. — курс «Физико-химия».

Позднее начали преподавание физической химии и в других университетах России: Ф. М. Флавицкий — в Казани (1874 г.), В. Оствальд — в Юрьеве, ныне Тарту (1880 г.), И. А. Каблуков — в Москве (1886 г.).

В 1887 г. в Лейпцигском университете была учреждена первая кафедра физической химии во главе с В. Оствальдом и основан первый научный журнал по физической химии. Можно

считать, что с этого времени физическая химия получила признание как самостоятельная наука и учебная дисциплина.

Естественно, что и до этого времени был получен целый ряд выдающихся результатов, на базе которых развивались те или иные разделы физической химии. Можно перечислить некоторые из них: открытие адсорбции газов (К. Шееле — в Швеции, 1773 г., Ф. Фонтана — во Франции, 1777 г.), адсорбции из растворов (Т. Е. Ловиц — в России, 1785 г.); открытие каталитических реакций и установление представлений о катализе (Г. Дэви и Л. Тенар — в Англии, И. Берцелиус — в Швеции, начало XIX в.); открытие гальванических элементов и исследование переноса тока в электролитах, открытие электролиза (Л. Гальвани, А. Вольта — в Италии, В. В. Петров, К. Гротгус — в России, Г. Дэви, М. Фарадей — в Англии, конец XVIII в. — начало XIX в.); исследование теплоты химических реакций (А. Лавуазье, П. Лаплас — во Франции, 1779–1784 гг.; Г. Гесс — в России, 1836–1840 гг.); открытие первого и второго законов термодинамики (С. Карно — во Франции, Р. Майер, Г. Гельмгольц, Р. Клаузиус — в Германии, Дж. Джоуль, В. Томсон — в Англии, середина XIX в.) и последующее развитие термодинамического учения о химическом равновесии (К. Гульберг и П. Вааге — в Норвегии, Гиббс — в США).

К концу XIX в. определились три основных в то время раздела физической химии: химическая термодинамика, химическая кинетика и электрохимия.

В XX в. на первый план выступают исследования строения молекул и кристаллов и применение новых теоретических методов квантовой и статистической механики. Открытие новых и усовершенствование известных экспериментальных методов (рентгеновский анализ, спектральные методы, масс-спектрометрия, электронография, магнитные методы и др.) привело к большим успехам в изучении строения вещества. На этой базе интенсивно развивалась кинетика химических реакций и возникли новые разделы физической химии (учение о строении вещества, фотохимия, радиационная химия). В середине XX в. началось бурное развитие термодинамики неравновесных процессов.

Огромный вклад в развитие физической химии внесли российские ученые: К. А. Тимирязев, Н. С. Курнаков, Н. Н. Семёнов, М. М. Дубинин, А. Н. Фрумкин, П. А. Ребиндер и др.

Современная биология широко использует физическую химию. Все процессы в живом организме связаны с превращением вещества и энергии, а именно эти превращения изучает физическая химия. Основоположник отечественной физиологии И. М. Сеченов писал: «Физиолог — это физико-химик, имеющий дело с явлениями в живых организмах». Ту же мысль высказал позднее другой выдающийся физиолог — И. П. Павлов: «...клетка в некотором отношении похожа на физико-химическую лабораторию. Понятно, что там надо ждать и всех тех явлений, которые бывают при физико-химических процессах». Для иллюстрации справедливости этих высказываний достаточно перечислить некоторые актуальные проблемы современной биологии, решение которых основано на применении законов физической химии: термодинамика и энергетика биопроцессов, осмотические явления и мембранные равновесия, окислительно-восстановительные процессы и редокс-потенциалы в физиологических средах, кинетика биологических процессов, ферментативный катализ и т. д.

Достижения молекулярной биологии за последние пятьдесят лет во многом основаны на результатах физико-химических исследований биологических систем. Предлагая гипотезу о двойной спирали ДНК, Дж. Уотсон и Ф. Крик использовали наряду с другими фактами результаты физико-химических исследований растворов ДНК. В дальнейшем эта гипотеза блестяще подтвердилась целым рядом исследований, среди которых видное место занимает физическая химия денатурации и ренатурации ДНК. Большую роль сыграли также электрохимические исследования полиэлектролитных свойств нативной и денатурированной ДНК.

Широкое внедрение методов физической химии в исследование биологических систем привело к возникновению и успешному развитию биофизической химии.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЗОВ

Вещество в зависимости от условий может находиться в одном из трех агрегатных состояний — газообразном, жидком или твердом. Каждому данному химическому соединению или простому веществу соответствует одна газообразная форма, одна жидкая¹⁾ и одна или несколько твердых, различающихся по строению и свойствам.

Свойства газов интересны для биологов потому, что почти все жизненные процессы так или иначе связаны с потоками газов. Так, человек ежегодно пропускает через легкие около 10^4 м^3 воздуха, из которого извлекается кислород — важнейший участник процессов, обеспечивающих жизнедеятельность организма.

Газовые системы являются наиболее наглядными моделями при изучении законов термодинамики и кинетики. Поведение газов в различных условиях необходимо знать для объяснения свойств веществ в конденсированных состояниях. Так, от свойств идеальных газов можно легко перейти к свойствам идеальных жидких растворов, а затем и к свойствам реальных растворов. Именно поэтому универсальная газовая постоянная входит в уравнение состояния не только идеального газа, но и реальных газов, в уравнения для осмотического давления растворов и для электродвижущей силы гальванических элементов.

§1. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Газ состоит из молекул,двигающихся хаотически. Молекулы сталкиваются друг с другом или со стенками заполняемой емкости. В результате столкновений со стенками возникает

¹⁾ Исключением является гелий, который образует две жидкие фазы: He I и He II.

давление, равное силе, действующей на единицу площади. Оно обычно достаточно велико. Из этого можно сделать вывод, что молекулы движутся с большими скоростями и число ударов о стенки велико.

Объем самих молекул мал, о чем можно судить по резкому (в тысячи раз) уменьшению объема вещества при конденсации.

Поскольку расстояния между молекулами газа велики, можно пренебречь силами взаимодействия между ними. Это допущение, а также пренебрежение размерами молекул по сравнению с расстоянием между ними лежит в основе модели идеального газа.

Термином «идеальный газ» обозначается газ, свойства которого описываются законами идеальных газов. К реальным газам эти законы применимы только при достаточно низких давлениях и высоких температурах.

Идеальный газ — предельное состояние реальных газов при бесконечно малом давлении.

Состояние газа определяется объемом V , давлением p и температурой T . Для идеального газа эти величины связаны уравнением Менделеева—Клапейрона:

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

где V — объем одного моля, или

$$pV = nRT, \quad (1.16)$$

где n — число молей газа в объеме V , R — коэффициент пропорциональности, называемый универсальной газовой постоянной.

Уравнение (1.1a) является уравнением состояния идеального газа. Численное значение $R = pV/nT$ зависит от того, в каких единицах выражены давление и объем. Давление имеет размерность силы (F), деленной на площадь (l^2), а объем пропорционален кубу длины (l^3); поэтому

$$[R] = \frac{F \cdot l}{\text{моль} \cdot \text{К}} = \frac{E}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

так как произведение силы на расстояние имеет размерность энергии. Учитывая, что для нормальных условий ($p = 1 \text{ атм} =$

$1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$, $T = 273 \text{ К}$) $\underline{V} = 22,414 \text{ л} = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, получим в системе СИ:

$$R = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}}{1 \text{ моль} \cdot 273 \text{ К}} =$$

$$= 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 8,314 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Поскольку $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$, $R = 1,987 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Еще одно значение R , выраженное через внесистемные единицы, получим, подставив $p = 1 \text{ атм}$, $\underline{V} = 22,414 \text{ л}$, $T = 273 \text{ К}$:

$$R = 0,08205 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

СМЕСЬ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Если общее давление газовой смеси невелико, то каждый газ будет оказывать свое собственное давление, причем такое, как если бы он один занимал весь объем. Это давление называется парциальным. Полное наблюдаемое давление p равно сумме парциальных давлений каждого газа (*закон Дальтона*):

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots, \text{ но } p_i = n_i \frac{RT}{V}.$$

Следовательно,

$$p = \frac{RT}{V} (n_1 + n_2 + \dots). \quad (1.2)$$

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ (ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ)

Гипотезы кинетической теории газов определяют модель идеального газа. Их можно сгруппировать следующим образом.

1. Молекулы — материальные точки с определенной массой. Размеры их ничтожно малы по сравнению с расстоянием между ними.

2. Молекулы находятся в состоянии непрерывного и беспорядочного движения. Между столкновениями они движутся прямолинейно. Движение равновероятно по всем направлениям.

3. Скорости могут быть любыми: от 0 до ∞ .

4. Между молекулами нет ни сил притяжения, ни сил отталкивания. При столкновении молекулы ведут себя, как упругие шары.

Исходя из такой модели в кинетической теории газов получено уравнение

$$pV = \frac{1}{3}Nm\bar{v}^2, \quad (1.3)$$

где N — число молекул в рассматриваемом объеме V , m — масса одной молекулы, $\bar{v} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}}$ — средняя квадратичная скорость. Так как средняя кинетическая энергия молекулы

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}m\bar{v}^2, \quad \text{то} \quad pV = \frac{2}{3}N\bar{\varepsilon}_{\text{кин}}. \quad (1.4)$$

Сравнивая (1.4) с уравнением (1.1a), получим

$$\bar{\varepsilon}_{\text{кин}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{n}{N}RT = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A}T = \frac{3}{2} \cdot k_B T, \quad (1.5)$$

где $N_A = \frac{N}{n}$ — число Авогадро, $k_B = \frac{R}{N_A}$ — константа Больцмана.

Таким образом, получена связь между макроскопической характеристикой — температурой и средней кинетической энергией одной молекулы. Из соотношения (1.5) следует, что температура является характеристикой средней энергии поступательного движения молекул, или мерой интенсивности теплового движения молекул.

При постоянной температуре сумма энергий молекул постоянна, но энергии различных молекул различны и непрерывно изменяются. Существует определенное распределение молекул по энергиям.

На основе теории вероятностей можно вывести законы распределения молекул по энергиям (закон Больцмана) и скоростям (закон Максвелла). В соответствии с законом Больцмана

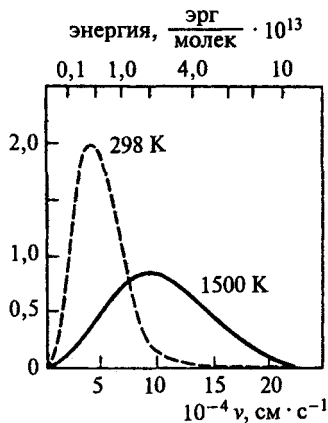


Рис. 1.1. Распределение молекул азота по скоростям и энергиям. Ось энергий и ось ординат в логарифмическом масштабе. По оси ординат:

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dv} \cdot 10^5 \text{ с} \cdot \text{см}^{-1}$$

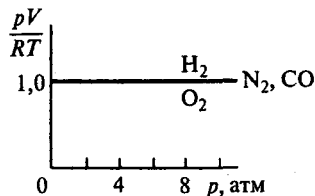


Рис. 1.2. Зависимость фактора сжимаемости H_2 , N_2 , O_2 , CO от давления при 273 К

для любой системы, находящейся в равновесии и подчиняющейся законам классической механики, число N_i молекул, обладающих энергией ϵ_i , определяется формулой

$$N_i = K \cdot e^{-\epsilon_i/k_B T}, \quad (1.6)$$

где коэффициент пропорциональности K зависит от температуры, а также от числа и природы молекул. Его можно определить из условия $\sum N_i = N$ (N — общее число молекул в системе). Учитывая это условие, можно записать закон Больцмана в виде

$$N_i = N \frac{e^{-\epsilon_i/k_B T}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T}}. \quad (1.7)$$

Из уравнений (1.6) и (1.7) следует, что доля молекул с энергией ϵ_i быстро убывает с ростом ϵ_i и уменьшением температуры.

Закон Максвелла

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv \quad (1.8)$$

Распределение молекул O₂ по скоростям при 0°С и 1 атм

| Пределы v , м/с | $\frac{\Delta N}{N}$, % | Пределы v , м/с | $\frac{\Delta N}{N}$, % |
|-------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|
| 0—100 | 1,4 | 400—500 | 20,3 |
| 100—200 | 8,1 | 500—600 | 15,1 |
| 200—300 | 16,7 | 600—700 | 9,2 |
| 300—400 | 21,5 | 700 и более | 7,7 |

позволяет рассчитать долю молекул, обладающих скоростями от \bar{v} до $\bar{v} + d\bar{v}$. На рис. 1.1 приведены результаты такого расчета для азота. Из него видно, что кривые имеют четко выраженный максимум. Скорость, отвечающая максимуму, называется наиболее вероятной. Для данного газа кривая распределения зависит только от температуры. При повышении температуры скорости молекул возрастают, вследствие чего кривая распределения смещается вправо и приближается к оси абсцисс.

Закон распределения Максвелла подтвержден экспериментально различными методами. Экспериментально определенное распределение молекул кислорода по скоростям приведено в табл. 1.1.

§ 2. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Экспериментальные исследования показывают, что реальные газы не подчиняются законам идеальных газов. Однако отклонения от них тем меньше, чем меньше давление и выше температура. Для газов с низкой температурой сжижения (He, H₂, Ne и даже N₂, O₂, Ar, CO, CH₄) при давлениях до 50 атм отклонения не превышают 5%, а при давлениях до 10 атм — 2%.

Легко конденсирующиеся газы (CO₂, SO₂, Cl₂, CH₃Cl) уже при 1 атм обнаруживают отклонения до 2—3%.

Характеристикой отклонений может служить мольный объем \underline{V} . Для идеального газа он равен 22,414 л при 760 мм и 0°С. Для реальных газов наблюдаются отличия (табл. 1.2).

Удобной характеристикой отклонений газа от идеального состояния является также отношение $z = \frac{V_{\text{реал}}}{V_{\text{ид}}} = \frac{pV_{\text{реал}}}{RT}$, называемое «фактором сжимаемости». Для идеального газа оно

Мольные объемы газов при 0°C и 1 атм

| Газ | V, л | Газ | V, л |
|-----------------|-------|--------------------------------|-------|
| H ₂ | 22,43 | CO ₂ | 22,26 |
| He | 22,43 | N ₂ O | 22,25 |
| Ne | 22,42 | H ₂ S | 22,14 |
| F ₂ | 22,42 | NH ₃ | 22,08 |
| N ₂ | 22,40 | Cl ₂ | 22,02 |
| CO | 22,40 | SO ₂ | 21,89 |
| C ₂ | 22,39 | C ₄ H ₁₀ | 21,50 |
| CH ₄ | 22,36 | O ₃ | 21,60 |

равно 1. На рис. 1.2 и 1.3 показана зависимость фактора сжимаемости некоторых газов от давления при 0°C, а на рис. 1.4 — зависимость z метана от давления при разных температурах. Из приведенных данных видно, что при низких давлениях реальные газы могут быть более сжимаемыми ($z < 1$), чем идеальный газ, а при высоких — менее ($z > 1$).

Основными причинами отклонений свойств реальных газов от свойств идеального газа являются взаимное притяжение молекул газа и наличие у них собственного объема.

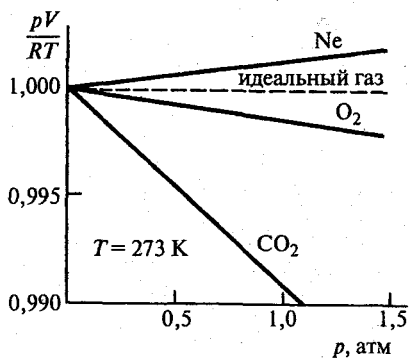


Рис. 1.3. Зависимость фактора сжимаемости Ne, O₂, CO₂ от давления при 273 К

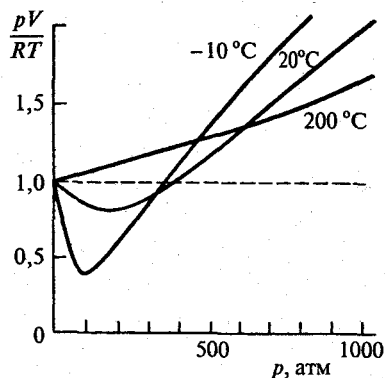


Рис. 1.4. Зависимость фактора сжимаемости метана от давления при разных температурах

Предпринималось много попыток учесть эти отклонения. Наибольшее распространение вследствие простоты и физической наглядности получило уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (1.9)$$

или

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (1.9a)$$

Здесь a/V^2 учитывает притяжение молекул; b — собственный объем и взаимное отталкивание на малых расстояниях.

При больших V (при низких давлениях и высоких температурах) уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение состояния идеального газа.

Введение дополнительных слагаемых объясняется следующим образом. Силы взаимного притяжения молекул уменьшают давление на стенки сосуда по сравнению с давлением, которое оказывал бы идеальный газ. Принимается, что эти силы обратно пропорциональны r^6 (r — расстояние между взаимодействующими молекулами), или V^2 . Параметр b отражает уменьшение объема, в котором могут передвигаться молекулы. Кроме собственного объема молекул он учитывает уменьшение доступного для перемещения объема вследствие наличия сил отталкивания, которые действуют при тесном сближении молекул. Величина b приблизительно в 4 раза превышает собственный объем молекул моля газа. Параметры a и b определяют из экспериментальных данных. В табл. 1.3 приведены значения этих параметров для ряда газов.

Поскольку параметры a и b для разных газов различны, уравнение Ван-дер-Ваальса не является универсальным, в отличие от уравнения состояния идеального газа. Для многих газов оно выполняется в достаточно широком интервале давлений и температур. Однако в ряде случаев наблюдается значительная зависимость параметров a и b от температуры. Кроме того, уравнение не выполняется при очень высоких давлениях и вблизи критической точки.

Константы уравнения Ван-дер-Ваальса

| Газ | $a, \text{л}^2 \times \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$ | $b, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ | Газ | $a, \text{л}^2 \times \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$ | $b, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ |
|------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| H ₂ | 0,2444 | 0,02661 | CH ₄ | 2,253 | 0,04278 |
| He | 0,03412 | 0,02370 | C ₂ H ₆ | 5,489 | 0,06380 |
| N ₂ | 1,390 | 0,03913 | C ₃ H ₈ | 8,664 | 0,08445 |
| O ₂ | 1,360 | 0,03183 | C ₄ H ₁₀ | 14,47 | 0,1226 |
| Cl ₂ | 6,493 | 0,05622 | C ₅ H ₁₂ | 19,01 | 0,1460 |
| NO | 1,340 | 0,02789 | CO | 1,485 | 0,03985 |
| NO ₂ | 5,284 | 0,04424 | CO ₂ | 3,592 | 0,04267 |
| H ₂ O | 5,464 | 0,03049 | | | |

Для более точного описания поведения реальных газов применяют вириальное уравнение, или уравнение с вириальными коэффициентами:

$$p\underline{V} = RT \left(1 + \frac{B}{\underline{V}} + \frac{C}{\underline{V}^2} + \frac{D}{\underline{V}^3} + \dots \right), \quad (1.10)$$

где B , C , D и т. д. — второй, третий, четвертый и т. д. вириальные коэффициенты. Они зависят от природы газа, температуры и вычисляются из экспериментальных значений p , V , T .

С помощью статистической механики²⁾ вириальные коэффициенты можно выразить через силы межмолекулярного взаимодействия. Второй вириальный коэффициент отражает парные взаимодействия, третий — тройные и т. д.

При невысоких давлениях $B \gg C \gg D \gg \dots$. Обычно при низких температурах $B < 0$, с ростом температуры его значение увеличивается и проходит через нуль (соответствующая температура называется температурой Бойля — $T_{\text{Бойль}}$) и при $T > T_{\text{Бойль}}$ становится положительным (табл. 1.4).

В большинстве случаев для $p < 0,5p_{\text{крит}}$ всеми слагаемыми, кроме второго, можно пренебречь и использовать уравнение только со вторым вириальным коэффициентом:

$$p\underline{V} = RT \left(1 + \frac{B}{\underline{V}} \right). \quad (1.11)$$

²⁾ При расчете используется теорема вириала, что объясняет название уравнения.

Вторые вириальные коэффициенты некоторых газов (B , см³/моль)

| Газ | 100 К | 273 К | 373 К | 600 К |
|-----------------|--------|--------|-------|-------|
| He | 11,4 | 12,0 | 11,3 | 10,4 |
| Ne | -4,8 | 10,4 | 12,3 | 13,8 |
| Ar | -187 | -21,7 | -4,2 | 11,9 |
| Kr | | -62,9 | 28,7 | 2,0 |
| Xe | | -153,7 | -81,7 | -19,6 |
| H ₂ | -2,5 | 13,7 | 15,6 | |
| N ₂ | -160 | -10,5 | 6,2 | 21,7 |
| O ₂ | -197,5 | -22,0 | -3,7 | 12,9 |
| CO ₂ | | -149,7 | -72,2 | -12,9 |
| CH ₄ | | -53,6 | -21,2 | 8,1 |
| Воздух | -167,3 | -13,5 | 3,4 | 19,0 |

Для газа Ван-дер-Ваальса, т. е. для газа, подчиняющегося уравнению (1.9), можно второй вириальный коэффициент выразить через параметры a и b . Перепишем (1.9) в виде

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

Умножим правую и левую части на V/RT

$$\frac{pV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV}.$$

Отсюда

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{b}{V-b} - \frac{a}{RTV}.$$

При не слишком высоких давлениях $b \ll V$. Поэтому, пренебрегая величиной b по сравнению с V , получим

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V}. \quad (1.12)$$

Сравнивая (1.12) и (1.11), получим

$$B = b - \frac{a}{RT}. \quad (1.13)$$

Этот результат показывает, что второй вириальный коэффициент B для газа Ван-дер-Ваальса является знакопеременным: при низких температурах $B < 0$; при высоких $B > 0$.

Из (1.13) найдем температуру Бойля

$$T_{\text{Бойль}} = \frac{a}{b} \cdot \frac{1}{R}. \quad (1.14)$$

Из уравнения (1.12) видно, что при $T = T_{\text{Бойль}}$ для реального газа $\frac{pV}{RT} = 1$, так как остальными членами в (1.10) можно пренебречь. Поэтому при температуре Бойля реальный газ подчиняется уравнению состояния идеального газа. Это, конечно, не означает, что газ Ван-дер-Ваальса становится идеальным при температуре $T_{\text{Бойль}}$. В уравнении (1.9) константы a и b отражают притяжение и отталкивание молекул соответственно. Оба вида взаимодействия сохраняются и при $T = T_{\text{Бойль}}$ (поэтому газ нельзя назвать идеальным), однако в этом случае они точно компенсируют друг друга.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

АЮР КИРУСС
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Исторически термодинамика возникла при изучении превращений теплоты в механическую работу. Затем объектом изучения стали количественные соотношения между теплотой и различными формами энергии. Химическая термодинамика отличается тем, что она изучает превращения химической энергии в теплоту, работу и другие формы энергии. Объектами исследования химической термодинамики являются тепловые балансы физико-химических процессов, фазовые и химические равновесия, свойства веществ в растворах.

Про термодинамику в целом можно сказать, что это наука, изучающая явления, в которых существенную роль играют изменения температуры, и системы, состояние которых определяется не только механическими и электромагнитными, но и термическими параметрами. Особенностью термодинамики является то, что она не рассматривает «внутренний мир» термодинамической системы. Ее интересуют только макроскопические свойства. Сопоставляя эти свойства в исходном и конечном состояниях, термодинамика количественно описывает происходящие в системе изменения. При этом механизм процесса и скорость его протекания термодинамика не рассматривает.

Термодинамика базируется на нескольких постулатах, основными из которых являются первый и второй законы. Эти постулаты нельзя вывести из более общих законов. Однако их можно считать твердо установленными фундаментальными законами природы, поскольку многовековой житейский, производственный и научный опыт человечества показал, что процессы, противоречащие этим постулатам или основанным на них законам, никогда не наблюдаются.

На основе этих постулатов логическим путем выводятся многие закономерности, связывающие различные макроскопи-

ческие свойства веществ. Это позволяет установить возможность протекания процесса в интересующем нас направлении. Если таким процессом является химическая реакция, то термодинамика позволяет рассчитать конечный результат — равновесный состав реакционной смеси, оценить максимально возможный выход продуктов реакции и подобрать оптимальные условия (давление, температура) ее проведения. При изучении биологических систем термодинамика позволяет оценить вероятность протекания процесса по тому или иному механизму, отбросив те из них, которые противоречат ее законам. Это способствует лучшему пониманию биологических процессов.

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Прежде чем переходить к рассмотрению законов термодинамики, дадим следующие определения.

Термодинамическая система. Термодинамической системой (далее будем называть ее просто системой) называется часть пространства, выделяемая для рассмотрения. Все, что не входит в систему, называется окружающей средой.

Система должна иметь реальную (например, межфазовую) или воображаемую границу, называемую *контрольной поверхностью*. Для этой контрольной поверхности составляются балансовые соотношения, описывающие взаимодействие системы с окружающей средой. Отметим, что система обязательно должна содержать большое число молекул. Системы с малым числом молекул термодинамика не рассматривает.

Взаимодействие системы с окружающей средой может складываться из обмена механической, тепловой или другими видами энергии, а также веществом. Если ни один из этих видов взаимодействия не осуществляется, система называется *изолированной*.

Если исключен обмен теплотой между системой и окружающей средой, то система называется *адиабатически изолированной*. Система называется *закрытой (замкнутой)*, если между ней и окружающей средой возможны все виды взаимодействия, кроме обмена веществом. Примером закрытой системы является закрытый сосуд с веществом, баллон с газом и т. п. *Открытой* называется система, которая может

обмениваться с окружающей средой и веществом и энергией. Примером открытой системы является живой организм.

Состояние системы характеризуется совокупностью всех ее физических и химических свойств, таких как объем, давление, температура, химический состав, масса и др. Благодаря уравнению состояния и другим уравнениям, связывающим различные свойства системы, для однозначной характеристики ее состояния оказывается достаточным знание не всех свойств, а лишь нескольких из них. Эти свойства выбираются в качестве независимых переменных и называются *параметрами состояния*. Их выбор в каждом конкретном случае определяется соображениями целесообразности. Так, в случае газа в качестве параметров состояния могут быть выбраны любые два параметра из трех: давление p , объем V и температура T .

Различают два типа параметров состояния: экстенсивные и интенсивные. *Экстенсивные* параметры пропорциональны количеству вещества системы. Их значение определяется суммированием по всем частям системы (например, объем, масса, заряд, площадь поверхности и пр.). *Интенсивные* параметры не зависят от количества вещества. Они являются аналогами сил (температура, давление, электрический потенциал, поверхностное натяжение). Интенсивными параметрами являются также удельные значения экстенсивных, например концентрации веществ или мольные объемы. Для характеристики термодинамической системы необходимо, чтобы среди параметров состояния был хотя бы один экстенсивный.

Всякое изменение параметров состояния называется *процессом*. Отметим некоторые частные виды процессов, с которыми в дальнейшем придется иметь дело:

- 1) изотермический ($T = \text{const}$);
- 2) изобарный ($p = \text{const}$);
- 3) изохорный ($V = \text{const}$);
- 4) адиабатический (нет обмена теплотой между системой и внешней средой);
- 5) изобарно-изотермический ($p = \text{const}$ и $T = \text{const}$);
- 6) изохорно-изотермический ($V = \text{const}$ и $T = \text{const}$).

Круговой процесс (цикл) — ряд изменений параметров состояния, заканчивающийся тем, что все они возвращаются к своим первоначальным значениям.

Состояние равновесия — такое состояние системы, при котором ее свойства не изменяются во времени и в ней отсутствуют потоки вещества или энергии. Надо иметь в виду, что в системах, находящихся в поле внешних сил (электрических, центробежных и т. д.), интенсивные свойства при равновесии могут изменяться от точки к точке. Как правило, мы будем рассматривать такие системы, в которых этими изменениями можно пренебречь. *Равновесное* состояние необходимо отличать от стационарного, при котором свойства во времени также не изменяются, но имеются потоки вещества или энергии.

Одним из исходных положений термодинамики является следующее. *Если на границе системы со стороны окружающей среды поддерживаются одинаковые значения интенсивных параметров, то система с течением времени обязательно придет в состояние равновесия. Если значения интенсивных параметров не одинаковы, то система придет в стационарное состояние.*

РАВНОВЕСНЫЙ И ОБРАТИМЫЙ ПРОЦЕССЫ

Равновесным (или квазистатическим) называется процесс, при котором система непрерывно проходит последовательный ряд равновесных состояний.

При использовании этого термина предполагается, что существует равновесие внутри рассматриваемой системы (между отдельными ее частями) и на границе системы с окружающей средой. Никаких ограничений на характер процессов взаимодействия между отдельными частями окружающей среды при этом не накладывается. Эти процессы могут быть и неравновесными.

Если процессы в окружающей среде также протекают равномерно, то имеется возможность возвращения рассматриваемой системы из любого промежуточного или конечного состояния в исходное таким образом, чтобы во внешней среде не осталось никаких изменений. В таком случае процесс называется *обратимым*.

Необходимым (и достаточным) условием того, чтобы процесс был равновесным, является равенство (а точнее, бесконечно малое различие) интенсивных параметров, действующих на

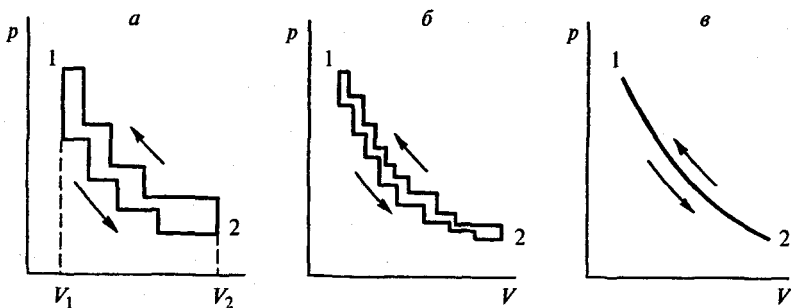


Рис. 2.1. Схемы изотермических процессов расширения газа: *а, б* — неравновесные процессы; *в* — равновесный процесс

систему со стороны окружающей среды и со стороны системы на окружающую среду.

Все реальные процессы не являются равновесными или обратимыми.

Зачем же вводится такое понятие? Как увидим позже, расчетные соотношения, основанные на законах термодинамики, могут быть найдены именно для равновесных обратимых процессов. Здесь же остановимся на одном весьма важном свойстве таких процессов, состоящем в том, что при обратимом процессе работа, совершаемая системой при переходе из начального состояния в конечное, максимальна, а работа, затрачиваемая на обратный перевод системы в начальное состояние, минимальна.

Представим себе газ, заключенный в термостатированный цилиндр, который снабжен поршнем,двигающимся без трения. В исходном состоянии давление газа p уравнивается внешним давлением на поршень, создаваемым, например, набором грузиков. На рис. 2.1, *а* схематически изображен процесс расширения газа от V_1 до V_2 при уменьшении внешнего давления на известные конечные величины (поочередное снятие грузиков). Течение процесса отображено нижней ломаной линией; за каждым скачкообразным уменьшением давления следует скачкообразное увеличение объема, продолжающееся до тех пор, пока система не придет в состояние равновесия. В этом состоянии система остается до нового скачкообразного уменьшения давления, производимого извне. Работа процесса

равна площади под ломаной линией:

$$A_{\Gamma} = \Sigma A_i = \Sigma p_i \Delta V_i.$$

Обратный процесс — сжатие — проводится аналогичным способом и отображается верхней ломаной линией. Система возвращается в исходное состояние и делает остановки в состояниях равновесия, которым отвечают точки, лежащие на той же кривой $p - V$, что и в прямом процессе. Очевидно, что работа, совершенная над системой при сжатии, больше работы, совершенной системой при расширении:

$$A_{\text{вн}} = \Sigma A_j > A_{\Gamma}.$$

На рис. 2.1, б изображен процесс, протекающий между теми же начальным и конечным состояниями, но скачки давления и объема здесь меньше, чем в процессе, рассмотренном ранее. Очевидно, что работа, совершенная газом в этом процессе, больше, чем работа, совершенная системой в первом процессе.

Если же изменять давление последовательно и многократно на бесконечно малую величину, то можно провести процесс так, чтобы система в каждый момент времени была бесконечно близка к равновесию. Тогда ломаные линии прямого и обратного процессов станут бесконечно близки друг к другу и к равновесной кривой, заключенной между ними. В пределе площади под линиями для прямого и обратного процессов совпадут (рис. 2.1, в).

При таком проведении процесса работа расширения, совершаемая системой ($A_{\Gamma} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$), будет наибольшей, а работа, затрачиваемая на сжатие газа, наименьшей. Очевидно также, что на любой стадии процесс можно направить в обратную сторону, для чего достаточно бесконечно малого изменения давления в противоположном направлении.

Рассмотрим еще некоторые понятия.

Внутренняя энергия U характеризует общий запас энергии системы. Она включает все виды энергии движения и взаимодействия частиц, составляющих систему: атомов, ядер, электронов, молекул, но в нее не входят кинетическая энергия системы в целом и потенциальная энергия в поле внешних сил.

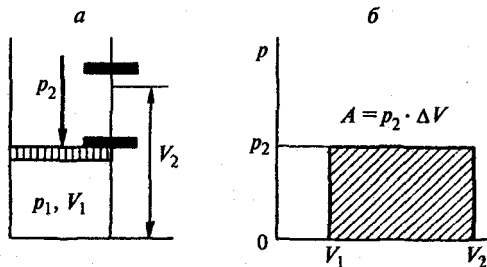


Рис. 2.2. Схема, иллюстрирующая зависимость работы от давления (объяснения в тексте)

Абсолютное значение U определить невозможно даже для простейших систем. Однако для целей термодинамики этого и не потребуется.

Важно количественно определить *изменение* внутренней энергии ΔU при переходе из одного состояния в другое: $\Delta U = U_2 - U_1$. Величина ΔU считается положительной, если в рассматриваемом процессе внутренняя энергия системы возрастает.

Работа A и теплота Q — две возможные формы передачи энергии от одной системы к другой.

Работа, совершаемая системой, обусловлена взаимодействием системы с внешней средой, в результате которого преодолеваются внешние силы, нарушившие равновесие в системе (работа — макроскопическая форма передачи энергии).

Для того чтобы система совершила работу, необходимо наличие внешних сил. Рассмотрим опять расширение газа, находящегося под поршнем.

Исходное давление газа — p_1 , объем — V_1 . Пусть на разной высоте над поршнем имеются два ограничителя (рис. 2.2, а), позволяющие удерживать поршень на разной высоте. Внешнее давление на поршень $p_2 < p_1$. При снятии нижнего ограничителя газ, расширяясь до объема V_2 , произведет работу $p_2(V_2 - V_1)$ (рис. 2.2, б). Чем меньше внешнее давление p_2 , тем меньше будет производимая газом работа. Наконец, если $p_2 = 0$, то при расширении газ работы не произведет. С другой стороны, если внешнее давление будет лишь на бесконечно малую величину

отличаться от давления газа $p_1 = p_2 + dp$, то произведенная газом работа будет максимальной.

Теплота является формой передачи энергии путем столкновений молекул соприкасающихся тел, т. е. путем теплообмена.

Теплообмен — микроскопическая, т. е. неупорядоченная, форма передачи энергии хаотически двигающимися частицами. Направление передачи теплоты определяется температурой.

И теплота и работа, в отличие от внутренней энергии, не являются свойствами системы. Передача теплоты или совершение работы осуществляются лишь при взаимодействии системы с внешней средой или другой системой.

Условимся считать положительными теплоту, полученную системой от окружающей среды, и работу, произведенную системой.

Работа и теплота измеряются в тех же единицах, что и энергия. В системе СИ (и МКСГ) такой единицей является джоуль (Дж). В литературе можно встретить выражение этих величин в калориях (кал): $1 \text{ кал} = 4,1840 \text{ Дж}$.

§ 2. НУЛЕВОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕМПЕРАТУРА

В 1931 г. Р. Фаулер сформулировал закон *транзитивности теплового равновесия*: если системы А и В находятся каждая в тепловом равновесии с системой С, то можно утверждать, что А и В находятся в тепловом равновесии друг с другом.

Это утверждение, которое получило название *нулевого закона термодинамики*, является одним из основных законов природы.

Пусть системы А и С до приведения их в контакт друг с другом обладали равновесными давлениями и объемами: p'_A, V'_A и p'_C, V'_C соответственно. Если привести эти системы в контакт, то установятся новые равновесные давления и объемы: p_A, V_A и p_C, V_C соответственно, но они уже не будут независимыми друг от друга. Теперь они связаны условием равновесия, причем $f_A(p_A, V_A) = f_C(p_C, V_C)$. Другими словами, существует функция $f(p, V)$, значение которой одинаково для двух систем, находящихся в равновесии друг с другом. Для трех систем,

рассмотренных выше,

$$f_A(p_A, V_A) = f_B(p_B, V_B) = f_C(p_C, V_C) = t. \quad (2.1)$$

Функция $f(p, V)$, определенная таким образом, называется *эмпирической температурой* t . Отсюда видно, что определение температуры возможно только для состояния равновесия.

Отметим еще, что из нулевого закона следует существование уравнения состояния, так как уравнение (2.1) эквивалентно уравнениям:

$$F(p, V, t) = 0$$

для каждой из контактирующих систем.

Нулевой закон лежит в основе измерения температуры с помощью термометров. Способов прямого измерения температуры нет. Поэтому измеряют те или иные свойства веществ, которые изменяются при нагревании или охлаждении (давление газа, электрическое сопротивление, объем жидкости и др.).

Эмпирические температурные шкалы строятся на трех допущениях: выбор размера градуса и положения нуля, а также допущение линейности изменения измеряемого свойства с температурой. Последнее допущение является необоснованным. Оно приводит к тому, что применение разных термометрических веществ или даже разных свойств одного и того же вещества может давать разные величины измеряемой температуры. А иногда могут возникать казусы. Например, при использовании воды в качестве термометрического вещества при нагревании от 0 до 4°C термометр будет показывать понижение температуры.

Наиболее удобной эмпирической шкалой температур является шкала идеального газа. В 1954 г. Международным комитетом мер и весов принято официальное определение температуры:

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

где n — число молей газа, V — объем, p — давление, R — газовая постоянная, выбранная так, что $T = 273,16^\circ\text{C}$ в тройной точке воды.

Величина 273,16 получается как обратное значение термического коэффициента расширения (или термического коэффициента давления) идеального газа. Она была найдена путем экстраполяции к $p \rightarrow 0$ зависимости этих величин от давления для реальных газов. (В качестве исходных реперных точек брались точки плавления льда и кипения воды при $p = 1$ атм) Этому интервалу приписывалось значение 100°C .

Основываясь на втором законе термодинамики, можно построить *абсолютную шкалу температур* (см. с. 72, примечание 6), которая не зависит от свойств термометрического вещества. Она совпадает с эмпирической шкалой идеального газа. Единица температуры в этой шкале — Кельвин — совпадает с единицей стоградусной шкалы Цельсия. Температуры в абсолютной шкале и шкале Цельсия связаны соотношением

$$T = t^\circ\text{C} + 273,15 \text{ К.}$$

В 1968 г. была принята международная практическая температурная шкала (МПТШ-68). Определяющими точками в ней являются тройная точка воды ($273,16 \text{ К} = 0,01^\circ\text{C}$) и точка кипения воды при 1 атм ($373,15 \text{ К} = 100^\circ$). Полное описание шкалы содержит прецизионные значения температуры, приписанные остальным определяющим точкам в интервале от $13,81 \text{ К} (-259,34^\circ\text{C})$ — тройная точка водорода, до $1337,58 \text{ К} (1064,43^\circ\text{C})$ — точка отвердевания золота. Определены также вторичные точки сравнения, удлиняющие шкалу до $3696 \text{ К} (3422^\circ\text{C})$, что соответствует точке плавления вольфрама.

Кроме температуры, соответствующей тройной точке воды, которая считается точной, температуры всех остальных точек сравнения отражают лишь наилучшую на текущий период оценку термодинамической температуры. Они постоянно уточняются.

§ 3. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон, или первое начало, термодинамики — это закон сохранения и превращения энергии в применении к тепловым процессам (т. е. к процессам, связанным с превращением теплоты и работы).

Закон сохранения и превращения энергии известен давно (Г. Лейбниц, М. В. Ломоносов и др.). Это универсальный закон, применимый как к явлениям в макросистемах, так и к явлениям, происходящим с участием малого числа молекул. Он был установлен в механике для взаимных переходов кинетической и потенциальной энергии, а впоследствии использован в теории электричества при анализе взаимных переходов электрической и магнитной энергии. В обоих случаях не учитывался теплообмен и рассматривались «однотипные» формы переходов энергии.

В термодинамике наряду с макроскопическими формами передачи энергии — работами различного рода — рассматривается теплота, т. е. совершенно иная по своей природе форма, передачи энергии.

Опыт показывает, что в макроскопических системах изменение энергии наблюдается в виде теплообмена и в виде работы различного рода. При этом оказывается, что алгебраическая сумма теплоты и работы при различных способах перехода из одного состояния в другое сохраняет постоянную величину, а в циклическом процессе она равна нулю. На основании таких экспериментальных фактов в первом законе термодинамики постулируется связь этой суммы с изменением внутренней энергии системы — функции, зависящей только от состояния системы.

Пусть к закрытой системе подведено количество теплоты Q . Эта теплота идет в общем случае на увеличение внутренней энергии и на совершение системой работы A .

Первое начало термодинамики может быть сформулировано так.

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

$$\Delta U = Q - A. \quad (2.2a)$$

Для одних и тех же начального и конечного состояний системы ΔU является одинаковым, т. е. изменение внутренней энергии не зависит от пути проведения процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Это означает, что внутренняя энергия является функцией состояния. Таким термином называют функцию от параметров состоя-

ния, если ее значение зависит только от параметров состояния и не определяется, в частности, процессами, предшествовавшими этому состоянию. Теплота и работа указанными свойствами не обладают: они не являются функциями состояния системы и зависят от пути проведения процесса. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, математическую запись первого начала термодинамики дают в дифференциальной форме следующим образом:

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (2.26)$$

Уравнения (2.2a) и (2.26) являются аналитическими выражениями первого закона термодинамики.

Открытие первого закона связывают с именами Р. Майера и Л. Джоуля, которые независимо друг от друга (в 1842 и 1845 гг.) показали эквивалентность теплоты и работы в циклическом процессе. Несколько позже (1850 г.) Р. Клаузиус показал, что из принципа эквивалентности теплоты и работы следует существование некоторого свойства системы, изменение которого равно алгебраической сумме теплоты и работы. Позднее это свойство назвали внутренней энергией. Г. Гельмгольц обобщил эти результаты, включив в уравнение баланса энергии наряду с механической работой другие виды работ.

В уравнениях (2.2a) и (2.26) A означает любой вид работы. В общем случае величина работы определяется суммой произведений действующих на систему сил на соответствующие пути. Часто рассматриваются процессы, в которых совершается только работа расширения ($A_{\text{мех}}$). Тогда $\delta A = pdV$ и $A = \int_1^2 pdV$. Первый закон в этом случае можно записать следующим образом:

$$dU = \delta Q - pdV \quad \text{или} \quad \Delta U = Q - \int_1^2 pdV.$$

Запишем выражения для δA при совершении других видов работ.

При поднятии груза P на высоту dh

$$\delta A = Pdh = mgdh, \quad (2.3a)$$

где m — масса, g — ускорение свободного падения.

При переносе заряда de между точками с разностью потенциалов φ

$$\delta A = \varphi de. \quad (2.36)$$

При изменении площади поверхности жидкости на величину $d\Omega$

$$\delta A = \sigma d\Omega, \quad (2.3в)$$

где σ — поверхностное натяжение.

Первое начало термодинамики в дифференциальной форме часто записывают в общем виде:

$$dU = \delta Q - p dV - \delta A', \quad (2.4)$$

где A' означает все виды работ, совершение которых не связано с изменением объема системы. A' называют «полезной» работой. Для химической термодинамики наиболее важна полезная работа, которую можно получить в результате химических превращений.

Закон сохранения энергии (2.4) связывает изменение внутренней энергии системы с величинами, характеризующими процесс, но не описывающими состояние системы.

Если выразить различные виды работы по соотношениям (2.3а)—(2.3в) как $P_k \cdot dx_k$ (где P_k — сила, x_k — соответствующая координата), то в общем случае с правой стороны равенства (2.4) будут стоять величины, относящиеся к внешней среде. Между тем для описания свойств системы надо перейти к ее параметрам. Это сделать удастся не всегда. Для экстенсивных величин в силу закона сохранения $dV_{\text{внешн}} = -dV_{\text{сист}}$, $de_{\text{внешн}} = -de_{\text{сист}}$ и т. д. Но для интенсивных параметров на границе системы могут возникать перепад давления Δp , разность потенциалов $\Delta\varphi$ и пр., что и является причиной протекания процессов.

Только при достижении равновесия интенсивные параметры системы и внешней среды на границе системы становятся равными друг другу. Поэтому только для равновесного процесса (когда $P_{k, \text{внешн}} = P_{k, \text{сист}} \pm \delta P_k$, где δP_k бесконечно мала) можно записать:

$$dU_{\text{сист}} = \delta Q_{\text{внешн}} - p_{\text{сист}} dV_{\text{сист}} - \varphi_{\text{сист}} de_{\text{сист}} - \dots \quad (2.5)$$

Однако на основе первого закона термодинамики в общем случае невозможно выразить δQ через параметры системы.

До сих пор рассматривались закрытые системы. В частном случае изолированных систем $\delta Q = 0$, $\delta A = 0$. В соответствии с первым законом термодинамики

$$dU = 0 \quad \text{и} \quad U = \text{const} \quad (2.6)$$

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

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

Для открытых систем надо учитывать, что внутренняя энергия — величина экстенсивная и зависит от массы системы. Поэтому первый закон термодинамики для открытых систем записывается в виде:

$$\Delta U = Q - A + E_M \quad \text{и} \quad dU = \delta Q - \delta A + dE_M, \quad (2.7)$$

где E_M — энергия, связанная с изменением массы системы.

Наконец, помимо теплообмена и работы макроскопических сил возможны другие механизмы обмена энергией между системой и внешней средой, например за счет взаимодействия с квантами лучистой энергии, проникающей радиацией, электромагнитным полем и т. д. В этих случаях в правой части (2.7) должны быть добавлены соответствующие слагаемые. Обозначив получаемую системой этими способами энергию через E^* , получим наиболее общее выражение первого закона термодинамики:

$$\Delta U = Q - A + E_M + E^* \quad \text{и} \quad dU = \delta Q - \delta A + dE_M + dE^*. \quad (2.7a)$$

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К НЕКОТОРЫМ ПРОЦЕССАМ, В КОТОРЫХ МОЖЕТ СОВЕРШАТЬСЯ ТОЛЬКО РАБОТА РАСШИРЕНИЯ

Изотермическое равновесное расширение идеального газа

Ранее идеальный газ определяли как газ, состояние которого описывается уравнением Менделеева—Клапейрона. Другим признаком идеального газа является подчинение закону Гей-Люссака—Джоуля, согласно которому внутренняя энергия

идеального газа зависит только от температуры, но не зависит от давления и объема, и закону Бойля, т. е.

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

Теоретически закон Гей-Люссака—Джоуля можно вывести с помощью второго закона термодинамики (с. 104), но установлен он был опытным путем. Опыты Л. Гей-Люссака (1809 г.) и Дж. Джоуля (1844 г.) заключались в следующем. Система из двух баллонов, соединенных трубкой с краном, помещалась в сосуд с водой, температура которой измерялась термометром. В одном из баллонов находился газ при некотором давлении p_1 , другой баллон был пустой ($p_2 = 0$). При открывании крана первый баллон охлаждался, второй нагревался, но после установления равновесия температура воды в сосуде оставалась такой же, как до начала опыта. Следовательно, теплота расширения равнялась нулю: $Q = 0$. Так как объем системы из двух сосудов оставался постоянным, то и работа $A = 0$. Следовательно, в соответствии с первым законом термодинамики $\Delta U = 0$, т. е. внутренняя энергия идеального газа не изменяется при изменении его объема.

Более точно Дж. Джоуль и В. Томсон показали позднее (1852–1862), что $Q \neq 0$ (вследствие затрат энергии на преодоление сил взаимного притяжения молекул), но эти отличия были тем меньше, чем меньше давление и выше температура. Экстраполируя, они получили $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ для идеального газа.

Перейдем теперь к изотермическому расширению идеального газа. Пусть идеальный газ (в количестве n моль) расширяется обратимо и изотермически. В соответствии с законом Гей-Люссака—Джоуля $\Delta U = 0$. Следовательно, $Q = A$, т. е. вся теплота, подведенная к газу, идет на работу расширения.

Таким образом, работа обратимого изотермического расширения идеального газа совершается только за счет подведенной теплоты. Величина этой работы

$$A = Q = \int_1^2 p dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (2.8a)$$

Заметим, что чем меньше T , тем меньше A .

Изоэтермическое равновесное расширение реального газа

В этом случае, чтобы рассчитать работу, надо выразить p через V по уравнению состояния, подставить в выражение $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ и взять интеграл.

Например, для одного моля газа Ван-дер Ваальса:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} - a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \quad (2.86)$$

При использовании вириального уравнения

$$A = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right) dV. \quad (2.8в)$$

Здесь вириальные коэффициенты берутся для фиксированной температуры T , при которой проводится процесс.

Для реальных газов закон Гей-Люссака—Джоуля не выполняется. Поэтому $\Delta U_T \neq 0$ и $Q \neq A$.

Изохорный процесс

Для изохорного процесса $V = \text{const}$, или $dV = 0$.

Следовательно, $\int_1^2 p dV = 0$ и $\Delta U_V = Q_V$, т. е. вся теплота, подведенная к системе, идет на увеличение U .

Таким образом, Q_V является мерой изменения U (в этом процессе работы быть не может).

Изобарный процесс

Для изобарного процесса $p = \text{const}$.

В соответствии с первым законом

$$\Delta U_p = Q_p - p \int_{V_1}^{V_2} dV = Q_p - p(V_2 - V_1), \quad (2.9)$$

или

$$Q_p = \Delta U_p + p(V_2 - V_1), \quad (2.10)$$

т. е. не вся теплота, подведенная к системе, идет на увеличение внутренней энергии. Часть ее расходуется на работу расширения.

Выражение (2.10) можно записать в виде

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Для последующего удобно ввести новую функцию $H = U + pV$, называемую энтальпией.

Из (2.10) видно, что

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H_p, \quad (2.11)$$

т. е. теплота изобарного процесса Q_p равна изменению энтальпии при $p = \text{const}$.

В циклическом процессе $\Delta H = 0$ (так как $\Delta U = 0$ и $\Delta(pV) = 0$; попутно отметим, что алгебраическая комбинация величин, зависящих только от состояния системы, является функцией состояния, в частности произведение pV — функция состояния).

Таким образом, H — функция состояния, т. е. ΔH не зависит от пути проведения процесса.

Рассмотренный материал показывает, что в двух указанных случаях ($p = \text{const}$ или $V = \text{const}$; $A' = 0$) теплота (Q_p или Q_V) приобретает свойства функции состояния.

Из определения энтальпии следует, что для любого процесса

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p. \quad (2.12)$$

Для процесса при постоянном давлении

$$\Delta H_p = \Delta U_p + p\Delta V, \quad (2.12a)$$

а при постоянном объеме

$$\Delta H_V = \Delta U_V + V \Delta p. \quad (2.126)$$

Для химической термодинамики наиболее интересными процессами являются химические реакции. Если при рассмотрении химической реакции в закрытой системе температуры исходных и конечных веществ одинаковы и для газообразных веществ можно использовать уравнение состояния идеального газа, то $\Delta(pV) = \Delta nRT$ и

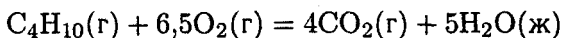
$$\Delta H_T = \Delta U_T + \Delta n_r RT, \quad (2.13)$$

где Δn_r — изменение числа молей газообразных продуктов.

Если в реакции наряду с газообразными участвуют жидкие или твердые вещества, то при $\Delta n_r \neq 0$ величиной $\Delta(pV)$ для конденсированных фаз можно пренебречь и также использовать соотношение (2.13).

Если все участники реакции находятся в конденсированном состоянии, то различия между ΔU и ΔH незначительны.

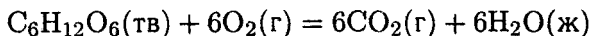
Например, для реакции



$\Delta n_r = -3,5$. Поэтому при $T = 298 \text{ К}$

$$\Delta H - \Delta U = -3,5 \cdot 298 \cdot 1,987 = -2072,4 \text{ кал} = -8671,1 \text{ Дж.}$$

В то же время для окисления глюкозы



$\Delta n_r = 0$ и $\Delta H \approx \Delta U$, хотя величина Δn в конденсированных фазах не равна нулю.

Теплоемкость

Теплоемкостью называется отношение количества сообщенной системе теплоты к наблюдаемому при этом повышению температуры (при отсутствии химической реакции, переходов вещества из одного агрегатного состояния в другое и $A' = 0$).

Теплоемкость обычно рассчитывают либо на 1 г вещества (удельная теплоемкость c), либо на 1 моль (молярная теплоемкость C). Различают среднюю и истинную теплоемкости.

Средняя теплоемкость $\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$. Истинная теплоемкость соответствует бесконечно малому изменению температуры:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (2.14)$$

Легко получить связь между истинной и средней теплоемкостями. Из (2.14) имеем

$$\delta Q = C dT \quad \text{и} \quad Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT.$$

Подставив значение Q в выражение для \bar{C} , получим

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT. \quad (2.15)$$

Теплоемкость в общем случае не является свойством системы, так как зависит от пути процесса.

В зависимости от условий, при которых производят нагревание, различают, например, теплоемкости при постоянном объеме C_V и при постоянном давлении C_p . При постоянном объеме вся теплота идет на увеличение внутренней энергии; при постоянном давлении кроме увеличения внутренней энергии совершается работа расширения.

Из первого закона термодинамики следует, что

$$nC_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,x} \quad \text{и} \quad nC_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,x}.$$

Индекс x означает постоянство всех остальных координат состояния (т. е. $A' = 0$). Оба соотношения справедливы для любых веществ и любых агрегатных состояний.

Именно потому, что теплоемкости C_p и C_V выражаются через частные производные от функций состояния H или U соответственно, они и находят широкое применение в термодинамике.

Для других процессов теплота не равна изменению какой-либо функции состояния, и теплоемкость не имеет такой простой расшифровки, как для изохорных и изобарных процессов.

Для примера возьмем изотермический процесс. Если исходить из определения (2.14), то в зависимости от знака δQ теплоемкость будет равна либо $+\infty$, либо $-\infty$.

Для идеального газа, поскольку внутренняя энергия не зависит от объема и давления,

$$dU = nC_V dT \quad \text{и} \quad dH = nC_p dT. \quad (2.16)$$

Чтобы найти связь между C_p и C_V , надо продифференцировать по температуре выражение $H = U + pV$. Для идеального газа $pV = nRT$ и

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR.$$

Отсюда для одного моля $C_p = C_V + R$

$$\text{или} \quad C_p - C_V = R. \quad (2.17)$$

В общем случае (реальные газы, любые другие вещества) соотношение между C_p и C_V можно получить как следствие из первого начала термодинамики:

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (2.4a)$$

Считаем, что система не совершает полезную работу и в ней не происходят фазовые превращения.

Поскольку dU — полный дифференциал, то

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (2.18)$$

Из 2.4a и 2.18 имеем

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (2.19)$$

Поделим (2.19) на dT при постоянном p :

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

Отсюда

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.20)$$

Запишем первое начало термодинамики через энтальпию

$$\delta Q = dH - V dp. \quad (2.46)$$

Пусть $H = H(p, T)$. Тогда

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp. \quad (2.21)$$

Поделим (2.21) на dT при постоянном V :

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \equiv C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Отсюда

$$C_p - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (2.22)$$

Из соотношений (2.20) и (2.22) получается формула (2.17) для идеального газа, если подставить в них

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

и производные $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, которые получаются из уравнения состояния идеального газа.

Для жидкостей и твердых веществ коэффициент термического расширения обычно очень мал. Поэтому, как видно из уравнения (2.20), для них с достаточной точностью можно считать, что

$$C_p = C_V,$$

хотя и существуют редкие исключения из этого правила.

Зависимость теплоемкости индивидуальных веществ от температуры не может быть определена через другие свойства

вещества на основании законов термодинамики. Она изучается экспериментально. Теория разрабатывается методами статистической физики.

Согласно кинетической теории, средняя кинетическая энергия молекул идеального газа

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} k_B T,$$

где k_B — константа Больцмана.

Средняя энергия не зависит от объема, давления, молекулярной массы.

Для одноатомного идеального газа внутренняя энергия определяется кинетической энергией его молекул. Для одного моля она равна

$$U - U_0 = \frac{3}{2} RT,$$

где U_0 — внутренняя энергия при $T = 0$.

Отсюда следует, что $C_V = \frac{3}{2} R$ и $C_p = \frac{5}{2} R$.

Одноатомная молекула газа обладает тремя поступательными степенями свободы. Согласно приближенному правилу классической механики о равном распределении энергии по степеням свободы, на каждую из них приходится одинаковое количество энергии ($\frac{1}{2} RT$ в расчете на моль). Следовательно, вклад в теплоемкость от одной поступательной степени свободы моля идеального газа

$$C_V^t = \frac{1}{2} R.$$

Многоатомные молекулы имеют также вращательные и колебательные степени свободы. Общее число степеней свободы N -атомного газа

$$f_{\text{общ}} = 3N,$$

из них три поступательные, две (для линейных молекул) или три (для нелинейных) вращательные. Остальные степени свободы являются колебательными.

Таким образом, N -атомная молекула имеет $(3N - 5)$ или $(3N - 6)$ колебательных степеней свободы в зависимости от того, является она линейной или нелинейной.

Поступательную энергию молекул можно записать так:

$$\varepsilon_t = \frac{mv^2}{2} = \frac{P^2}{2m},$$

где m — масса, v — скорость молекулы, P — момент количества движения.

Энергия вращательного движения также содержит один квадратичный член:

$$\varepsilon_r = \frac{P_r^2}{2I},$$

где P_r — вращательный момент количества движения, I — момент инерции молекулы. Каждая вращательная степень свободы вносит вклад, равный $\frac{1}{2}R$.

Наконец, колебательная энергия содержит два квадратичных члена:

$$\varepsilon_\nu = \frac{P^2}{2m} + \frac{fx^2}{2},$$

где f — силовая постоянная, x — смещение.

С колебательным движением связаны два вида энергии — кинетическая и потенциальная. В связи с этим, согласно принципу равного распределения энергии, теплоемкость включает два вклада (каждый по $\frac{1}{2}R$) на каждую колебательную степень свободы.

Экспериментально измеренные при невысоких температурах теплоемкости многоатомных молекул обычно меньше рассчитанных указанным выше способом.

Так, для двухатомных газов (O_2 , N_2 и др.) при температурах около 300 К $C_V = \frac{5}{2}R$, а $C_p = \frac{7}{2}R$. Объяснение этому факту, даваемое с помощью квантовой механики, состоит в том, что вклад колебательных степеней свободы зависит от температуры. Для многих газов при комнатной температуре он мал. С ростом температуры этот вклад увеличивается и достигает значения, даваемого классической механикой (R на каждую колебательную степень свободы).

Эмпирические зависимости теплоемкости индивидуальных веществ от температуры обычно описывают степенными полиномами вида

$$C_p = a + bT + dT^2 + \frac{d'}{T^2} + eT^3 + \dots \quad (2.23)$$

Для многих веществ коэффициенты a , b и др. (с указанием температурного интервала) приведены в справочниках термодинамических свойств.

Интересна температурная зависимость теплоемкости кристаллических веществ при низких температурах:

$$C_p \simeq C_V = eT^3,$$

где e — константа.

Эта зависимость выполняется до температуры в десятки кельвинов для одноатомных кристаллов, а также для ряда двухатомных, например таких как SeTe , и в более узком диапазоне температур вблизи 0 К для многоатомных. Не выполняется она для кристаллов со слоистой структурой.

Адиабатический процесс

Из первого закона термодинамики следует, что для адиабатического процесса ($\delta Q = 0$)

$$-dU = \delta A \quad \text{и} \quad \Delta U = - \int_1^2 pdV,$$

т. е. работа производится только за счет изменения внутренней энергии (следовательно, температура системы изменяется). В таком процессе работа и ΔU равны, но имеют разные знаки.

Для идеального газа

$$-nC_V dT = pdV. \quad (2.24)$$

Поэтому работу адиабатического процесса в этом случае можно рассчитать по формуле

$$A = -n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = nC_V(T_1 - T_2). \quad (2.25)$$

Для получения уравнения адиабаты идеального газа надо выразить p в (2.24) через другие параметры с помощью уравнения состояния и проинтегрировать. Удобно при этом выразить R через разность $C_p - C_V$ и ввести обозначение $\gamma = C_p/C_V$. Разделение переменных приводит к выражению

$$-\frac{dT}{T} = (\gamma - 1) \frac{dV}{V}. \quad (2.26)$$

Интегрирование (2.26) дает

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (2.27)$$

Подставляя в (2.27) $T = \frac{pV}{R}$, получим

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (2.28)$$

Поскольку $\gamma > 1$, адиабата в координатах $p-V$ идет круче изотермы.

Для характеристики изменения состояния газа при различных процессах удобно воспользоваться объемной диаграммой, на которой состояние газа характеризуется точками в координатах $p-V-T$. Рассмотрим такую диаграмму для идеального газа (рис. 2.3).

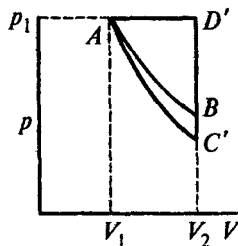
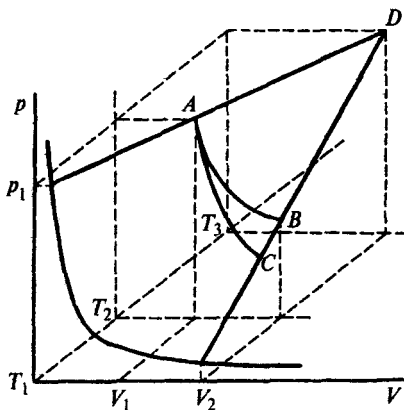


Рис. 2.3. Изображение различных процессов на $p-V-T$ -диаграмме состояния идеального газа

Рис. 2.4. Изображение различных процессов на плоской $p-V$ -диаграмме

Каждое равновесное состояние идеального газа изображается точкой с координатами p , V , T . Совокупность точек, соответствующих уравнению состояния, представляет собой поверхность, сечения которой плоскостями $T_1 = \text{const}$, $T_2 = \text{const}$ и т. д. дают ветви гипербол (с увеличением температуры они удаляются от оси температур). Сечения поверхности плоскостями $p = \text{const}$ и $V = \text{const}$ являются прямыми линиями.

Пусть исходное состояние газа характеризуется координатами точки A на диаграмме (p_1 , V_1 , T_2). Сравним изменение состояния для различных равновесных процессов расширения газа до объема V_2 . Для изотермического процесса изменение происходит в соответствии с кривой AB . Для адиабатического процесса при расширении газа температура понижается и процесс изображается кривой AC . Для изобарного процесса изменение идет по прямой AD . В изохорном процессе при $V_2 = \text{const}$ изменение происходит, например, по прямой CD .

Соответствующая p - V -диаграмма, которая представляет собой проекцию на плоскость $T_2 = \text{const}$, показана на рис. 2.4. Работа, совершаемая газом в рассмотренных процессах, характеризуется площадями фигур, заключенных между осью абсцисс, прямыми $V_1 = \text{const}$ и $V_2 = \text{const}$ и соответствующими каждому процессу кривыми AB , AC' и AD' . В изохорном процессе ($C'D'$) работа не совершается.

ТЕРМОХИМИЯ

При химических превращениях происходит изменение внутренней энергии системы, обусловленное тем, что внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии прореагировавших веществ.

Изучение этих изменений имеет большое значение для термодинамических расчетов и, кроме того, является одним из путей изучения энергии отдельных химических связей в молекуле и количественной оценки прочности этих связей. Изменение внутренней энергии происходит в химических реакциях (как и в других процессах) путем поглощения или выделения теплоты и совершения работы. Работа обычно мала. Ее можно вычислить или ею можно пренебречь.

Теплота реакции имеет значительную величину и во многих случаях может быть непосредственно измерена.

Изучением теплот химических реакций занимается *термохимия*.

Для последующего изложения удобно ввести понятие о тепловом эффекте химической реакции. *Тепловым эффектом химической реакции* называется теплота, выделяемая или поглощаемая в результате реакции, протекающей при следующих условиях.

1. Объем или давление постоянны ($p = \text{const}$ или $V = \text{const}$).
2. Не совершается никакой работы, кроме работы расширения, т. е. $A' = 0$.
3. Температура исходных веществ и продуктов одинакова ($T_1 = T_2$).

Закон Гесса

Основой термохимии является закон Гесса (или закон постоянства сумм теплот реакции), согласно которому *тепловой эффект химической реакции определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов, но не зависит от промежуточных химических реакций, т. е. от способа перехода от исходного состояния к конечному*.

Для примера рассмотрим получение водного раствора NH_4Cl из $\text{NH}_3(\text{г})$, $\text{HCl}(\text{г})$ и воды (ж). Процесс можно провести двумя путями.

I путь:

- 1) $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв})$ выделяется 41,85 ккал/моль
- 2) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв}) + \text{aq} = \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{aq}$ поглощается 3,92 ккал/моль

Результат: выделяется 37,93 ккал/моль.

II путь:

- 3) $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{aq} = \text{NH}_3 \cdot \text{aq}$ выделяется 8,35 ккал/моль
- 4) $\text{HCl}(\text{г}) + \text{aq} = \text{HCl} \cdot \text{aq}$ выделяется 17,32 ккал/моль
- 5) $\text{HCl} \cdot \text{aq} + \text{NH}_3 \cdot \text{aq} = \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{aq}$ выделяется 12,27 ккал/моль

Результат: выделяется 37,94 ккал/моль.

Удобно использовать схему такого типа, как представленная на рис. 2.5, где Q_1 , Q_2 и т. д. — тепловые эффекты соответствующих реакций.

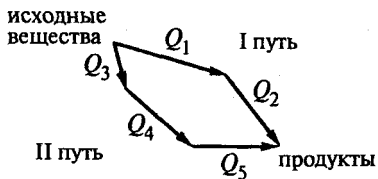


Рис. 2.5. Схема, иллюстрирующая закон Гесса

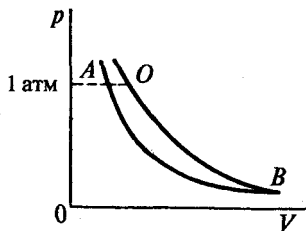


Рис. 2.6. Изотермы реального и идеального газов

Закон постоянства сумм теплот реакции, установленный в 1836—1840 гг. русским ученым Г. И. Гессом на основании анализа экспериментальных данных, может рассматриваться как следствие первого закона термодинамики при соблюдении первых двух указанных выше условий.

Невыполнение второго условия, что, например, имеет место при проведении реакции в электрохимической ячейке при отборе разного количества электрической энергии, приводит к тому, что теплота реакции изменяется.

Третье условие введено для удобства сопоставления тепловых эффектов.

Тепловые эффекты $Q_p = \Delta H_p$ и $Q_V = \Delta U_V$ зависят от температуры и в меньшей степени от давления.

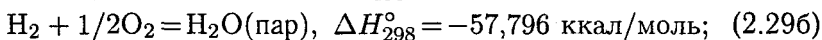
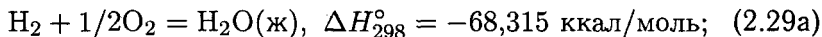
Для удобства сопоставления тепловых эффектов, а также и других термодинамических функций вводится представление о стандартном состоянии вещества. Для твердых и жидких веществ в качестве стандартных принимаются их устойчивые состояния при внешнем давлении 1 атм. Например, S(ромб), C(графит), I_2 (тв), H_2O (ж). В последнем случае иногда используется пар. Для газов в качестве стандартного принимается состояние идеального газа при давлении 1 атм. В ряде случаев это состояние весьма далеко от реального. Например, для воды при $25^\circ C$ стандартное состояние H_2O (пар) является гипотетическим, так как давление насыщенного пара при $25^\circ C$ равно 0,0312 атм и сжать его до $p = 1$ атм при этой температуре невозможно.

При переходе от экспериментальных значений термодинамических функций к стандартным и наоборот надо учитывать

отклонения поведения газа при $p = 1$ атм и данной температуре от поведения идеального газа. Чтобы пояснить, как осуществляется этот учет, обратимся к рис. 2.6, на котором схематично представлены изотермы реального и идеального газов при 25°C . Точка « O » соответствует стандартному состоянию, точка « A » — реальному состоянию газа при $p = 1$ атм. Переход от реального состояния к стандартному осуществляют путем изотермического расширения реального газа до точки « B », в которой отклонения от поведения идеального газа становятся ничтожно малыми, и последующего сжатия по изотерме идеального газа до точки « O » ($p = 1$ атм). Для этого пути подсчитывают изменение соответствующей термодинамической функции. Если изотермы реального и идеального газов при $p \leq 1$ атм близки, то поправки на неидеальность малы. Если же отклонения велики, то поправки могут иметь заметную величину.

Стандартные состояния могут выбираться при любых температурах. В справочных изданиях часто приводят значения термодинамических функций при 25°C (298,15 К).

Например, для реакции образования воды:



Значок « $^\circ$ » указывает на стандартные состояния всех участников реакции, индекс 298 означает, что величины $Q_p = \Delta H^\circ$ даются для 298,15 К.

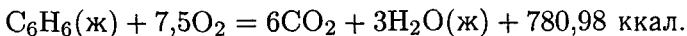
Приведенная запись показывает, что превращение 1 моль H_2 и 1/2 моль O_2 , взятых в их стандартных состояниях, в 1 моль H_2O (ж) или 1 моль H_2O (пар) в стандартном состоянии характеризуется указанными тепловыми эффектами. Различие в величинах ΔH° определяется тепловым эффектом фазового перехода при 298 К жидкой воды при $p = 1$ атм в гипотетический пар при $p = 1$ атм.

Чтобы сравнить эту величину с практически измеряемой теплотой испарения воды при 25°C , надо учесть ΔH перехода от $p = 0,0312$ атм к $p = 1$ атм по изотерме идеального газа (для водяного пара при $p = 0,0312$ атм отклонения от идеального газа невелики).

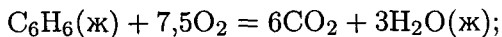
Существует два способа записи теплот реакций и соответственно две системы знаков. В дальнейшем будет использовать-

ся так называемая термодинамическая система. В этой системе, как уже говорилось, теплота считается положительной, если она получена системой.

В ряде книг используется «термохимическая» система, в которой теплота считается положительной, если она выделяется. Уравнения реакции в этой системе записываются следующим образом:



В термодинамической системе записывают уравнение реакции и рядом указывают величину разности между внутренними энергиями (или энтальпиями) продуктов реакции и исходных веществ:



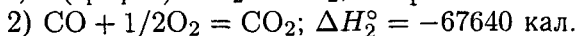
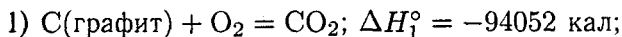
$$Q_p = \Delta H_{298}^\circ = -780,98 \text{ ккал.}$$

Символы (ж), (тв), (г) указывают агрегатное состояние, если оно не очевидно. Могут также указываться давление, если оно отличается от 1 атм, концентрация вещества в растворе и другие условия.

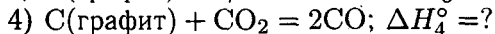
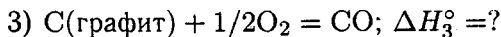
Для характеристики тепловых эффектов реакций чаще используются величины ΔH , реже ΔU . О связи между этими величинами говорилось ранее (с. 36—37).

Практическое значение закона Гесса прежде всего состоит в том, что с его помощью можно вычислить неизвестную теплоту реакции путем комбинирования стехиометрических уравнений и теплот других реакций, изученных термохимически. Например, теплоты реакций $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}$ и $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ непосредственно измерить очень сложно, так как эти реакции «в чистом виде» осуществить нельзя. Однако с помощью закона Гесса их можно вычислить, зная теплоты реакций окисления монооксида углерода и графита до CO_2 . Рассмотрим этот пример (указаны ΔH° для 298 К).

Известно:



Найти ΔH° для реакций:



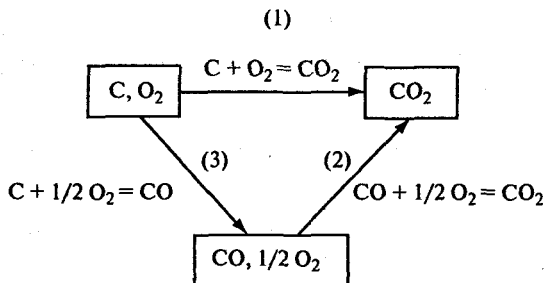


Рис. 2.7. Схема расчета по закону Гесса

На основании исходных данных удобно составить схему возможных путей образования CO_2 (рис. 2.7).

По закону Гесса $\Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ$.

К такому же результату можно прийти, учитывая, что уравнение реакции (3) можно получить, вычитая из уравнения (1) уравнение (2). Аналогичная операция с тепловыми эффектами даст опять

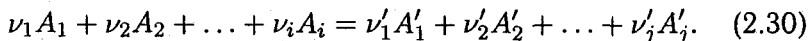
$$\Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ = -26412 \text{ кал.}$$

Для получения уравнения (4) надо вычесть из уравнения (1) уравнение (2), умноженное на 2. Поэтому

$$\Delta H_4^\circ = \Delta H_1^\circ - 2\Delta H_2^\circ = 41272 \text{ кал.}$$

Теплоты образования химических соединений

Рассмотрим реакцию



Здесь ν_i и ν'_j — стехиометрические коэффициенты. Обозначим через \underline{U}_i мольные внутренние энергии каждого из исходных веществ, а через \underline{U}_j — мольные внутренние энергии каждого из продуктов реакции.

Тепловой эффект химической реакции Q_V равен разности внутренних энергий продуктов и исходных веществ:

$$Q_V = \Delta U = U_{\text{прод}} - U_{\text{исх}} = \sum_1^j \nu'_j U_j - \sum_1^i \nu_i U_i. \quad (2.31a)$$

Аналогичным образом

$$Q_p = \Delta H = H_{\text{прод}} - H_{\text{исх}} = \sum_1^j \nu'_j H_j - \sum_1^i \nu_i H_i. \quad (2.31б)$$

Абсолютные значения внутренних энергий и энтальпий индивидуальных веществ неизвестны, однако это не имеет значения, так как внутренние энергии и энтальпии можно отсчитывать от любого уровня, одинакового для исходных веществ и продуктов реакции. Тогда величины H и U , характеризующие начало отсчета, будут исключены из окончательного результата, поскольку в левой и правой частях уравнения реакции находится одинаковое число атомов, из которых состоят реагирующие вещества.

Удобно в качестве исходного состояния каждого элемента выбрать состояние простого вещества, оговорив условия (температуру и давление), при которых оно находится, и использовать в расчетах *теплоты* или *энтальпии образования* веществ — тепловые эффекты реакций образования моля данного вещества из соответствующих количеств простых веществ при выбранных условиях. Теплоты образования могут быть как положительными, так и отрицательными. Для простых веществ они равны нулю.

Ранее в термохимии в качестве исходного выбиралось состояние простого вещества при 1 атм и 25°C (например, N_2 , O_2 , H_2 , $S_{\text{ромб}}$, $C_{\text{графит}}$ и т. п.)¹⁾. Теплоты образования при этих условиях назывались стандартными.

В 1975 г. комиссия по термодинамике Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендовала принять, что энтальпии образования всех элементов в их стандартных состояниях равны нулю при любой температуре.

¹⁾ Исключение составлял фосфор, для которого в качестве исходного брали белый фосфор.

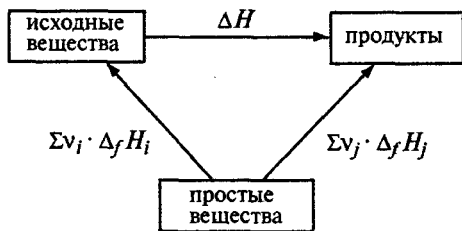


Рис. 2.8. Схема расчета $\Delta_r H$ по $\Delta_f H$

В современных таблицах термодинамических свойств для каждого вещества наряду с ΔH_{298}° приведены энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ для значений температур через 100 К, начиная от 0 К, или разности энтальпий образования при температурах T К и 0 К ($H_T^\circ - H_0^\circ$), называемые просто энтальпиями веществ.

Используя закон Гесса, легко показать, что тепловой эффект реакций вместо уравнений (2.31а) и (2.31б) может быть рассчитан по теплотам образования исходных веществ и продуктов.

В самом деле, из приведенной на рис. 2.8 схемы видно, что

$$\Delta H = \sum_1^j \nu_j \Delta_f H_j - \sum_1^i \nu_i \Delta_f H_i. \quad (2.32)$$

Поскольку суммарный тепловой эффект образования исходных веществ из простых веществ

$$\sum_1^i \nu_i \Delta_f H_i = \sum_1^i \nu_i \underline{H}_i - \sum_1^k \nu_k \underline{H}_k,$$

где k — число простых веществ, \underline{H}_k — их энтальпии, а суммарный тепловой эффект образования продуктов из тех же количеств простых веществ выражается как

$$\sum_1^j \nu_j \Delta_f H_j = \sum_1^f \nu_j \underline{H}_j - \sum_1^k \nu_k \underline{H}_k,$$

уравнение (2.32) эквивалентно уравнению (2.31б).

Стандартные теплоты образования, или стандартные энтальпии образования, сведены в таблицы. Они обозначаются как $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$, или $\Delta_f H^\circ$ ²⁾. Некоторые примеры даны в табл. 2.1.

ТАБЛИЦА 2.1

Энтальпии образования при 298 К и $p = 1$ атм, ккал/моль

| Элемент или простое вещество | $\Delta_f H^\circ$ | Соединение | $\Delta_f H^\circ$ |
|------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------|
| C(алмаз) | 0,437 | CO(г) | -26,416 |
| C(графит) | 0,000 | CO ₂ (г) | -94,052 |
| H(г) | 52,098 | D ₂ O(г) | -59,561 |
| H ₂ (г) | 0,000 | D ₂ O(ж) | -70,411 |
| I(г) | 25,516 | HCl(г) | -22,06 |
| I ₂ (тв) | 0,000 | H ₂ O(г) | -57,796 |
| I ₂ (г) | 14,922 | H ₂ O(ж) | -68,315 |
| O ₂ (г) | 0,000 | CH ₄ (г) | -17,88 |
| Q ₃ (г) | 34,000 | C ₂ H ₂ (г) | 54,021 |
| S(тв) (монокл) | 0,071 | C ₂ H ₄ | 12,54 |
| S(тв) (ромб) | 0,000 | C ₂ H ₆ | -20,25 |
| S(г) | 65,222 | C ₆ H ₆ (г) | 19,82 |
| | | C ₂ H ₆ (ж) | 11,72 |
| | | C ₂ H ₅ OH(ж) | -66,19 |
| | | H ₂ NCH ₂ CO ₂ H(тв) (глицин) | -126,33 |

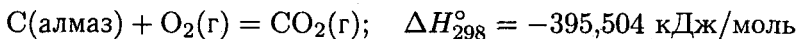
Ионы в водном растворе (см. с. 58)

| Ион | $\Delta_f H^\circ$ | Ион | $\Delta_f H^\circ$ |
|-------------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| H ₃ O ⁺ | 0,000 | SO ₄ ²⁻ | -217,73 |
| OH ⁻ | -54,98 | Li ⁺ | -66,55 |
| F ⁻ | -79,79 | Na ⁺ | -57,46 |
| Cl ⁻ | -39,94 | K ⁺ | -60,29 |
| Br ⁻ | -29,02 | NH ₄ ⁺ | -31,63 |
| I ⁻ | -13,27 | Ca ²⁺ | -129,77 |

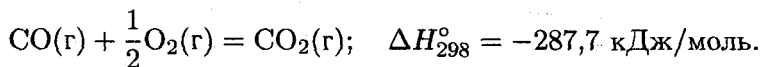
²⁾ В 1974 г. комиссия ИЮПАК приняла соглашение о символах при записи изменений термодинамических функций. В соответствии с этим соглашением тип процесса обозначается соответствующими латинскими буквами (см. список обозначений — с. 389) в нижнем индексе после знака Δ , а условия указываются в индексах знака функции. Например: $\Delta_r U_{400}^\circ$, $\Delta_v H_T^\circ$.

Приведенные ранее тепловые эффекты реакций (2.29а и 2.29б) и реакции 1 (с. 49) являются стандартными энтальпиями образования воды и CO_2 .

С другой стороны, тепловые эффекты реакций

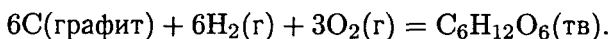


и

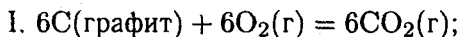


по которым получается CO_2 (г) в стандартных условиях, отличаются от стандартной энтальпии образования CO_2 , так как в первом случае один из элементов (углерод) не находится в стандартных условиях, а во втором случае одно из исходных веществ (СО) не является простым.

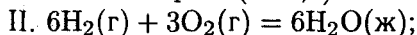
Надо отметить, что во многих случаях теплоты образования экспериментально определить нельзя. Тогда их рассчитывают по тепловым эффектам других реакций. Например, для глюкозы $\Delta_f H_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^{\circ}$ соответствует тепловому эффекту реакции



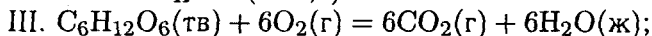
Эта реакция прямым путем неосуществима, однако теплоту образования глюкозы можно найти путем расчета по закону Гесса из других термохимических величин. Уравнение интересующей нас реакции можно получить, комбинируя уравнения (I + II - III):



$$\Delta H_{\text{I}} = 6(-94,0) = -564 \text{ ккал.}$$



$$\Delta H_{\text{II}} = 6(-68,3) = -410 \text{ ккал.}$$



$$\Delta H_{\text{III}} = -670 \text{ ккал.}$$

Аналогичная комбинация энтальпий дает энтальпию образования глюкозы:

$$\Delta H_{\text{I}} + \Delta H_{\text{II}} - \Delta H_{\text{III}} = \Delta_f H_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^{\circ}.$$

Следовательно, $\Delta_f H_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^{\circ} = -564 - 410 + 670 = -304 \text{ ккал/моль.}$

В рассмотренном примере теплота образования рассчитана из теплот сгорания.

Теплоты сгорания

В экспериментальной термохимии одним из важнейших методов является метод сжигания навески вещества в избытке кислорода в специальном приборе — калориметрической бомбе — с измерением выделившегося количества теплоты и расчетом теплот сгорания.

Теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом с образованием высших оксидов входящих в это соединение элементов или соединений этих оксидов. Для органических соединений это CO_2 , H_2O (г) или H_2O (ж), SO_2 и другие соответствующие продукты. Если среди продуктов реакции помимо оксидов присутствуют другие вещества (например, N_2 , HCl), это специально отмечается.

Комбинируя теплоты сгорания, можно вычислить теплоты любой химической реакции.

Расчет тепловых эффектов различных реакций по теплотам сгорания основан на применении закона Гесса. Из схемы процесса (рис. 2.9) видно, что

$$Q_p = \Delta_r H = \sum_1^i \nu_i \Delta_c H_i - \sum_1^i \nu_j \Delta_c H_j, \quad (2.33)$$

где индексы r и s означают «реакция» и «сгорание» соответственно.

Фактически здесь используется тот же прием, что и при введении теплот образования, только за уровень начала отсчета взяты внутренние энергии или энтальпии кислорода и продуктов сгорания.

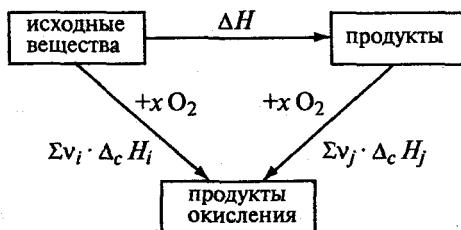
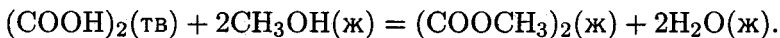


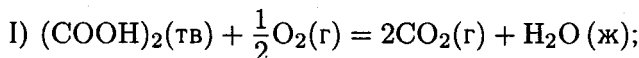
Рис. 2.9. Схема расчета $\Delta_r H$ по $\Delta_c H$

Расчеты по теплотам сгорания особенно широко применяются при изучении реакций между органическими соединениями, которые почти никогда не протекают однозначно и до конца. В то же время реакции горения в кислороде идут до конца, причем техника сжигания органических веществ при $V = \text{const}$ достигла высокого совершенства и позволяет определять теплоты сгорания с высокой точностью.

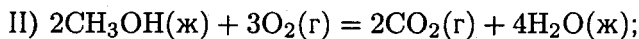
Найдем, например, тепловой эффект реакции



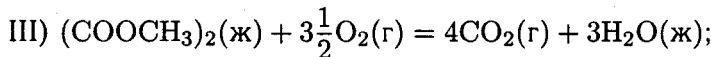
Теплоты сгорания участников реакции имеют следующие значения:



$$\Delta H_{\text{I}} = -60,1 \text{ ккал};$$



$$\Delta H_{\text{II}} = -347,3 \text{ ккал};$$



$$\Delta H_{\text{III}} = -401,0 \text{ ккал}.$$

Искомое уравнение получается комбинацией (I) + (II) - (III). Следовательно,

$$\Delta_r H = -60,1 - 347,3 + 401,0 = -6,4 \text{ ккал}.$$

Следует иметь в виду, что при расчетах по теплотам сгорания теплота реакции получается как разность больших чисел. Поэтому относительно небольшие погрешности в теплотах сгорания могут существенно уменьшать относительную точность получаемых результатов.

Пусть в рассмотренном примере теплоты сгорания были определены с точностью до 0,02%. Несложный расчет показывает, что погрешность в величине теплоты реакции составит $\pm 0,16$ ккал, или 2,5%.

Реакции в растворах

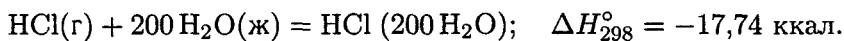
Для расчетов $\Delta_r H$ реакций в растворах используют энтальпии образования растворенных веществ. Эти величины рассчитывают из теплот образования и теплот растворения веществ в

Энтальпии образования растворенных веществ при 25°C

| Растворенное вещество | $\Delta_f H^\circ$, ккал/моль | | |
|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| | в 100 моль H ₂ O | в 200 моль H ₂ O | в бесконечно разбавленном растворе |
| NaOH | -112,108 | -112,100 | -112,236 |
| NaCl | -97,250 | -97,216 | -97,302 |
| NaNO ₃ | -106,83 | -106,70 | -106,651 |
| NaCH ₃ COO | -173,827 | -173,890 | -174,122 |
| HCH ₃ COO | -116,705 | -116,724 | -116,743 |
| HCl | -39,713 | -39,798 | -40,023 |
| HNO ₃ | -49,231 | -49,244 | -49,372 |

указанном количестве воды (или другого растворителя). При растворении веществ теплота может как выделяться, так и поглощаться.

Пусть, например, надо рассчитать $\Delta_f H^\circ$ HCl в 200 моль H₂O, зная энтальпию растворения:



Расчет проводится исходя из соотношения

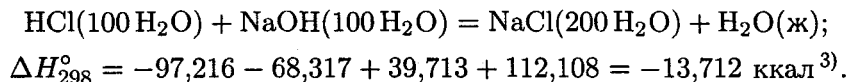
$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{HCl в } 200 \text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{г})).$$

Используя значение $\Delta_f H^\circ$ для HCl(г) из табл. 2.1, получим

$$\Delta_f H^\circ(\text{HCl в } 200 \text{H}_2\text{O}) = -17,74 - 22,06 = -39,80 \text{ ккал/моль.}$$

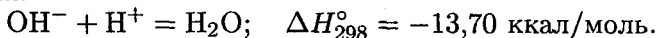
В табл. 2.2 приведены энтальпии образования растворенных веществ в водных растворах при 25°C.

С помощью приведенных в таблице величин рассчитаем ΔH_{298}° для реакции

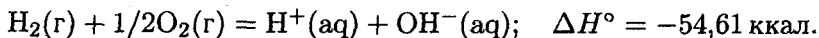
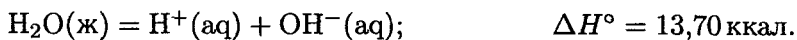


³⁾ В расчетах подобного рода принимается, что энтальпия образования воды в водном растворе равна энтальпии образования чистой воды.

Оказалось, что в разбавленных растворах теплота нейтрализации сильных кислот сильными основаниями не зависит от природы кислоты или основания. Это объясняется полной ионизацией сильных кислот, оснований и образующихся солей. Таким образом, при смешении разбавленных растворов сильных кислот и оснований происходит только одна химическая реакция:



Исходя из этих данных можно рассчитать суммарную энтальпию образования ионов H^+ и OH^- по схеме:



Энтальпии образования отдельно для H^+ и OH^- рассчитать невозможно. Поэтому пользуются относительными энтальпиями образования ионов. Принимают $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$. Тогда $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-(\text{aq})) = -54,61$ ккал. Далее из этой величины и $\Delta_f H^\circ(\text{NaOH}(\text{aq}))$ рассчитывают $\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(\text{aq}))$ и т. д. Полученные таким образом величины называют энтальпиями образования ионов. Некоторые из них приведены в табл. 2.1 (см. с. 53).

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа

Из выражений (2.31а) и (2.31б) видно, что характер зависимости теплового эффекта реакции от температуры определяется тем, как изменяются с температурой внутренние энергии или энтальпии участников реакции. Если известны значения теплоемкости при различных температурах, то можно определить приращение внутренней энергии или энтальпии при нагревании вещества соответственно при $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$. Например,

$$\Delta H = H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (2.34)$$

Так как всегда $C_p > 0$, то при нагревании энтальпия вещества увеличивается. То же можно сказать и о внутренней энергии.

Поскольку в общем случае зависимости энтальпий или внутренних энергий от температуры для продуктов реакции и исходных веществ различаются, тепловой эффект реакции должен зависеть от температуры.

Эту зависимость легко получить, дифференцируя по температуре уравнения (2.31a) и (2.31б). Получим, например, для Q_p

$$\frac{dQ_p}{dT} = \left| \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right|_p = \sum_1^j \nu'_j \left(\frac{\partial H_j}{\partial T} \right)_p - \sum_1^i \nu_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p = \sum_1^j \nu_j C_{p,j} - \sum_1^i \nu_i C_{p,i},$$

или кратко

$$\left| \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right|_p = \Delta C_p, \quad (2.35)$$

где ΔC_p означает разность теплоемкостей продуктов и исходных веществ.

Аналогично для Q_V получим

$$\frac{dQ_V}{dT} = \left[\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} \right]_V = \Delta C_V, \quad (2.36)$$

Соотношения (2.35) и (2.36) представляют собой формулы Кирхгофа в дифференциальной форме.

Для практических целей удобно проинтегрировать (2.35):

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

Для расчета ΔH_{T_2} — теплового эффекта при температуре T_2 — надо знать ΔH_{T_1} и иметь данные по теплоемкостям всех участников реакции в интервале температур от T_1 до T_2 .

Характер изменения ΔH с температурой зависит от того, как изменяется при этом ΔC_p . Если $\Delta C_p = \text{const}$, то

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1), \quad (2.37)$$

т. е. ΔH_{T_2} является линейной функцией температуры, и прямая имеет разный наклон в зависимости от знака ΔC_p . В частном

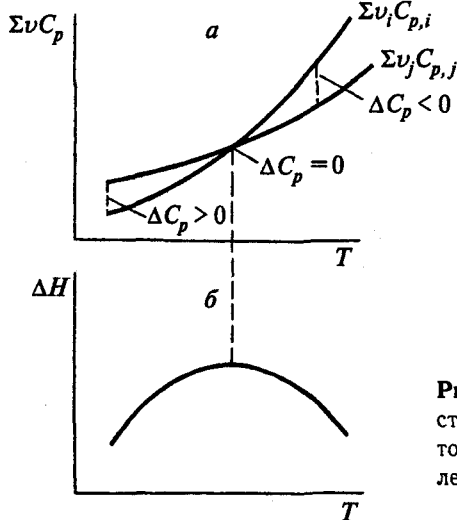


Рис. 2.10. Зависимости теплоемкостей исходных веществ и продуктов от температуры (а) и появление максимума на зависимости $\Delta H = f(T)$ (б)

случае, когда $\Delta C_p = 0$, тепловой эффект от температуры не зависит.

Если $\Delta C_p = f(T)$, т. е. кривые зависимости теплоемкостей продуктов $\left(\sum_1^j \nu_j C_{p,j}\right)$ и исходных веществ $\left(\sum_1^j \nu_i C_{p,i}\right)$ от температуры идут не эквидистантно, как в предыдущем случае, то на кривых зависимости ΔH от T возможно появление экстремума, как это видно из рис. 2.10.

Расчет $\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$ может быть проведен либо графически, либо аналитически. В первом случае по экспериментальным значениям теплоемкостей строят график зависимости ΔC_p от T и находят площадь под кривой в пределах от T_1 до T_2 .

Во втором, используя эмпирические зависимости теплоемкостей от температуры в виде степенных рядов, рассчитывают

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta dT^2 + \Delta d'T^{-2} + \dots, \quad (2.38)$$

где $\Delta a = \sum_1^j \nu_j a_j - \sum_1^i \nu_i a_i$; $\Delta b = \sum_1^j \nu_j b_j - \sum_1^i \nu_i b_i$ и т. д., и далее находят интеграл.

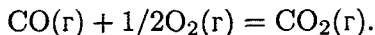
Если интересует не конкретная величина ΔH_{T_2} , а зависимость $\Delta H = f(T)$, то надо брать неопределенный интеграл от (2.35) или (2.36). В этом случае

$$\Delta H_T = \Delta H_I + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta d}{3}T^3 - \frac{\Delta d'}{T} + \dots, \quad (2.39)$$

где ΔH_I — постоянная интегрирования, которую можно определить, приняв $T = 298$ К и рассчитав ΔH_{298} по табличным данным.

Естественно, что расчеты с использованием степенных рядов правомочны в тех интервалах температур, для которых определены коэффициенты этих рядов⁴⁾.

Пример. Найти уравнение $\Delta H = f(T)$ и вычислить ΔH_{1000} для реакции



Решение. Из таблиц находим коэффициенты a , b , d и d' для всех реагентов в интервале температур от 298 до 1000 К:

$$C_{p,\text{CO}} = (6,6 + 1,20 \cdot 10^{-3}T), \text{ кал/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{p,\text{CO}_2} = \left((10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3}T - \frac{2,04 \cdot 10^5}{T^2}) \right), \text{ кал/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{p,\text{O}_2} = \left((7,52 + 0,81 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,90 \cdot 10^5}{T^2}) \right), \text{ кал/моль} \cdot \text{К}.$$

Отсюда

$$\Delta a = a_{\text{CO}_2} - a_{\text{CO}} - 1/2a_{\text{O}_2} = 10,55 - 6,6 - 3,76 = 0,19;$$

$$\Delta b = 0,555 \cdot 10^{-3}; \quad \Delta d = 0; \quad \Delta d' = -1,59 \cdot 10^5.$$

Поэтому в соответствии с (2.39)

$$\Delta H_T = \Delta H_I + 0,19T + 0,227 \cdot 10^{-3}T^2 + \frac{1,59 \cdot 10^5}{T}.$$

⁴⁾ В последние годы в соответствии с принятыми соглашениями в таблицах термодинамических функций приводятся не только коэффициенты степенных рядов, а и величины $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ для интервалов температур $\Delta T = 100$ К. Цель этого — исключение возможного наложения ошибок при подборе коэффициентов ряда и при его применении.

Для нахождения константы интегрирования ΔH_I рассчитываем (пользуясь таблицами) стандартную энтальпию реакции

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CO}_2) - \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CO}) = \\ &= -94,05 - (-26,42) = -67,63 \text{ ккал/моль}.\end{aligned}$$

Подставим эту величину и $T = 298$ в выражение для ΔH_T :

$$-67630 = \Delta H_I + 0,19 \cdot 298 + 0,277 \cdot 298^2 \cdot 10^{-3} + \frac{1,59 \cdot 10^5}{298}.$$

Отсюда $\Delta H_I = -67713$ ккал/моль.

Таким образом, мы получили уравнение для зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры

$$\Delta H_T = -67713 + 0,19T + 0,277 \cdot 10^{-3}T^2 + \frac{1,59 \cdot 10^5}{T}.$$

Подставляя в него $T = 1000$ К, получим

$$\begin{aligned}\Delta H_{1000} &= -67713 + 190 + 277 + 159 = \\ &= -67087 \text{ ккал/моль} = -67,087 \text{ ккал/моль}.\end{aligned}$$

В заключение отметим, что если в рассматриваемом температурном интервале происходит фазовое превращение хотя бы одного участника реакции, то необходимо учитывать теплоту фазового превращения и изменение температурной зависимости теплоемкости. В этом случае надо использовать формулу

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{\text{Фп}}} \Delta C_p dT + \Delta H_{\text{Фп}} + \int_{T_{\text{Фп}}}^{T_2} \Delta C'_p dT. \quad (2.40)$$

Зависимость теплоты испарения жидкости от температуры

Формула Кирхгофа позволяет предсказать качественно правильную зависимость теплоты испарения жидкости от температуры. Некоторая приближенность такой оценки обусловлена тем, что эта формула применима лишь тогда, когда давление над каждым компонентом при температуре T_2 , для которой рассчитывается тепловой эффект, будет равно давлению при

температуре (T_1), для которой тепловой эффект известен. В отличие от химических реакций фазовые переходы, как будет показано позже (с. 102), не могут протекать при неизменном давлении, если температура изменяется. Поскольку p и T фазовых переходов однозначно связаны, теплоемкость каждой из равновесных фаз ($C_{\text{равн}}$) будет отличаться как от C_p , так и от C_V . Однако для приближенной оценки формула Кирхгофа вполне пригодна.

Для процесса испарения

$$\left[\frac{\partial(\Delta_v H)}{\partial T} \right]_p = \Delta C_p = C_p(\text{п}) - C_p(\text{ж}). \quad (2.41)$$

Молярная теплоемкость жидкой воды при 1 атм в широком интервале температур (от 273 до 373 К) изменяется слабо и близка к 18 кал/моль · К, молярная теплоемкость водяного пара в том же интервале температур увеличивается от 8,0 до 8,4 кал/моль · К, а при повышении температуры еще на 100 К увеличивается до 8,6 кал/моль · К. Поэтому в уравнении (2.41) $\Delta C_p < 0$, и теплота испарения воды уменьшается с ростом температуры, а поскольку ΔC_p остается отрицательной величиной вплоть до критической температуры (при которой $C_p(\text{ж}) = C_p(\text{п})$), зависимость теплоты испарения от температуры имеет вид, показанный на рис. 2.11.

ЗНАЧЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Первый закон термодинамики является универсальным законом природы. Он полностью справедлив и для живых организмов. Протекание процессов в живом организме требует затраты энергии. Она необходима для мышечной деятельности и, в частности, для работы сердца и поддержания постоянной температуры тела. Даже в состоянии покоя человек массой 80 кг отдает окружающей среде ~ 1200 ккал в сутки. Для нормальной жизнедеятельности необходимы потоки веществ из одной части организма в другие. Транспорт этих веществ требует затраты энергии. В организме совершается и электрическая работа, необходимая для передачи нервных импульсов. Термохимия позволяет составить баланс энергии в живом организме.

ΔH , ккал/моль

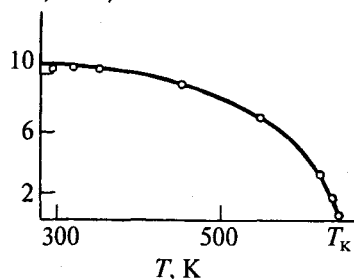


Рис. 2.11. Зависимость теплоты испарения воды от температуры (T_k — критическая температура)

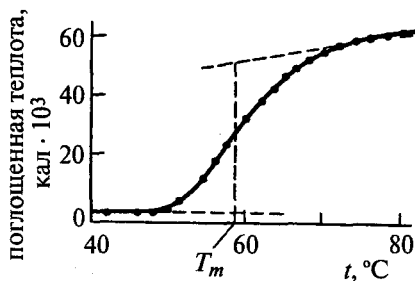


Рис. 2.12. Кривая теплопоглощения при термической денатурации ДНК в 0,15 М фосфатном буфере (рН = 10,6). Точка перегиба на кривой соответствует температуре плавления (T_m) ДНК

Еще А. Лавуазье и Л. Лаплас (1780 г.), измеряя количество тепла и CO_2 , выделенного морской свинкой, пришли к выводу, что окисление вещества в организме и прямое сжигание вне организма дают близкие тепловые эффекты. Все последующие измерения, проводимые на усовершенствованных калориметрах и с точным измерением газообмена, подтверждают этот вывод. В качестве примера приведем результаты опытов У. Этуотера (1904 г.).

В изолированную камеру (калориметр) помещался человек. Измерялись вся выделенная теплота, количество поглощенного O_2 и выдыхаемых CO_2 и N_2 , количество выделяемой мочи и др. На основе полученных данных вычислялся полный баланс метаболизма (обмена веществ) белков, жиров и углеводов.

Учитывая, что полное окисление (до CO_2 и H_2O) 1 г жиров дает 9,3 ккал; 1 г углеводов — 4,2 ккал, окисление 1 г белков до мочевины (как это имеет место в организме) — 4,2 ккал, получили тепловой баланс, совпадающий с точностью до 1% с энергетическими затратами организма (табл. 2.3).

Таким образом, было показано, что пищевые продукты освобождают в организме при окислении такое же количество энергии, как и при сжигании их до тех же конечных веществ вне организма.

Тепловой баланс человека за сутки

| Приход | ккал | Расход | ккал |
|----------------------|------|-------------------------|------|
| Питательные вещества | | Выделенная теплота | 1374 |
| 58,6 г белка | 273 | Выдыхаемые газы | 43 |
| 140 г жира | 1307 | Кал и моча | 23 |
| 79,9 г углеводов | 335 | Испарение через дыхание | 180 |
| | | Испарение через кожу | 227 |
| | | Различные поправки | 11 |
| Всего: | 1879 | Всего: | 1859 |

Надо оговориться, что физиологическая ценность продуктов не определяется только их калорийностью. Например, белки содержат ряд незаменимых аминокислот (лизин, триптофан, метионин и др.), без которых организм не может обойтись при синтетических процессах.

Наличие энергетического баланса для живого организма показывает, что организм не является источником новой энергии и, следовательно, подчиняется первому началу термодинамики.

В заключение отметим, что для изучения тепловых эффектов процессов денатурации белков и нуклеиновых кислот и взаимодействия этих биополимеров с ионами металлов и гидроксония в последнее время широко и успешно применяется микрокалориметрия. Тепловые эффекты этих процессов довольно малы. Так, теплота денатурации (т. е. перехода спираль—клубок) ДНК составляет около 4,0 ккал на моль мономерных единиц. Поскольку исследования обычно проводятся при концентрациях биополимеров порядка 10^{-3} М (в расчете на мономерные единицы), а объемы составляют 1–2 мл, измеряемые теплоты крайне малы (десятки милликалорий). Однако с помощью специальных приборов — дифференциальных сканирующих микрокалориметров, впервые сконструированных у нас в стране под руководством П. Л. Привалова, измерения становятся возможными.

На рис. 2.12 приведена кривая теплопоглощения в зависимости от температуры для перехода спираль—клубок ДНК из зобной железы телят в 0,15 М фосфатном буфере (рН = 10,6), концентрация ДНК $8 \cdot 10^{-3}$ М.

Рассчитанный из этой кривой тепловой эффект составляет $6,5 \pm 0,5$ ккал на моль пар оснований ДНК.

§ 4. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Все процессы, которые можно себе представить, разделяются на положительные, отрицательные и равновесные (квазистатические). *Положительными* называются процессы, протекающие самопроизвольно. Например, переход теплоты от горячего тела к холодному, диффузия вещества из концентрированного раствора в разбавленный, равно как и любой другой процесс, приближающий систему к состоянию термодинамического равновесия.

Процессы, наблюдаемые в природе, протекают самопроизвольно лишь в одном направлении. Это *необратимые процессы*. Они идут без затраты работы. Более того, с помощью этих процессов можно получить работу.

Процессы, обратные положительным, называются *отрицательными*. Они могут идти только при затрате энергии извне или в сопряжении с положительными процессами внутри системы. В результате отрицательного процесса система удаляется от состояния равновесия. *Равновесные* процессы с этой точки зрения являются пограничными между положительными и отрицательными, так как идут через непрерывный ряд равновесных состояний системы.

Первый закон термодинамики не позволяет предсказать, будет ли данный процесс положительным или отрицательным. Так, самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему не противоречит первому закону. Ему не противоречат и такие процессы, как самопроизвольное разделение раствора на составляющие его вещества или самопроизвольное протекание таких реакций, как разложение углекислого газа или воды при комнатной температуре.

На вопрос о том, пойдет ли данный процесс, например химическая реакция, самопроизвольно и какими параметрами будет характеризоваться система, когда в ней установится термодинамическое равновесие, можно получить ответ с помощью второго закона термодинамики.

Второй закон позволяет логическим путем создать стройную систему соотношений между параметрами состояния системы, с помощью которых можно получить не только ответы на указанные вопросы, но и целый ряд других фундаментальных результатов, играющих важную роль в физической химии, физике и технике.

Исходным моментом для получения этих результатов является выражение элементарной теплоты в соотношении (2.4) через параметры состояния системы для равновесных процессов в такой же форме, как и для различных видов работы, т. е. в виде произведения силы на приращение соответствующей координаты:

$$\delta Q = T dS. \quad (2.42)$$

Роль силы играет температура, а координатой является новая функция состояния, называемая *энтропией*.

Основное содержание второго закона термодинамики заключается в утверждении существования энтропии (и ее неубывания в изолированной системе), которая для обратимых процессов может быть определена по соотношению (2.42). Этот результат получается достаточно сложным путем из исходных формулировок (постулатов) второго закона.

Исторически он был получен сначала в результате анализа работы тепловых машин при рассмотрении циклических процессов, в которых осуществляется превращение теплоты в работу (метод Карно—Клаузиуса). Позднее (в начале XX в.) Каратеодори предложил иной способ доказательства существования энтропии для процессов, в которых одновременно могут совершаться работы разных видов.

Далее коротко будут рассмотрены оба метода.

Существуют многочисленные формулировки второго закона, которые, как можно показать, эквивалентны друг другу. Приведем некоторые из них.

Постулат Клаузиуса: теплота сама собой не может переходить от холодного тела к горячему, т. е. невозможен процесс, *единственным* результатом которого был бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой.

Постулат Томсона: теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы.

Эти два постулата можно объединить в один: *отрицательный процесс не может быть единственным результатом цикла.* Наряду с отрицательным процессом должен идти еще и положительный процесс, который является источником энергии для проведения отрицательного процесса. Отсюда следует, что невозможна периодически действующая машина, которая превращала бы теплоту окружающей среды в эквивалентное количество работы только за счет охлаждения внешней среды.

Постулаты Клаузиуса и Томсона нельзя доказать. Их справедливость подтверждается тем, что следствия из них выполняются на опыте, и не известны случаи, которые противоречили бы этим постулатам.

МЕТОД КАРНО—КЛАУЗИУСА

Поясним смысл приведенных выше утверждений. В любой тепловой машине теплота превращается в работу в циклическом процессе. Второй закон термодинамики утверждает, что *не вся теплота* может быть превращена в работу. Схема циклического процесса, происходящего в тепловой машине, показана на рис. 2.13.

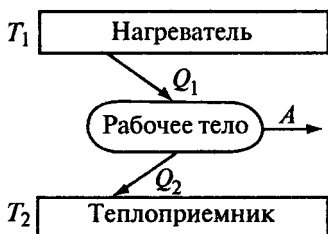


Рис. 2.13. Схема тепловой машины

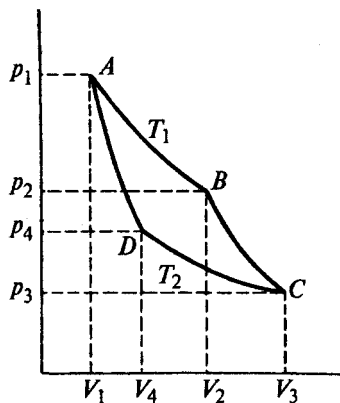


Рис. 2.14. Цикл Карно

Рабочее тело получает от нагревателя (или теплоотдатчика) некоторое количество теплоты Q_1 и совершает работу A . Но при этом не вся теплота превращается в работу, а лишь некоторая ее часть. Остальная часть теплоты Q_2 переходит к теплоприемнику — телу, имеющему температуру T_2 , ($T_2 < T_1$). Таким образом, совершаемая работа эквивалентна разности $Q_1 - Q_2$.

Экономичность цикла оценивается величиной коэффициента полезного действия (КПД):

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (2.43)$$

Рассмотрим p — V -диаграмму важного для дальнейшего изложения цикла Карно (рис. 2.14).

Цикл Карно

Рабочим телом в этом цикле является 1 моль идеального газа. Все процессы, составляющие цикл Карно, обратимы. Рассмотрим их последовательно.

AB — изотермическое расширение газа от V_1 до V_2 при температуре T_1 ; поглощается количество теплоты Q_1 .

BC — адиабатическое расширение от V_2 до V_3 (температура снижается от T_1 до T_2).

CD — изотермическое сжатие от V_3 до V_4 при температуре T_2 ; отдается количество теплоты Q_2 .

DA — адиабатическое сжатие газа от V_4 до V_1 (температура увеличивается от T_2 до T_1).

В цикле Карно, как и в любом другом циклическом процессе, $\Delta U = 0$. При проведении цикла рабочее тело получило количество теплоты $Q_1 - Q_2$ и произвело работу A , равную площади цикла⁵⁾.

В соответствии с первым законом термодинамики $Q_1 - Q_2 = A$.

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

⁵⁾ Работа A равна разности работ изотермических процессов $A_{AB} - A_{CD}$, так как работы адиабатических процессов равны по величине и противоположны по знаку: $A_{BC} = C_V(T_1 - T_2)$, $A_{DA} = C_V(T_2 - T_1)$.

Для адиабатических процессов можем записать

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

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$

Разделив первое уравнение на второе, получим

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Таким образом, получаем выражение для работы

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

и коэффициента полезного действия

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.44)$$

Таким образом, КПД цикла Карно зависит только от температуры теплоотдатчика и теплоприемника.

Из анализа цикла Карно можно сделать следующие выводы:

1. Даже в идеальной машине (без трения и других потерь) всю теплоту нельзя перевести в работу. Часть ее обязательно должна перейти в теплоприемник.

2. Доля теплоты, перешедшая в работу, зависит от температур теплоотдатчика и теплоприемника, т. е. $\eta = f(T_1, T_2)$. При этом $0 < \eta < 1$, поскольку $\eta = 1$ только при $T_2 = 0$, т. е. если холодильник имеет температуру абсолютного нуля; а $\eta = 0$, если $T_2 = T_1$, т. е. когда нет цикла.

3. Из уравнения $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ следует, что $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$.

Отношение $\frac{Q}{T}$ называется *приведенной теплотой*. Сумма приведенных теплот в цикле Карно равна нулю.

4. Аналогичный результат получается при рассмотрении цикла Карно с бесконечно малыми изотермами (отрезки адиабат конечны). В этом случае $(T_1 - T_2)$ — конечная величина, а теплоты δQ_1 и δQ_2 бесконечно малы. Тогда

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

Все выводы получены на основании лишь первого закона термодинамики (второй закон здесь пока не использован).

Цикл Карно можно провести в обратном направлении по пути $ADCBA$. В этом случае в результате цикла над газом будет произведена работа за счет внешнего источника, причем теплота поглощается при более низкой температуре и выделяется при более высокой. Такая машина называется тепловым насосом.

Все сделанные выводы ограничены тем, что в качестве рабочего тела использован идеальный газ.

Освободиться от этого ограничения можно только с помощью второго начала термодинамики.

Теорема Карно—Клаузиуса

Коэффициент полезного действия цикла Карно не зависит от природы рабочего вещества.

Рассмотрим две машины, работающие по циклу Карно при температурах нагревателя T_1 и теплоприемника T_2 ($T_1 > T_2$). Пусть в первой машине рабочим телом является идеальный газ, а во второй — любое другое вещество (рис. 2.15). Подберем условия так, чтобы $Q_1 = Q'_1$.

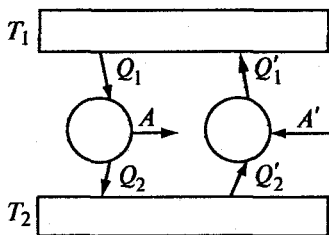


Рис. 2.15. К доказательству теоремы Карно—Клаузиуса

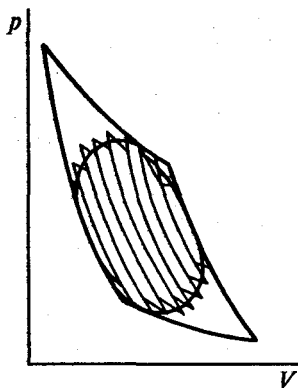


Рис. 2.16. Замена произвольного цикла суммой бесконечно малых циклов Карно

Предположим, что первая машина экономичнее, т. е. $\eta_1 > \eta_2$. Тогда $A > A'$ и $Q_2 < Q'_2$.

Можно за счет работы A , совершаемой первой машиной, заставить вторую работать в обратном направлении. В итоге окажется, что у нагревателя взято при работе первой машины и отдано при работе второй машине одинаковое количество теплоты Q_1 . Находящийся при более низкой температуре теплоприемник потерял теплоты ($Q'_2 > Q_2$). За счет этой теплоты получен выигрыш в работе ($A > A'$).

Но такой результат противоречит второму закону термодинамики. Следовательно, η_1 не может быть больше, чем η_2 . Аналогично доказывается, что η_2 не может быть больше, чем η_1 .

Приходим к выводу, что $\eta_1 = \eta_2$, т. е. КПД машины, работающей по обратимому циклу Карно, не зависит от *свойств рабочего вещества*, а зависит только от T_1 и T_2 ⁶⁾.

Введение энтропии

Любой произвольный цикл из обратимых процессов может быть заменен суммой бесконечно малых циклов Карно. Для этого его надо разделить на части бесконечно близкими друг к

⁶⁾ Уравнение $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ имеет большое практическое значение. Оно объясняет, почему более эффективны двигатели внутреннего сгорания с высокой температурой и почему мощные паросиловые агрегаты работают при высоких p и T .

Кроме того, оно может быть использовано для получения абсолютной термодинамической шкалы температур. Действительно, если рассмотреть тепловую машину, работающую по циклу Карно при постоянной температуре теплоприемника (θ_2), но при разных температурах нагревателя (θ_1), то полученную от нагревателя теплоту можно рассматривать как термометрическое свойство. Из второго закона следует, что коэффициент полезного действия должен быть функцией температур нагревателя и теплоприемника $\eta = f(\theta_1, \theta_2)$. Для создания температурной шкалы надо выбрать вид этой функции. По международному соглашению выбрана одна из простейших функций —

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1},$$

где θ — термодинамическая температура.

Отсюда следует, что $\theta_1 = \Delta\theta \frac{Q_1}{A}$. Q_1 и A можно измерить экспериментально. Далее, выбрав две фиксированные температуры (точки плавления льда при нормальном давлении и кипения воды), между которыми проводится цикл Карно, и приняв, что $\Delta\theta = 100$, получим абсолютную термодинамическую шкалу, которая совпадает со шкалой идеального газа.

другу адиабатами и через середины отрезков кривой цикла, заключенных между соседними адиабатами, провести изотермы. Получим бесконечно большое количество бесконечно малых циклов Карно (рис. 2.16). Сумма площадей всех этих циклов в пределе равна площади исходного цикла. Поэтому теплота и работа произвольного цикла равны соответственно сумме теплот и сумме работ совокупности бесконечно малых циклов Карно. Для каждого бесконечно малого цикла $\frac{\delta Q_i}{T_i} - \frac{\delta Q_j}{T_j} = 0$.

Следовательно, $\sum \frac{\delta Q}{T}$ всех малых циклов равна нулю.

Таким образом, для *любого цикла из обратимых процессов сумма приведенных теплот равна нулю*. В пределе (для произвольного цикла)

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

Из математики известно, что если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то существует функция от переменной интегрирования, полный дифференциал которой равен подинтегральной величине.

Функция S введена Клаузиусом в 1865 г. и названа *энтропией*. Выражение

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} \quad (2.45)$$

является математической формулировкой второго закона термодинамики.

МЕТОД КАРАТЕОДОРИ

В 1909 г. Каратеодори сформулировал принцип адиабатической недостижимости, позволивший доказать существование энтропии без рассмотрения работы тепловых машин. Мы рассмотрим только основную идею Каратеодори. Поскольку δQ не является полным дифференциалом, а dS — полный дифференциал, из (2.45) следует, что температура является интегрирующим делителем для δQ . Поэтому если удастся доказать, что в любом случае к выражению для δQ можно подобрать

интегрирующий делитель, то тем самым будет доказано существование энтропии. Проще всего это сделать для частного случая. Запишем первый закон термодинамики для случая, когда $\delta A' = 0$:

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (2.46)$$

Для любого обратимого процесса с участием 1 моль идеального газа можно записать

$$\delta Q_{\text{обр}} = C_V dT + \frac{RT}{V} dV. \quad (2.47a)$$

Разделив обе части (2.47a) на T , получим

$$\frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV. \quad (2.47б)$$

Проведя перекрестное дифференцирование, убеждаемся в равенстве вторых смешанных производных:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{C_V}{T} \right)}{\partial V} \right]_T = \left[\frac{\partial \left(\frac{R}{V} \right)}{\partial T} \right]_V = 0.$$

Это означает, что левая часть (2.47б) является полным дифференциалом и

$$\frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = dS.$$

Таким образом, доказано существование энтропии для идеального газа, исходя только из первого закона термодинамики и уравнения состояния.

Перейдем к общему случаю.

Исходя из первого закона термодинамики можно показать, что для любой системы справедливо выражение

$$\delta Q = X dx + Y dy + Z dz + \dots \quad (2.48)$$

Выражения такого типа называются уравнениями Пфаффа.

В теории уравнений Пфаффа показано, что для систем с двумя степенями свободы (т. е. с двумя слагаемыми в правой части (2.48), например, когда совершается только механическая работа), всегда имеется интегрирующий делитель.

При большем числе степеней свободы уравнение Пфаффа имеет интегрирующий делитель, если существует частная форма

$$Xdx + Ydy + Zdz + \dots = 0. \quad (2.49)$$

Это означает, что $\delta Q = 0$, т. е. в многомерном пространстве (координаты x, y, z, \dots) существует поверхность, соответствующая адиабатическому процессу.

В теории уравнений Пфаффа показано, что интегрирующий делитель существует, если вблизи любой точки поверхности (2.49) есть множество состояний системы, недостижимых без нарушения условия $\delta Q = 0$.

Каратеодори доказал обратную теорему о том, что наличие множества таких состояний системы является достаточным условием наличия интегрирующего делителя.

Однако этого результата недостаточно из-за отсутствия экспериментальных данных по достижению (или невозможности достижения) соседних состояний адиабатическим путем для систем со многими степенями свободы. Поэтому Каратеодори пришлось сделать следующее утверждение:

Вблизи любого равновесного состояния системы существует множество других состояний, которые не могут быть достигнуты из первого адиабатическим путем.

Это утверждение в общем случае доказать нельзя. А поскольку оно необходимо для доказательства существования интегрирующего делителя для δQ , то его можно рассматривать как одну из формулировок второго начала термодинамики (постулат Каратеодори).

Наглядность имеет только рассмотрение системы с двумя степенями свободы. В этом случае можно показать, что невыполнение постулата Каратеодори приводит к противоречию с другими формулировками второго начала термодинамики. Рассмотрим идеальный газ.

На p - V -диаграмме (рис. 2.17) равновесные состояния системы, соответствующие условию $\delta Q = 0$, изображены адиабатой (на рисунке показан ее отрезок AC , между температурами T_1 и T_2).

Все остальные точки соответствуют различным равновесным состояниям газа (они представляют собой проекции на

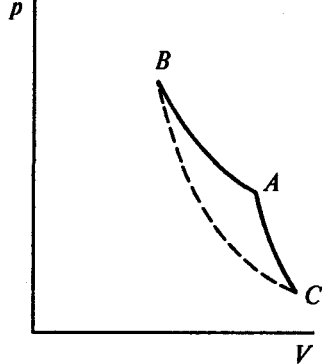


Рис. 2.17. Иллюстрация постулата Каратеодори

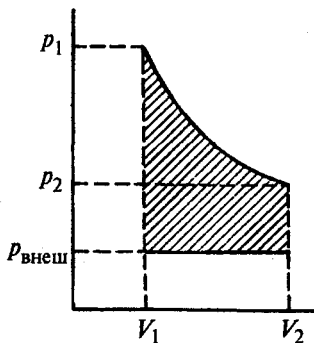


Рис. 2.18. Потерянная работа при неравновесном расширении газа

плоскость $T = \text{const}$ точек поверхности состояний идеального газа, показанной на рис. 2.3), например BA — проекция точек изотермы $T_1 = \text{const}$.

Очевидно, что вне адиабаты существует множество состояний, в которые нельзя перейти из состояний, соответствующих точкам адиабаты, равновесным адиабатическим способом.

Предположим, что к ним можно перейти неравновесным адиабатическим способом. Пусть возможен такой переход от состояния C в состояние B . Рассмотрим цикл $CBAC$. На участке BA поглощается теплота Q , участки AC и CB — адиабатические. Поскольку для циклического процесса $\Delta U = 0$, то в соответствии с первым законом термодинамики совершенная газом в циклическом процессе работа $A = Q$.

В итоге получается, что, нарушив принцип Каратеодори, мы превратили в циклическом процессе теплоту, получаемую от термостата, в эквивалентное количество работы, что является нарушением второго закона термодинамики (противоречит постулату Томсона).

«ПОТЕРЯННАЯ» РАБОТА НЕРАВНОВЕСНОГО ПРОЦЕССА И ВОЗРАСТАНИЕ ЭНТРОПИИ

Рассмотрим сначала случай, когда система может совершать только механическую работу. Мы знаем (см. с. 31),

что при равновесном проведении процесса элементарная работа $\delta A_{\text{равн}} = p_{\text{сист}} dV_{\text{сист}}$. В случае неравновесного процесса $\delta A_{\text{неравн}} = p_{\text{внеш}} dV_{\text{сист}}$.

Разность между этими величинами называется потерянной работой:

$$\delta A_{\text{потер}} = \delta A_{\text{равн}} - \delta A_{\text{неравн}} = (p_{\text{сист}} - p_{\text{внеш}}) dV_{\text{сист}} = \Delta p dV_{\text{сист}}.$$

Потерянная работа — разность между работами при равновесном и неравновесном переходах системы из одного и того же начального состояния в одно и то же конечное состояние. Это та часть изменения внутренней энергии, которая могла бы превратиться в работу, но не превратилась в результате неравновесности процесса.

Особенностью потерянной работы является то, что она всегда больше нуля. Действительно, если $p_{\text{сист}} > p_{\text{внеш}}$, то $dV_{\text{сист}} > 0$, а если $p_{\text{сист}} < p_{\text{внеш}}$, то $dV_{\text{сист}} < 0$. В обоих случаях $\delta A_{\text{потер}} > 0$.

Сказанное можно пояснить с помощью рис. 2.18. Если идеальный газ под поршнем расширяется равновесно от исходного состояния (p_1, V_1) до конечного (p_2, V_2) , то он совершает работу

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{и} \quad \delta A_{\text{потер}} = 0.$$

Если же газ совершает работу против постоянного внешнего давления $p_{\text{внеш}} < p_2$ (например, рис. 2.2), то эта работа будет $A = p_{\text{внеш}}(V_2 - V_1)$ и потерянная работа

$$A_{\text{потер}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} - p_{\text{внеш}}(V_2 - V_1)$$

равна заштрихованной площади.

Эта нереализованная в виде работы энергия превращается внутри системы в теплоту, которую Клаузиус назвал «некомпенсированной» теплотой: $\delta Q_{\text{внут}} = \delta A_{\text{потер}}$.

В общем случае, если система может совершать не только механическую, но и другие виды работы, то при неравновесном

проведении процесса «потерянные» работы различных видов также переходят в теплоту:

$$\delta Q_{\text{внут}} = \Sigma \delta A_{\text{потер}} = \Sigma \Delta p_k dx_k.$$

Таким образом, в результате неравновесности появляется внутренний источник энтропии. И уравнение баланса энтропии должно быть записано в виде

$$TdS = \delta Q_{\text{внеш}} + \delta Q_{\text{внут}} \quad (2.50)$$

или

$$\begin{aligned} dS &= dS_{\text{внеш}} + dS_{\text{внут}}; \\ \Delta S &= \Delta S_{\text{внеш}} + \Delta S_{\text{внут}}, \end{aligned} \quad (2.51)$$

где $\Delta S_{\text{внеш}}$ — изменение энтропии в результате теплообмена с внешней средой; $\Delta S_{\text{внут}}$ — энтропия, которая возникает в системе в результате неравновесности процесса.

Возникновение энтропии является исходным моментом в *термодинамике неравновесных процессов* (см. гл. 7).

Поскольку энтропия является функцией состояния, то ΔS не зависит от способа перехода от исходного состояния системы к конечному.

При равновесном переходе ($\delta Q_{\text{внут}} = 0$) получаем (2.45).

Неравновесность приводит к тому, что в выражении (2.50) вследствие появления положительного слагаемого $\Delta Q_{\text{внут}}$ изменяется соотношение между TdS и $\delta Q_{\text{внеш}}$.

Вместо (2.45) получим неравенство

$$TdS > \delta Q_{\text{внеш}}.$$

Из (2.50) следует также, что для адиабатически изолированной ($\delta Q_{\text{внеш}} = 0$) системы, если она преодолевает внешние силы, $TdS \geq 0$. Это означает, что энтропия либо остается постоянной, если процесс происходит равновесно, либо возрастает при неравновесном процессе, т. е. $TdS = \delta Q_{\text{сист}} = \delta A_{\text{потер}} \geq 0$. Таким образом, энтропия адиабатически изолированной системы при самопроизвольном процессе возрастает.

Из записанных выше соотношений следует, что если

$$\int_I^{\text{II}} \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T} = \Delta S, \quad \text{то} \quad \int_I^{\text{II}} \frac{\delta Q_{\text{неравн}}}{T} < \Delta S.$$

Аналогично для циклического процесса $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ при равновесном проведении процесса и $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$ при необратимом проведении процесса.

В общем случае⁷⁾

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (2.52)$$

Это не означает, что в необратимом цикле изменяется энтропия. Для любого цикла $\Delta S = 0$. Но сумма приведенных теплот, полученных системой, в этом случае меньше нуля. Следовательно, в результате проведения цикла окружающая среда получит от системы некоторое количество приведенной теплоты.

Например, если прямой цикл необратимый, то теплоприемник получит больше теплоты (для одинаковых Q_1), чем в обратимом цикле. В этом случае часть теплоты перейдет необратимо к теплоприемнику от нагревателя.

Отсюда получим и другие неравенства, сведенные в табл. 2.4.

Наиболее важные из этих соотношений — соотношения для адиабатического процесса. Из них следует, что для процессов в термически изолированной системе $dS \geq 0$ или $\Delta S \geq 0$, т. е. энтропия такой системы или остается постоянной (если преодолеваются внешние силы и происходят обратимые процессы), или растет (если происходят необратимые процессы). Указанные соотношения тем более справедливы для изолированной системы (нет внешних сил).

Из сказанного следует, что всякий самопроизвольный (следовательно, необратимый) процесс в изолированной системе связан с увеличением энтропии. Равновесие характеризуется максимумом энтропии.

⁷⁾ Для необратимых несамопроизвольных процессов знаки неравенства изменяются на обратные. Обычно ограничиваются двумя первыми случаями.

Изменения энтропии в различных процессах

| Обратимый процесс | Необратимый самопроизвольный процесс | Любой процесс |
|------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ | $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$ | $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ |
| $dS = \frac{\delta Q}{T}$ | $dS > \frac{\delta Q}{T}$ | $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ |
| $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ | $\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ | $\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ |

Изотермический процесс

| | | |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| $\Delta S = \frac{Q}{T}$ | $\Delta S > \frac{Q}{T}$ | $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$ |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|

Адиабатический процесс

| | | |
|----------------|----------------|-------------------|
| $\Delta S = 0$ | $\Delta S > 0$ | $\Delta S \geq 0$ |
|----------------|----------------|-------------------|

Объединенное выражение первого и второго закона

| | | |
|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| $dU = TdS - \delta A$ | $dU < TdS - \delta A$ | $dU \leq TdS - \delta A$ |
|-----------------------|-----------------------|--------------------------|

$$\delta A' = 0, \quad \delta A = pdV$$

| | | |
|------------------|------------------|---------------------|
| $dU = TdS - pdV$ | $dU < TdS - pdV$ | $dU \leq TdS - pdV$ |
|------------------|------------------|---------------------|

Таким образом, найден критерий возможности самопроизвольного протекания процесса, но только для изолированной системы.

Сразу надо устранить возможное недоразумение, заключающееся в том, что для адиабатического процесса $\delta Q = 0$ и, казалось бы, всегда $\Delta S = 0$. Но противоречия нет. В изолированной системе нет только теплообмена с внешней средой. Внутри системы возможен теплообмен между отдельными ее частями. Могут иметь место и другие необратимые процессы, например диффузия или химическая реакция.

Например, в изолированной системе, состоящей из двух частей, которые находятся при разных температурах T_1 и

T_2 ($T_1 > T_2$), теплота будет переходить от нагретой части системы к холодной. Если перешло количество теплоты δQ достаточно малое, чтобы можно было считать температуры T_1 и T_2 неизменными, то сумма приведенных теплот будет равна

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q}{T_2} - \frac{\delta Q}{T_1} > 0.$$

А поскольку $\Delta S \geq \sum \frac{\delta Q}{T}$, то $\Delta S > 0$.

Возможны два типа задач, в которых требуется найти изменение энтропии.

1. Задачи, в которых требуется ответить на вопрос, возможен ли самопроизвольный процесс.

Для *изолированной* системы подсчитывают изменение энтропии как разность между энтропией системы в конечном и начальном состояниях:

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач.}}$$

Если $\Delta S > 0$, процесс возможен, если $\Delta S \leq 0$ — нет.

В случае *неизолированной* системы необходимо подсчитать изменение энтропии системы и источников тепла, т. е. проанализировать ситуацию в новой термически изолированной системе. Далее надо найти общее изменение энтропии

$$\Delta S = (\Delta S_{\text{сист}} + \Delta S_{\text{ист}})$$

и использовать указанный критерий.

2. Задачи, в которых требуется найти только изменение энтропии в системе ΔS . Рассчитанная величина может оказаться положительной, отрицательной или равной нулю. Подчеркнем еще раз, что без условия изолированности системы по этим данным нельзя решить вопрос о возможности самопроизвольного протекания процесса.

РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ

Вычисление изменения энтропии проводится по соотношению

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{общ}}}{T} \quad (2.53)$$

на основании информации о теплотах обратимых процессов.

Адиабатические процессы

В адиабатическом процессе $\delta Q = 0$. Поэтому в соответствии с (2.53) изменение энтропии также равно нулю. Таким образом, адиабатический равновесный процесс можно назвать изоэнтропийным.

Изотермические процессы

Рассмотрим сначала процессы *фазового превращения* при равновесных условиях (для этого требуется сохранение постоянного давления). Поскольку $T = \text{const}$, то

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{\text{обр}} = \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}}, \quad (2.54)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п}}$ и $T_{\text{ф.п}}$ — теплота и температура фазового перехода.

Пример 1. Вычислить энтропию плавления бензола, если при $t_{\text{пл}} = 5,5^\circ\text{C}$ удельная теплота плавления $l = 29,92$ кал/г.

Решение:

$$\Delta_m S = S(\text{ж}) - S(\text{тв}) = \frac{29,92}{278,65} = 0,107 \text{ кал/г} \cdot \text{К},$$

или

$$\Delta_m S = 0,107 \cdot 78,1 = 8,36 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}.$$

Пример 2. Вычислить энтропию испарения бензола при нормальной температуре кипения $t = 80,1^\circ\text{C}$ (при $p = 1$ атм), $\Delta_v H = 7,35$ ккал/моль.

Решение:

$$\Delta_v S = \frac{7350}{353,25} = 20,81 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}.$$

Из этих примеров видна размерность энтропии (она такая же, как размерность теплоемкости). Для краткости единицу измерения энтропии (кал/моль \cdot К) называют *энтропийной единицей* (э. е.).

Отметим, что и плавление и испарение переводят систему из состояния с большим порядком расположения частиц в состояние с меньшим порядком. Поскольку оба процесса сопровождаются увеличением энтропии, можно предположить, что энтропию можно использовать в качестве меры беспорядка, царящего в системе. С этим предположением согласуется и то, что энтропия испарения больше, чем энтропия плавления.

Установлено, что для большого числа жидкостей, молекулы которых не образуют ассоциатов ни в жидкой, ни в паровой фазе, справедливо эмпирическое *правило Трутона*: энтропия испарения жидкости при нормальной температуре кипения составляет 21–22 э. е. Для веществ, ассоциированных в жидкой фазе, $\Delta_v S > \Delta S_{\text{Трутона}}$ (например, для воды $\Delta_v S = 26$ э. е.). Если же вещество образует ассоциаты в паре, то для него $\Delta_v S < \Delta_v S_{\text{Трутона}}$. Примером может служить уксусная кислота ($\Delta_v S \approx 15$ э. е.). Тем не менее правило Трутона может быть полезным для оценки теплоты испарения по известной температуре кипения.

Нетрудно также рассчитать изменение энтропии при обратимом изотермическом *расширении идеального газа*. В этом случае $Q = A$ и

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (2.55)$$

Видно, что при расширении газа энтропия увеличивается.

Нагревание вещества при постоянном давлении

При $p = \text{const}$

$$\delta Q = nC_p dT$$

и

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \quad (2.56)$$

Для расчета надо знать зависимость теплоемкости от температуры. Интегрирование осуществляется либо аналитически,

если эта зависимость дана в виде степенного ряда, либо графически, если имеются экспериментальные зависимости $\frac{C_p}{T}$ от T или C_p от $\ln T$.

Если же в данном температурном интервале теплоемкость можно считать постоянной, то

$$\Delta S = nC_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.57)$$

В том случае, когда в интересующем температурном интервале происходит фазовое превращение вещества, надо учесть $\Delta S_{\text{ф.п}}$ и изменение температурной зависимости теплоемкости:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_{\text{ф.п}}} \frac{C_p}{T} dT + n \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}} + n \int_{T_{\text{ф.п}}}^{T_2} \frac{C'_p}{T} dT \quad (2.58)$$

(аналогично тому, как поступали при расчете зависимости ΔH от температуры, см. с. 62).

Нагревание вещества при постоянном объеме

В этом случае $\delta Q = nC_V dT$ и

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT. \quad (2.59)$$

Расчет аналогичен описанному в предыдущем разделе.

Из полученных соотношений видно, что увеличение температуры в изобарных и изохорных процессах приводит к увеличению энтропии.

Пример. Вычислить изменение энтропии 1 моль Al при нагревании от 25°C до 600°C, если известно, что

$$C_p = 5,006 + 0,002564T \quad (\text{от } 0 \text{ до } 1000^\circ\text{C}).$$

Решение:

$$\Delta S = \int_{298}^{873} \frac{C_p}{T} dT.$$

$$\Delta S = 5,006 \int_{298}^{873} \frac{dT}{T} + 0,002564 \int_{298}^{873} dT.$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= 5,006 \cdot 2,303 \lg \frac{873}{298} + 0,002564(873 - 298) = \\ &= 5,38 + 1,47 = 6,85 \text{ э. е.} \end{aligned}$$

Изменение энтропии идеального газа

Для обратимого процесса с идеальным газом, в котором единственным видом работы является работа расширения, используя (2.47б), получим

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dT}{V} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.60a)$$

Применяя уравнение состояния и учитывая, что $C_p - C_V = R$, получим также

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.60б)$$

и

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_p \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.60в)$$

Эти соотношения применяются в вычислениях изменения энтропии при приведении газа к стандартным условиям.

Смешение двух идеальных газов

Провести такой процесс обратимо можно следующим образом. Газы *A* и *B* помещаются в термостатированный цилиндр с двумя поршнями 1 и 2 (рис. 2.19). Поршни полупроницаемые:

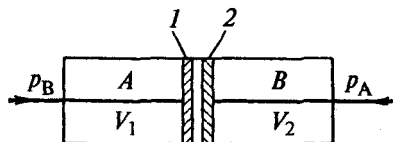


Рис. 2.19. Равновесное смешение газов

поршень 1 проницаем для газа A , но непроницаем для газа B ; поршень 2 — наоборот. Давление газа A на поршень 2 уравнивается внешним давлением p_A . Давление газа B на поршень 1 уравнивается внешним давлением p_B . Если внешние давления уменьшать на бесконечно малые величины, то каждый из газов будет независимо от другого расширяться и в итоге займет весь объем $V_1 + V_2$. Газы окажутся смешанными. Поскольку газы ведут себя независимо один от другого, для каждого из них по соотношению (2.55) можно подсчитать изменение энтропии. Общее изменение энтропии при смешении будет

$$\Delta_{mix}S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_B R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (2.61a)$$

Очевидно, что при смешении энтропия увеличивается.

В частном случае, когда $p_A = p_B$,

$$\Delta_{mix}S = -n_A R \ln N_A - n_B R \ln N_B, \quad (2.61b)$$

где N — мольные доли газов в образовавшейся смеси.

В рассмотренном процессе газы, расширяясь, совершают работу за счет теплоты, которую они поглощают из термостата:

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

Энтропия термостата при этом уменьшается на

$$\Delta S_{\text{терм}} = -\frac{Q_A}{T} - \frac{Q_B}{T}.$$

Отсюда видно, что энтропия изолированной системы (прибор с газами + термостат) не изменится.

Если в исходном состоянии газы разделены сплошной перегородкой, то при ее удалении произойдет самопроизвольное смешение. При этом внутренняя энергия не изменится (газы идеальные), работы произведено не будет (внешние силы не действуют) и, следовательно, процесс не будет сопровождаться выделением или поглощением теплоты.

Поскольку исходное и конечное состояния системы в этом случае такие же, как при рассмотренном выше изотермическом обратимом процессе, для расчета изменения энтропии применимы те же соотношения (2.61). Энтропия термостата при этом не изменится, а энтропия изолированной системы (прибор с газами + термостат) увеличится вследствие протекания самопроизвольного процесса.

Из уравнений (2.61a) и (2.61b) следует:

1) энтропия смешения не зависит от температуры; это обстоятельство необходимо учитывать в дальнейшем при рассмотрении третьего закона термодинамики;

2) смешение газов сопровождается ростом энтропии, т. е. смешение газов в изолированной системе является самопроизвольным процессом, и движущей силой процесса является увеличение энтропии, так как $\Delta_{mix}H = 0$.

Пусть до смешения энтропии газов были равны S_A и S_B соответственно. Тогда полная энтропия системы была $S_{исх} = S_{A,исх} + S_{B,исх}$. Энтропия системы после смешения:

$$S_{кон} = S_{A,исх} + S_{B,исх} + \Delta_{mix}S.$$

Этим энтропия отличается от внутренней энергии, или энтальпии, для которых

$$U_{кон} = U_{A,исх} + U_{B,исх};$$

$$H_{кон} = H_{A,исх} + H_{B,исх}.$$

На первый взгляд, выражение для $S_{кон}$ противоречит тому, что энтропия является аддитивным свойством системы. На самом деле аддитивность энтропии видна из того, что

$$S_{кон} = S_{A,кон} + S_{B,кон},$$

где $S_{кон}$ означает конечное значение энтропии для каждого из газов и для системы в целом.

Если сосуд с газами снабдить адиабатической оболочкой и провести их обратимое смешение, изменение энтропии будет равно нулю:

$$\Delta S = \Delta_{mix} S + (n_A + n_B) C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 0.$$

Первое слагаемое положительно, второе — отрицательно. Совершая работу в адиабатическом процессе, газы охладятся.

Увеличение беспорядка в расположении компенсируется уменьшением беспорядка за счет менее интенсивного теплового движения.

В связи со спецификой теплоты как микроскопической формы передачи энергии полезно здесь остановиться на вопросе о равновесном и обратимом способах передачи теплоты.

Для обратимого проведения фазового перехода необходимо, чтобы система бесконечно медленно и бесконечно малыми порциями получала теплоту от внешней среды или отдавала ее внешней среде. Можно представить себе, например, такой способ. В двухфазную равновесную систему помещен цилиндр с поршнем, который может перемещаться без трений. Под поршнем находится идеальный газ. При бесконечно малом сжатии (или расширении) газа система получает (или отдает) бесконечно малое количество теплоты и бесконечно малое количество вещества изменяет агрегатное состояние.

Другой способ заключается в использовании тепловой машины, работающей по циклу Карно, в которой исследуемая система играет, например, роль теплоприемника.

Сложнее обстоит дело с изобарным или изохорным нагреванием или охлаждением веществ. В этих случаях можно представить себе процесс обратимой передачи теплоты с помощью тепловой машины, работающей по циклу Карно сначала между температурами T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$), затем (например, в случае нагревания системы с исходной температурой T_2) между температурами T_1 и $T_2 + dT$ и т. д. После каждого цикла температура системы повышается на бесконечно малую величину dT .

Расчет изменения энтропии в необратимом процессе

Поскольку изменение энтропии не зависит от пути перехода от исходного состояния (I) к конечному (II), надо рассматривать

такой путь перехода, по которому процесс может протекать через ряд обратимых стадий.

Разберем два примера.

1. *Замерзание воды ниже ее точки плавления (при $t = -10^\circ\text{C}$).*

Замерзание 1 моль переохлажденной воды при $t = -10^\circ\text{C}$ — процесс необратимый, но перевод воды из переохлажденного жидкого состояния в твердое можно провести обратимо через следующие три стадии:

обратимое нагревание воды от -10°C до 0°C

$$\text{H}_2\text{O}(\text{ж}, t = -10^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{ж}, t = 0^\circ\text{C}), \quad \Delta S_1 = \int_{263}^{273} C(\text{ж}) \frac{dT}{T};$$

обратимое замерзание при 0°C

$$\text{H}_2\text{O}(\text{ж}, t = 0^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{тв}, t = 0^\circ\text{C}), \quad \Delta S_2 = \frac{Q_{\text{обр}}}{T};$$

и обратимое охлаждение льда от 0°C до -10°C

$$\text{H}_2\text{O}(\text{тв}, t = 0^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{тв}, t = -10^\circ\text{C}), \quad \Delta S_3 = \int_{273}^{263} C(\text{тв}) \frac{dT}{T}.$$

Для кристаллизации жидкой воды при 0°C $q_{\text{обр}} = -79,9$ кал/г. В рассматриваемом интервале температур теплоемкости воды и льда можно считать постоянными и равными:

$$c(\text{ж}) = 1,0 \text{ кал/г} \cdot \text{К}, \quad c(\text{тв}) = 0,5 \text{ кал/г} \cdot \text{К}.$$

Искомое изменение энтропии

$$\Delta S = S_{\text{H}_2\text{O}(\text{тв}, 263)} - S_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж}, 263)}$$

получается суммированием приведенных выше значений ΔS :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3.$$

Рассчитывая на 1 моль воды, имеем

$$\begin{aligned} \Delta S &= 18 \left(1,0 \cdot 2,303 \lg \frac{273}{263} + \frac{-79,9}{273} + 0,5 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{263}{273} \right) = \\ &= -4,93 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}. \end{aligned}$$

2. Тот же процесс происходит самопроизвольно в изолированной системе.

1 моль переохлажденной H_2O при $-10^\circ C$ находится в контакте с большим тепловым резервуаром при той же температуре.

Изменение энтропии системы при замерзании воды складывается из изменений энтропии воды и резервуара. Если резервуар достаточно велик, то теплота, выделяющаяся при замерзании одного моля воды, изменит его температуру лишь на бесконечно малую величину. Так как при $-10^\circ C$ $q = -74,6$ кал/г⁸⁾, то $\Delta S_{рез} = \frac{18 \cdot 74,6}{263} = 5,10$ кал/моль \cdot К (резервуар получает теплоту, поэтому ΔS имеет знак «+»), а для воды и в этом случае $\Delta S = -4,93$ кал/моль \cdot К. Поэтому

$$\Delta S_{сист} = 5,10 - 4,93 = 0,17 \text{ э. е.}$$

Таким образом, энтропия изолированной системы возрастает, как это и должно быть, когда происходит необратимый процесс.

Энтропия отличается от прочих параметров, характеризующих состояние системы (давление, температура, объем и др.), тем, что в отличие от них энтропия или ее изменение не поддаются непосредственному измерению и могут быть найдены только вычислением. При этом вычисление может быть сделано только на основании равновесного, т. е. реально не осуществимого, процесса.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОГО ЗНАЧЕНИЯ ЭНТРОПИИ

В отличие от внутренней энергии и энтальпии для энтропии можно определить абсолютные значения. Эта возможность не вытекает из второго начала термодинамики, а появляется лишь при использовании постулата Планка, называемого также третьим началом термодинамики.

Опытные данные показывают, что теплоемкости C_p всех веществ при $T \rightarrow 0$ К резко падают до ничтожно малых величин (для кристаллов C_p уменьшается пропорционально T^3). Отношение $\frac{C_p}{T}$ также резко уменьшается (C_p уменьшается быстрее T).

⁸⁾ Эту величину можно получить расчетом по формуле (2.35).

Результатом обобщения экспериментальных данных была тепловая теорема Нернста (1906 г.): вблизи 0 К все изотермические процессы протекают без изменения энтропии (или с ничтожно малым изменением).

В 1911 г. М. Планк сформулировал постулат: энтропия совершенного кристалла при 0 К равна нулю.

Это положение не относится к стеклам, растворам, дефектным кристаллам, но и для них энтропия при 0 К обычно очень мала⁹⁾. Таким образом, за начало отсчета можно принять $S_0 = 0$.

Для вычисления абсолютного значения энтропии какого-либо вещества надо знать теплоемкости, определенные до возможно более низких температур, и теплоты фазовых переходов. Значения теплоемкости вблизи 0 К находят путем экстраполяции.

Уравнение для вычисления энтропии имеет вид

$$S = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p(\text{ТВ})}{T} dT + \frac{\Delta_m H}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p(\text{Ж})}{T} dT + \frac{\Delta_v H}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p(\text{Г})}{T} dT. \quad (2.62)$$

Если в твердом состоянии вещество имеет более одной модификации, надо добавить соответствующие члены в правую часть уравнения.

На рис. 2.20 показан расчет энтропии этилена при 298 К и 1 атм.

Таким способом можно вычислить энтропию реального газа при температуре T и $p = 1$ атм (если испарение происходит при нормальной температуре кипения). Для получения значений энтропии идеального газа (которые приводятся в таблицах) делается поправка. Но она невелика. В таблицах обычно даются величины S_{298}° , т. е. при 25°C и 1 атм. Значения S_{298}° некоторых веществ приведены в табл. 2.5.

⁹⁾ Эта остаточная энтропия объясняется тем, что энтропия смешения для систем, в которых образуются, например, твердые растворы, остается конечной величиной при $T \rightarrow 0$ К, так как $\Delta_{\text{mix}} S$ не зависит от температуры (см. с. 86).

S_{298}° этилена (τ) = 52,44 э. е.

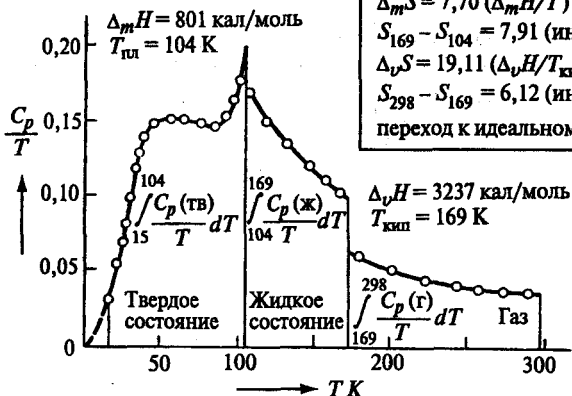


Рис. 2.20. Расчет энтропии этилена при 298 К и 1 атм

Величина энтропии сложным образом отражает всю совокупность свойств соединения в данном агрегатном состоянии. Она зависит от молекулярной массы — для родственных веществ увеличивается с ее ростом; от агрегатного состояния — увеличивается при переходе от твердого к жидкому и от жидкого к газу; от кристаллического строения (графит, алмаз); от изотопного состава (H_2 и D_2 , H_2O и D_2O), от структуры молекул (*n*-бутан и изобутан).

Если нужны значения энтропии при других условиях, проводится пересчет по указанным ранее уравнениям. Для пересчета надо знать уравнение состояния.

Изменение энтропии в результате проведения химической реакции можно рассчитать, зная энтропии всех участвующих в реакции веществ:

$$\Delta_r S = \sum_1^j \nu_j \underline{S}_j - \sum_1^i \nu_i \underline{S}_i. \quad (2.63)$$

Величины изменения энтропии используются для выяснения возможности самопроизвольного протекания процесса (изоли-

Стандартные энтропии S_{298}° , ккал/моль · К

| Вещество | S_{298}° | Вещество | S_{298}° | Вещество | S_{298}° |
|--------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|----------------------------------------|-------------------|
| В (тв) | 1,40 | O ₃ (г) | 57,08 | n-C ₄ H ₁₀ (г) | 74,12 |
| С (алм) | 0,57 | H ₂ O (ж) | 16,75 | изо-C ₄ H ₁₀ (г) | 70,42 |
| С (гр) | 1,37 | D ₂ O (ж) | 18,14 | CH ₃ OH (ж) | 30,26 |
| H ₂ (г) | 31,20 | H ₂ O (г) | 45,11 | CH ₃ OH (г) | 57,3 |
| D ₂ (г) | 34,62 | CH ₄ (г) | 44,53 | C ₂ H ₅ OH (ж) | 38,48 |
| O ₂ (г) | 49,01 | C ₂ H ₆ (г) | 54,85 | C ₂ H ₅ OH (г) | 67,5 |

рованная система) и для расчета химических равновесий, о чем будет сказано позднее.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР ВТОРОГО ЗАКОНА. ЭНТРОПИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ

Как уже говорилось, термодинамический метод неприменим к системам из малого числа молекул (единицы, десятки, сотни). В этом случае теряют смысл многие параметры, например давление или температура, исчезает различие между теплотой и работой. Исчезает однозначность направления процесса, устанавливаемая вторым законом. Категорическое утверждение о невозможности одного из направлений процесса заменяется оценкой относительной вероятности протекания процесса в каждом из противоположных направлений. А для очень малого числа молекул оба направления становятся равноценными (так как механическое движение молекул обратимо и преимущественного направления не имеет).

Рассмотрим следующий пример. Пусть имеется ящик с двумя отделениями. Найдем вероятность одновременного нахождения всех молекул газа в одном, например левом, отделении (образование пустоты в другом).

Для одной молекулы вероятность составит 1/2. Для двух молекул (рис. 2.21, а) она будет равна 1/4. Возможные ситуации для трех молекул показаны на рис. 2.21, б. Видно, что в этом случае вероятность уменьшится до 1/8, т. е. $1/2^3$.

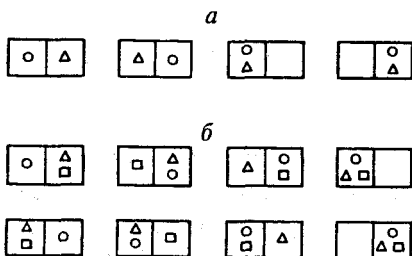


Рис. 2.21. Распределение молекул по двум отделениям: *a* — две молекулы; *б* — три молекулы

При обычных условиях в 1 см^3 газа находится $N = 10^{19}$ молекул. Теоретически вероятность образования пустоты не равна 0 и для такого числа молекул, но она мала ($1/2^N$).

Таким образом, вероятность образования пустоты в одном выбранном отделении резко уменьшается по мере увеличения числа молекул (для 1 молекулы — 50%, для 6 — 1%, для 40 — $10^{-10}\%$ и т. д.). Как результат хаотического движения молекул наиболее вероятно равномерное распределение молекул между двумя отделениями. Оно осуществляется как среднее во времени.

Наряду с этим в каждый момент в результате хаотического движения молекул имеется временное увеличение концентраций молекул в одних участках объема и уменьшение в других, т. е. возможны флуктуации. Для примера в табл. 2.6 приведены результаты расчета времени, за которое происходит самопроизвольное повышение концентрации кислорода (при $p = 1 \text{ атм}$) на 1%.

Таблица 2.6

Время самопроизвольного повышения концентрации кислорода на 1%

| Радиус рассматриваемого объема, см | Число молекул в нем | Время, за которое произойдет одна флуктуация, с |
|------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------|
| $1 \cdot 10^{-5}$ | $10^3 - 10^4$ | 10^{-11} |
| $2,5 \cdot 10^{-5}$ | | 1 |
| $3 \cdot 10^{-5}$ | | 10^6 (11 дней) |
| ... | ... | ... |
| ... | ... | ... |
| ... | ... | ... |
| 1 | $2,7 \cdot 10^{19}$ | $(10^{10})^{14}$ |

Из этих результатов видно, что чем меньше рассматриваемый объем (число молекул), тем чаще флуктуации. Такие местные отклонения свойств от средних величин происходят постоянно и повсюду. Ими, например, объясняется голубой цвет неба, который является результатом рассеяния солнечных лучей атмосферой. Флуктуации плотности делают газовую среду оптически неоднородной, как бы мутной. Это приводит к рассеянию света. Так как интенсивность рассеянного света растет с уменьшением длины волны, то синий свет рассеивается сильнее.

Другим примером может служить броуновское движение, которое вызывается неравномерностью молекулярного давления на броуновскую частицу.

Значительные отклонения имеют малую вероятность, но в принципе возможны. Однако отклонение (хотя и малое) от средней величины плотности является самопроизвольным отрицательным процессом.

И тем не менее они повсюду осуществляются. Таким образом, утверждение, по которому самопроизвольный (отрицательный) процесс не может быть единственным результатом совокупности процессов, оказывается нестрогим. А сами такие процессы в макроскопической системе оказываются возможными, но крайне мало вероятными.

Таким образом, второй закон термодинамики не абсолютный закон природы, а статистический закон, который соблюдается с высокой степенью точности для значительных количеств молекул и применим тем в меньшей степени, чем меньше размеры изучаемой системы.

Наблюдаемое состояние системы (макроскопическое), характеризующееся определенными термодинамическими параметрами, может существовать при различном положении молекул в пространстве и различных величинах энергии каждой конкретной молекулы, т. е. оно реализуется разными микросостояниями.

Когда говорят о макросостоянии, то не определяют, как распределена энергия между отдельными конкретными молекулами.

Для характеристики микросостояния надо знать энергию и положение каждой молекулы в пространстве.

Очевидно, что одно и то же макросостояние может быть реализовано большим числом микросостояний. Вероятность каждого макросостояния пропорциональна числу w микросостояний, которыми оно осуществляется. Это число называется *термодинамической вероятностью*.

В статистической физике термодинамическую вероятность используют как меру вероятности состояния. Она всегда больше единицы или равна ей.

Принципиальная сторона расчета термодинамической вероятности заключается в следующем.

Для определения положения молекулы необходимо знать ее координаты — x, y, z ; кроме того, для полной характеристики надо знать еще три импульса p_x, p_y и p_z , т. е. три произведения массы на вектор скорости $m\vec{v}_x, m\vec{v}_y, m\vec{v}_z$.

Таким образом, состояние каждой молекулы изображается точкой в шестимерном пространстве, которое называется фазовым пространством. Это пространство разбивается на ячейки объемом $dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$. Каждому данному распределению молекул по ячейкам отвечает определенное микросостояние. Перестановка частиц в пределах ячейки нового микросостояния не дает.

Для нахождения термодинамической вероятности данного состояния надо подсчитать число комбинаций, с помощью которых можно осуществить данное распределение молекул по ячейкам.

Пусть N молекул распределяются по i ячейкам таким образом, что в первой ячейке находится N_1 , во второй — N_2 и т. д. молекул ($\sum_i N_i = N$). Формула для расчета выведена в комбинаторной алгебре¹⁰⁾:

$$w = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!} \quad (2.64)$$

Для иллюстрации рассмотрим два макросостояния системы из шести молекул, которые могут распределяться по трем ячейкам.

¹⁰⁾ Знак факториала означает произведение: $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots N$ ($0! = 1$).

I. Все шесть молекул в одной левой ячейке.

II. Молекулы распределены равномерно по всем трем ячейкам. Число микросостояний, соответствующих первому макросостоянию, равно единице ($w = \frac{6!}{6!0!0!} = 1$). Для второго макросостояния расчет дает

$$w = \frac{6!}{2!2!2!} = 90.$$

Видно, что при 6 молекулах равномерное распределение в 90 раз более вероятно, чем крайнее неравномерное¹¹⁾. При большем числе молекул различия еще сильнее. Так, для $N = 9$ и $i = 3$ вероятность равномерного распределения

$$w = \frac{9!}{3!3!3!} = 1680.$$

Л. Больцман выдвинул гипотезу о том, что процессы бывают самопроизвольными в тех случаях, когда конечное состояние более вероятно, чем начальное, т. е. конечное состояние может быть реализовано большим числом микросостояний.

Вспомним, что самопроизвольный процесс в изолированной системе характеризуется возрастанием энтропии $\Delta S > 0$.

Таким образом, термодинамическая вероятность, как и энтропия, является мерой стремления системы к равновесию. Между ними имеется связь (Л. Больцман, 1896 г.; М. Планк, 1900 г.).

$$S = k_B \ln w. \quad (2.65)$$

Здесь k_B — константа Больцмана; $k_B = \frac{R}{N_A}$ (N_A — число Авогадро). Таким образом, формула Больцмана показывает, что возрастание энтропии соответствует переходу к состоянию с большей вероятностью (и наоборот).

¹¹⁾ Для «промежуточных» макросостояний (например, для $N_1 = 3, N_2 = 2, N_3 = 1$) вероятность будет иметь величину $1 < w_{3,2,1} < 90$. Действительно,

$$w_{3,2,1} = \frac{6!}{3!2!1!} = 60.$$

Уравнение Больцмана, выведенное на основе молекулярно-кинетической теории, не противоречит постулату Планка.

Действительно, при абсолютном нуле все атомы (молекулы) кристалла находятся на основном колебательном уровне, которому соответствуют колебательные квантовые числа, равные нулю. Такое состояние может быть осуществлено только одним способом, т. е. $w = 1$. В реальных кристаллах неизбежно присутствие хотя бы ничтожных примесей и наличие дефектов структуры. Их распределение можно реализовать различными способами и, следовательно, даже при $T = 0$ $w > 1$ и $S_0 > 0$.

ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ГИББСА И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ

Математический аппарат термодинамики строится на основе объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов. Для систем с постоянным составом

$$dU = TdS - pdV - \varphi de - \sigma d\Omega \dots \quad (2.66)$$

Это уравнение Дж. Гиббс назвал *фундаментальным уравнением термодинамики*. В нем изменение внутренней энергии системы выражено через сумму однотипно построенных произведений T , p , электрического потенциала φ , поверхностного натяжения σ и других обобщенных сил (P_k) на изменения S , V , заряда e , площади поверхности Ω и других обобщенных координат (x_k). При этом все переменные относятся к исследуемой системе.

В качестве независимых переменных здесь выступают S , V , e , Ω и т. д., т. е. те величины, которые использованы в качестве «координат» при расшифровке теплоты и различного вида работ в первом и втором законах термодинамики. Их называют *естественными* независимыми переменными для внутренней энергии. При такой записи внутренняя энергия рассматривается как функция ее естественных переменных $U = U(S, V, e, \Omega \dots)$.

В результате сопоставления (2.66) с полным дифференциалом функции

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,e,\Omega,\dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,e,\Omega,\dots} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial e} \right)_{S,V,\Omega,\dots} de + \dots \quad (2.67)$$

каждую из обобщенных сил можно приравнять к частной производной от внутренней энергии по соответствующей координате:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,e,\Omega,\dots}; \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,e,\Omega,\dots}; \quad \varphi = - \left(\frac{\partial U}{\partial e} \right)_{S,V,\Omega,\dots}; \quad \dots \quad (2.68)$$

Однако при практическом применении с некоторыми из этих переменных работать неудобно. Это относится прежде всего к энтропии, которую нельзя измерить. Не очень удобной переменной является объем при работе с конденсированными фазами.

Поэтому в термодинамике используют достаточно просто связанные с внутренней энергией вспомогательные функции, вводимые соотношением

$$\Phi = U \pm \sum P_k x_k. \quad (2.69)$$

В математике производимые таким образом замены переменных носят названия преобразований Лежандра. С помощью таких преобразований можно менять ролями зависимые и независимые переменные в каждом из слагаемых фундаментального уравнения.

Функции Φ , так же как и U , являются функциями состояния. Одна из таких функций — *энтальпия* ($H \equiv U + pV$) — оказалась весьма удобной при анализе тепловых эффектов химических реакций. Продифференцировав это выражение и заменив dU по уравнению (2.66), получим

$$dH = TdS + Vdp - \sum P_k dx_k,$$

где независимой переменной является давление, а не объем. Для энтальпии естественными переменными являются S , p , e , Ω, \dots .

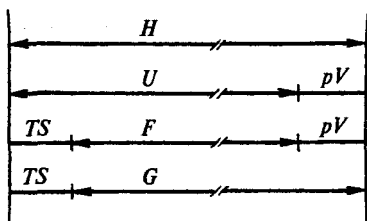


Рис. 2.22. Соотношение между U , H , F и G

Таким образом, чтобы поменять ролями переменные, надо прибавить к рассматриваемой функции или вычесть из нее произведение тех параметров, которые меняются ролями.

Из других вспомогательных функций в термодинамике наибольшее значение приобрели *энергия Гельмгольца*, или «свободная энергия»,

$$F \equiv U - TS \quad (2.70)$$

и энергия Гиббса, или «свободная энтальпия»,

$$G \equiv U - TS + pV. \quad (2.71)$$

Соотношение между величинами известных нам термодинамических функций можно представить в виде схемы (рис. 2.22). Все функции имеют размерность энергии. Поскольку абсолютное значение внутренней энергии (а следовательно, и других вспомогательных функций) определить нельзя, все отрезки, выражающие их величину, даны с одинаковым разрывом, соответствующим началу отсчета внутренней энергии. График справедлив для определенного состояния системы. При изменении условий величины составляющих отрезков изменяются.

Дифференцируя (2.70) и (2.71) и заменяя dU по (2.66), получим

$$dF = -SdT - pdV - \Sigma P_k dx_k; \quad (2.72)$$

$$dG = -SdT + Vdp - \Sigma P_k dx_k, \quad (2.73)$$

где сумма учитывает все слагаемые в выражении для dU , кроме первых двух.

Сопоставление выражений (2.72) и (2.73) с выражениями для полных дифференциалов функций $F(T, V, x_1, x_2, \dots, x_k)$ и $G(T, p, x_1, \dots, x_k)$ приводит к

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, x_k} ; \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, x_k} ; \quad P_i = - \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{T, V, x_{k \neq i}} ; \quad (2.74)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, x_k} ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, x_k} ; \quad P_i = - \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{T, p, x_{k \neq i}} . \quad (2.75)$$

Здесь индекс x_k означает постоянство всех координат x_1, x_2, \dots, x_k , а индекс $x_{k \neq i}$ — постоянство всех координат, кроме той, по которой производится дифференцирование.

Соотношения (2.74) и (2.75) определяют энтропию как частную производную от функций F или G по температуре, а обобщенные силы — как изотермические производные этих функций по соответствующим координатам.

Использование функций F и G позволяет для изотермических процессов не рассматривать энтропию в числе контролируемых на опыте величин.

Особое значение функций F и G определяется также и тем, что, как будет подробно показано далее, изменение этих функций при постоянстве T и V или T и p соответственно связано с работой, которую можно получить при обратимом проведении процесса.

Соотношения Максвелла

Ряд важных с точки зрения физического содержания соотношений, называемых соотношениями Максвелла, получается из (2.66), (2.70) и (2.73), а также из выражения для dH , если использовать свойство смешанных вторых производных. Например, из (2.72) при постоянстве всех x_k получим

$$dF = -SdT - pdV$$

и

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

Так как dF — полный дифференциал, должно выполняться равенство смешанных частных производных второго порядка, т. е. должны быть равными

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

или $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T.$ (2.76)

Аналогичным образом из (2.73) получается соотношение

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (2.77)$$

Выражения (2.76) и (2.77) являются примерами соотношений Максвелла. Из (2.76), например, можно получить уравнение *Клаузиуса—Клапейрона* (2.78), важное для анализа фазовых равновесий. Поскольку для равновесной двухфазной системы давление является только функцией температуры, то вместо $\frac{\partial p}{\partial T}$ надо писать $\frac{dp}{dT}$. При температуре фазового перехода $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\text{т.ф.п}} = \frac{dS}{dV}$ и $dS = \left(\frac{dp}{dT} \right) dV$. Интегрируя по S и V при постоянной температуре по массе переходящего из фазы в фазу вещества получим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п}}}{\Delta V_{\text{ф.п}}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T \Delta V_{\text{ф.п}}}, \quad (2.78)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п}}$ и $\Delta V_{\text{ф.п}}$ — изменения энтальпии и объема при фазовом превращении определенного количества вещества (например, 1 моль).

Соотношения Максвелла могут быть записаны для каждой пары слагаемых в правой части фундаментального уравнения (2.66) или уравнений (2.69а, 2.72, 2.73), а также уравнений для дифференциалов любых других функций состояния.

Для открытых систем соотношения Максвелла можно записать для любой пары слагаемых в правой части (2.106), (2.108)—(2.110) (см. далее). Это используется, например, для вычисления коэффициентов активности (с. 128—130), для описания осмотического давления (с. 172) и др.

Значение соотношений Максвелла состоит не только в том, что для ряда явлений они приводят к законам, описывающим эти явления (как это было показано на примере получения уравнения Клаузиуса—Клапейрона), но и в том, что с их помощью можно выразить не измеряемые на опыте величины (например, стоящие в правой части равенств (2.76) и (2.77) производные от энтропии) через измеряемые, что важно для получения различных соотношений.

Это используется, например, при выводе соотношений для расчета изменения внутренней энергии и энтропии в зависимости от T и V (или энтальпии и энтропии в зависимости от T и p).

Используем соотношение (2.45):

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

С другой стороны, рассматривая энтропию как функцию от T и V , имеем

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

Отсюда получаем $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$; $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p}{T}$. Используем первое из написанных выше соотношений Максвелла (2.76) и заменим $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ на $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$. Тогда получим

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV;$$

$$dU = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot T - p \right] dV. \quad (2.79)$$

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ можно найти из уравнения состояния (если оно известно) или определить экспериментально.

При использовании в качестве независимых переменных T и p аналогично получаются уравнения

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp;$$

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (2.80)$$

Отметим здесь, что, применяя промежуточное соотношение

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]$$

для идеального газа, получим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (\text{закон Гей-Люссака—Джоуля})$$

Внутренняя энергия реальных газов зависит от объема. В этом легко убедиться на примере газа Ван-дер-Ваальса. Для него $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$ (если принять, что a не зависит от температуры). Значит, $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}$.

Видно, что внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса увеличивается с ростом объема при постоянной температуре. Расширяющийся газ забирает от термостата энергию для преодоления сил притяжения между молекулами. Это соотношение поясняет физический смысл поправки в уравнении Ван-дер-Ваальса.

Зависимость энтропии газа от давления и объема

Из общих соотношений (2.79) и (2.80) для $T = \text{const}$ получим, что

$$dS_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad \text{и} \quad dS_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

Заметим, что тот же результат получается и из соотношений Максвелла (2.76) и (2.77).

Поскольку производные $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ для разных газов разные, то зависимости $S(p)$ и $S(V)$ являются индивидуальными функциями каждого газа.

Наиболее простые зависимости получаются для идеального газа. Для него

$$d\underline{S}_T = -\frac{R}{p} dp \quad (2.81)$$

и

$$d\underline{S}_T = \frac{R}{V} dV. \quad (2.82)$$

Черта внизу означает, что величина берется для одного моля.

Проинтегрируем (2.81) при условии, что в исходном состоянии при давлении $p = p_{\text{исх}}$ энтропия $S = S_{\text{исх}}$:

$$\underline{S}_T = \underline{S}_{T,\text{исх}} - R \ln \frac{p}{p_{\text{исх}}}.$$

Если взять $p_{\text{исх}} = 1$ атм, то $\underline{S}_{\text{исх}} = \underline{S}^\circ$ — энтропия моля газа при давлении 1 атм и температуре T , т. е. стандартная энтропия при температуре T

$$\underline{S}_T = \underline{S}_T^\circ - R \ln \frac{p}{1 \text{ атм}} = \underline{S}_T^\circ - R \ln p. \quad (2.83)$$

Для вычисления логарифма надо в последнем выражении выразить давление в атмосферах. В этом случае под логарифмом будет стоять безразмерная величина.

В уравнении (2.83) величина $\underline{S} - \underline{S}^\circ$ представляет собой избыточное значение молярной энтропии при давлении p по сравнению с ее значением при $p = 1$ атм. Зависимость $\underline{S} - \underline{S}^\circ$ для моля идеального газа от давления показана на рис. 2.23.

Видно, что энтропия уменьшается с ростом давления, причем при низких давлениях скорость уменьшения значительно выше, чем при высоких.

Для получения зависимости $S(V)$ интегрируем (2.82):

$$\underline{S}_T = \underline{S}_{T,\text{исх}} + R \ln \frac{V}{V_{\text{исх}}},$$

где $V_{\text{исх}}$ и $\underline{S}_{T,\text{исх}}$ — объем и энтропия 1 моля идеального газа в исходном состоянии при температуре T .

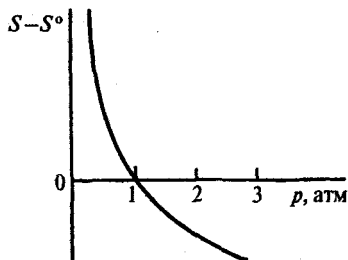


Рис. 2.23. Зависимость $S - S^\circ$ от давления

Поскольку $\frac{V}{V_{исх}} = \frac{c_{исх}}{c}$, где c — молярные концентрации, то

$$\underline{S}_T = \underline{S}_{T,исх} - R \ln \frac{c}{c_{исх}}.$$

Если $c_{исх} = 1$ моль/л, то

$$\underline{S}_T = \underline{S}_{T,c=1} - R \ln c. \quad (2.84)$$

Естественно, $\underline{S}_{T,c=1} \neq S^\circ$.

**Связь ΔF и ΔG с максимальной работой процесса.
 ΔF и ΔG как критерий возможности
 самопроизвольного протекания процессов**

Перепишем (2.72) в виде

$$dF = -SdT - \delta A_{мех} - \delta A'. \quad (2.72a)$$

Из этого выражения следует, что при постоянной температуре

$$-dF_T = \delta A_{мех,T} + \delta A'_T \quad (2.85)$$

и

$$-\Delta F_T = F_1 - F_2 = A_{мех,T} + A'_T, \quad (2.86)$$

а при постоянных температуре и объеме

$$-dF_{T,V} = \delta A'_{T,V}$$

и

$$-\Delta F_{T,V} = A'_{T,V}. \quad (2.87)$$

Поскольку выражение (2.87) записано для обратимых процессов, убыль функции F характеризует максимальную работу, которую можно получить при условии постоянства температуры, или максимальную полезную работу, которую можно получить при постоянстве T и V ¹²⁾.

С другой стороны, работа обратимого изотермического процесса может служить мерой изменения функции F .

Функцию F часто называют *свободной энергией*. Это связано со следующим.

При постоянной температуре $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$, или $-\Delta U = -\Delta F - T\Delta S$. Так как $-\Delta F = A_{\max}$, из этого уравнения следует, что даже в обратимом изотермическом процессе все изменение внутренней энергии нельзя превратить в работу. Часть ее ($T\Delta S$) теряется в виде теплоты. Произведение TS называют «*связанной энергией*». Конечно, термины «связанная энергия» и «свободная энергия» не отражают существа дела, так как в системе есть лишь внутренняя энергия, а отдельных ее видов нет.

Уравнение $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ дает второй способ измерения ΔF (первый способ — по A_{\max} обратимого изотермического процесса). Для расчета надо знать ΔU процесса (или Q_V) и ΔS .

Аналогичным образом для изменения энергии Гиббса из (2.73) при постоянных p и T получим

$$\begin{aligned} -dG_{p,T} &= \delta A'_{p,T}, \\ -\Delta G_{p,T} &= G_1 - G_2 = A'_{\max,p,T}. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Убыль функции G характеризует максимальную полезную работу, которую можно получить при обратимом проведении процесса при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$.

Величину $\Delta G_{p,T}$ можно либо измерить по максимальной полезной работе изобарно-изотермического процесса, либо рассчитать по соотношению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Благодаря последнему соотношению функцию G называют иногда свободной энтальпией.

¹²⁾ Надо иметь в виду, что для неизотермических (в том числе и обратимых) процессов — $\Delta F \neq A_{\max}$.

Остановимся еще на одном важном моменте. Если на систему не действуют внешние силы, она не совершает работы. В этом случае из (2.72) и (2.73) получаем

$$dF_{V,T,x_k} = 0 \quad \text{и} \quad dG_{p,T,x_k} = 0 \quad \text{или} \\ \Delta F_{V,T,x_k} = 0 \quad \text{и} \quad \Delta G_{p,T,x_k} = 0,$$

а это означает, что система находится в равновесии.

Для необратимых самопроизвольных процессов

$$dU < TdS - \delta A,$$

и вместо равенства (2.72a) (см. с. 106) имеем

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

Отсюда для изотермических процессов

$$-\Delta F_T > A_T,$$

а для изохорно-изотермических процессов

$$-\Delta F_{V,T} > A'_{V,T},$$

где A_T и $A'_{V,T}$ — работа, которая совершается системой при необратимом преодолении внешних сил. Эта работа меньше, чем $A_{\text{max},T}$ или $A'_{\text{max},T,V}$ при обратимом проведении процесса.

В том случае, когда на систему не действуют внешние силы, работа не совершается и

$$-\Delta F_{V,T,x_k} > 0. \quad (2.89)$$

Общая запись для обратимых и необратимых самопроизвольных процессов имеет вид

$$dF_{V,T,x_k} \leq 0 \quad \text{и} \quad \Delta F_{V,T,x_k} \leq 0. \quad (2.90)$$

Аналогичным образом для изобарно-изотермических процессов получим

$$-dG_{p,T} \geq \delta A'_{p,T} \quad \text{и} \quad -\Delta G_{p,T} \geq A'_{p,T}, \quad (2.91)$$

а если не совершается полезной работы (система не преодолевает действие внешних сил, кроме давления), то

$$dG_{p,T,x_k} \leq 0 \quad \text{и} \quad \Delta G_{p,T,x_k} \leq 0. \quad (2.92)$$

Для иллюстрации полученных результатов рассмотрим изобарно-изотермический переход из одного и того же исходного состояния в одно и то же конечное состояние разными способами. Конкретным примером может служить химическая реакция в гальваническом элементе. При обратимом проведении процесса (как будет показано в гл. 5, для этого необходимо приложить к клеммам гальванического элемента противоположно направленную разность потенциалов, меньшую, чем ЭДС гальванического элемента, на бесконечно малую величину) может быть получена работа $A'_{\max,p,T}$. При необратимом проведении превращения тех же количеств веществ, когда преодолеваются внешние силы (например, путем пропуска электрического тока через обмотку электродвигателя), совершается работа $A'_{p,T} < A_{\max,p,T}$. Если же внешних сил нет (например, при коротком замыкании цепи), то никакой полезной работы не совершается. Так как G — функция состояния, ее уменьшение во всех трех случаях одинаково, но работа в первом случае равна $-\Delta G$, во втором — меньше $-\Delta G$, а в третьем равна нулю.

Из полученных результатов следует также, что $\Delta G_{p,T}$ и $\Delta F_{V,T}$ могут служить критериями возможности самопроизвольного протекания процессов. Действительно, мы знаем, что самопроизвольные процессы могут дать работу. Равновесие наступает, когда эта возможность исчерпывается. Самопроизвольным процессам при постоянстве T и V или T и p соответствуют отрицательные изменения ΔF или ΔG ¹³⁾. Чем ближе система к состоянию равновесия, тем меньше эти изменения. Если же они равны нулю, то система находится в равновесии.

Таким образом, знак изменения функции G при $T, p, x_k = \text{const}$ или функции F при $T, V, x_k = \text{const}$ является критерием возможности или невозможности самопроизвольного протекания процесса при постоянных температуре и давлении или температуре и объеме, а при $\Delta G < 0$ (или $\Delta F < 0$) величина

¹³⁾ Для несамопроизвольных необратимых процессов нетрудно получить неравенства с обратными по сравнению с (2.90)–(2.92) знаками.

Критерии возможности самопроизвольного протекания процесса

| Функция | S | F | G |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Определение | $dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$ | $F = U - TS$ | $G = H - TS$ |
| Чем измеряется изменение функции | $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$ | 1) $-\Delta F = A_{\text{max}}$ 2) $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ | 1) $-\Delta G = A'_{\text{max}}$ 2) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ |
| Ограничения | изолированная система | $T = \text{const}$ $V = \text{const}$ | $T = \text{const}$ $p = \text{const}$ |
| Критерий возможности самопроизвольного процесса | $\Delta S > 0$ | $\Delta F < 0$ | $\Delta G < 0$ |
| Условия равновесия | максимум S $dS = 0$ | минимум F $dF = 0$ | минимум G $dG = 0$ |

$-\Delta G$ (или $-\Delta F$) характеризует при этих условиях способность системы совершать полезную работу. По мере протекания процесса и приближения системы к состоянию равновесия ее «работоспособность» уменьшается.

Надо иметь в виду, что для реализации способности системы совершать полезную работу необходимо наличие действующих на систему внешних сил, отличных от давления.

Таким образом, мы имеем несколько критериев возможности самопроизвольного протекания процесса (табл. 2.7).

Характеристические функции

В термодинамике функция называется *характеристической*, если ее значения и значений ее производных разного порядка достаточно для полного описания системы, т. е. для выражения в явной форме любого термодинамического свойства системы. Характеристическими являются функции U , H , F , G в том случае, если каждая из них определена в явном виде через вытекающий из фундаментального уравнения следующий набор параметров: $U(S, V, x_1, x_2, \dots, x_k)$; $H(S, p, x_1, x_2, \dots, x_k)$;

$F(T, V, x_1, x_2, \dots, x_k); G(T, p, x_1, x_2, \dots, x_k)$. В этом случае сопряженные параметры в уравнениях (2.72)–(2.73) равны первым производным от этих функций (см. 2.74, 2.75), а остальные термодинамические свойства можно вычислить, используя производные разных порядков.

Например, если энергия Гельмгольца F задана в виде функции от $V, T, x_1, x_2, \dots, x_k$, то при данных V, T и всех x_k можно вычислить p, S и все P_k по соотношениям (2.74). Теплоемкость C_V можно найти путем подстановки в выражение $F = U - TS$ энтропии $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ и дифференцирования полученного соотношения по температуре при постоянных V и всех x_k . Получим

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V, x_k}$$

Аналогичным способом можно вычислить через производные от функции F и другие свойства системы.

При постоянстве соответствующей пары естественных переменных убыль рассматриваемых характеристических функций равна максимальной полезной работе, которая может быть совершена (при этих условиях) в результате обратимого перехода системы из исходного состояния в конечное. Ранее было показано, что

$$-\Delta F_{V,T} = A'_{\max, V, T}; \quad -\Delta G_{p,T} = A'_{\max, p, T}.$$

Аналогично из (2.66) и легко получаемого из него уравнения для dH

$$dH = TdS + Vdp - \sum P_k dx_k$$

следует, что

$$-\Delta U_{S,V} = A'_{\max, S, V} \quad \text{и} \quad -\Delta H_{S,p} = A'_{\max, S, p}.$$

По этой причине указанные функции получили название термодинамических потенциалов: F — изохорно-изотермический, G — изобарно-изотермический, U — изохорно-изоэнтروпийный, H — изобарно-изоэнтروпийный.

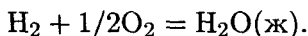
В отличие от потенциалов в физике термодинамические потенциалы имеют размерность энергии и обладают свойствами аддитивности.

Свойство характеристичности теряется, если вместо естественных используются иные независимые переменные. Например, при рассмотрении внутренней энергии в качестве независимых переменных можно использовать T и V или T и p (вместо естественных S и V). Но в этих случаях функции $U(T,V)$ или $U(T,p)$ не будут характеристическими. Для описания свойств системы потребуются привлечь уравнение состояния. Это вовсе не означает, что такие функции не нужны. Например, функция $U(T,V)$ была использована при выводе соотношения между C_p и C_V .

Изменение энергии Гиббса при химических реакциях

Расчет ΔG в наиболее интересных для химии процессах — химических реакциях — можно осуществить двумя способами. В первом используется соотношение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Рассмотрим в качестве примера расчет ΔG_{298}° для реакции



Символ « $^\circ$ », как и прежде, указывает на стандартное состояние всех участников реакции.

Стандартная энтальпия реакции образования воды известна (с. 48):

$$\Delta H_{298}^\circ = -68315 \text{ кал/моль.}$$

Используя табличные значения стандартных энтропий участников реакции ($S_{\text{H}_2,298}^\circ = 31,20$ э. е.; $S_{\text{O}_2,298}^\circ = 49,01$ э. е.; $S_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж}),298}^\circ = 16,75$ э. е.), вычислим

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= 16,75 - (31,20 + 1/2 \cdot 49,01) = -38,96 \text{ э. е.} \quad \text{и} \\ T \cdot \Delta S_{298}^\circ &= -38,96 \cdot 298,2 = -11618 \text{ кал/моль.} \end{aligned}$$

Таким образом, найдем, что

$$\Delta G_{298}^\circ = -68315 - (-11618) = -56697 \text{ кал/моль.}$$

Полученный результат ($\Delta G^\circ < 0$) говорит о том, что в стандартных условиях реакция должна идти слева направо. Кроме того, из полученной величины ΔG° можно сделать вывод, что рассматриваемая система, в которой все участники реакции находятся в стандартных состояниях, далека от равновесия.

Во втором способе расчета $\Delta_r G$ используется то, что в силу независимости изменения энергии Гиббса от пути проведения процесса $\Delta_r G$ можно рассчитать по известным величинам ΔG других реакций, комбинация уравнений которых дает уравнение интересующей реакции (аналогично тому, как это делалось при расчете тепловых эффектов).

Наиболее удобно использовать для этой цели изобарные потенциалы образования.

Изобарным потенциалом образования $\Delta G^\circ_{\text{обр}}$ (или $\Delta_f G^\circ$) называется изменение энергии Гиббса для реакции, по которой вещество в стандартном состоянии при данной температуре образуется из простых веществ, взятых в их стандартных состояниях при той же температуре. Поскольку G — функция состояния, ее изменение в результате химической реакции равно разности энергий Гиббса продуктов и исходных веществ:

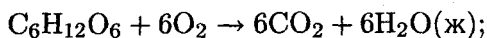
$$\Delta G = \sum \nu_j G_j - \sum \nu_i G_i. \quad (2.93)$$

Отсчитывая G участников реакции от уровня простых веществ можно получить уравнение

$$\Delta_r G^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f G_j^\circ - \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ. \quad (2.94)$$

Естественно, что при указанном выборе начала отсчета $\Delta_f G^\circ$ простых веществ равны нулю.

В качестве примера рассчитаем $\Delta_f G^\circ_{298}$ важного биохимического процесса — реакции окисления глюкозы:



$$\Delta_f G^\circ_{298} = 6\Delta_f G^\circ_{\text{CO}_2} + 6\Delta_f G^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} - \Delta_f G^\circ_{\text{глюк}} - 6\Delta_f G^\circ_{\text{O}_2};$$

$$\Delta_f G^\circ_{298} = 6(-94,05) + 6(-56,70) - (217,40) = -687,10 \text{ ккал/моль.}$$

В биологических системах это большое количество энергии освобождается не сразу, а небольшими порциями (каждая менее 10 ккал) в сложном ряду химических превращений.

Стандартные термодинамические свойства некоторых соединений

| Вещество | ΔH_{298}° , ккал/моль | S_{298}° , э. е. | ΔG_{298}° , ккал/моль |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------|
| $\text{CH}_4(\text{г})$ | -17,88 | 44,5 | -12,15 |
| $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$ | -20,25 | 54,9 | -7,88 |
| $\text{C}_3\text{H}_8(\text{г})$ | -24,82 | 64,5 | -5,61 |
| <i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г})$ | -30,15 | 74,1 | -3,75 |
| <i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{г})$ | -35,00 | 83,4 | -1,96 |
| $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$ | 12,54 | 52,4 | 16,33 |
| $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$ | 54,02 | 48,0 | 49,83 |
| $\text{C}_6\text{H}_6(\text{г})$ | 19,82 | 64,5 | 30,85 |

В таблицах основных термодинамических свойств химических соединений приводятся величины $\Delta_f H_{298}^{\circ}$, $\Delta_f G_{298}^{\circ}$ и S_{298}° . Некоторые примеры даны в табл. 2.8. Для расчета ΔG° при другой температуре T надо знать величины теплоемкостей участников реакции в интервале температур от 298 К до T .

Расчетные соотношения получаются следующим образом:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ}.$$

Поскольку $\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT$ и

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} dT, \quad \text{где} \quad \Delta C_p^{\circ} = \sum_j \nu_j C_{p,j}^{\circ} - \sum_i \nu_i C_{p,i}^{\circ}$$

то

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} dT. \quad (2.95)$$

Если в рассматриваемом температурном интервале происходят фазовые превращения одного или нескольких веществ, то вследствие учета $\Delta H_{\text{фп}}$ и $\Delta S_{\text{фп}}$ и изменения температурной за-

висимости теплоемкостей формула усложняется. Для фазового превращения одного вещества она принимает вид

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{T_{\text{ф.п}}} \Delta C_p^\circ dT + \Delta H_{\text{ф.п}} + \int_{\text{ф.п}}^T \Delta C_p^{\circ'} dT -$$

$$-T \int_{298}^{T_{\text{ф.п}}} \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT - T \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}} - T \int_{T_{\text{ф.п}}}^T \frac{\Delta C_p^{\circ'}}{T} dT. \quad (2.96)$$

Для практического использования функций F и G полезно знать ответы на следующие вопросы.

1. Каковы различия между ΔG и ΔF химических реакций (при $T = \text{const}$)?

Из определения функций F и G следует, что

$$\Delta G = \Delta F + \Delta(pV). \quad (2.97)$$

Для реакций в конденсированных системах

$$\Delta G \approx \Delta F.$$

Если в реакции участвуют газы и можно считать, что они ведут себя как идеальный газ, то $\Delta G = \Delta F + \Delta nRT$, а при $\Delta n = 0$

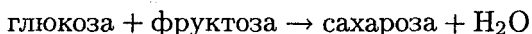
$$\Delta G = \Delta F.$$

2. Какие выводы надо делать, получив значения термодинамических критериев возможности самопроизвольного протекания процесса?

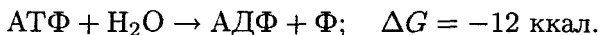
Если термодинамика дает отрицательный ответ на вопрос о возможности самопроизвольного протекания процесса, это означает, что без внешнего подвода энергии процесс невозможен.

Если же термодинамика дает положительный ответ, это говорит только о возможности протекания процесса. Но часто в реальных условиях такой процесс не идет. Например, для CO_2 $\Delta_f G^\circ = -94,26$ ккал/моль. Но графит с кислородом при 25°C не реагирует. Чтобы процесс шел, необходимо создать определенные условия для увеличения скорости (запал, катализаторы и т. д.).

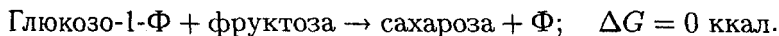
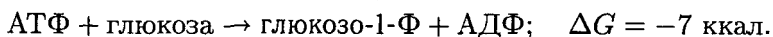
3. Может ли идти процесс, если $\Delta G_{p,T} > 0$ или $\Delta F_{V,T} > 0$? Может, но не самопроизвольно. Для его проведения надо затратить энергию. Примером может служить процесс фотосинтеза, идущий в растениях под воздействием солнечной энергии. Другим примером является протекание реакций, характеризующихся $\Delta G > 0$, при сопряжении их с реакциями, для которых $\Delta G < 0$. При этом сумма величин ΔG (или ΔF) для всех стадий сопряженных реакций отрицательна. Например, для синтеза сахарозы:



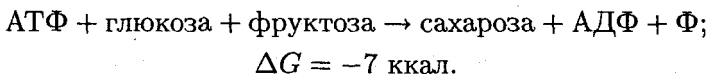
$\Delta G = +5$ ккал/моль (применительно к физиологическим условиям), и, следовательно, прямая реакция самопроизвольно идти не может. Надо, чтобы она была сопряжена с другой реакцией. Такой реакцией является гидролиз аденозинтрифосфата (АТФ) с образованием аденозиндифосфата (АДФ) и фосфорной кислоты (Ф):



Сопряжение осуществляется путем образования в качестве промежуточного соединения глюкозо-1-фосфата:



Поскольку изменение G является величиной аддитивной, суммарный процесс можно записать так:

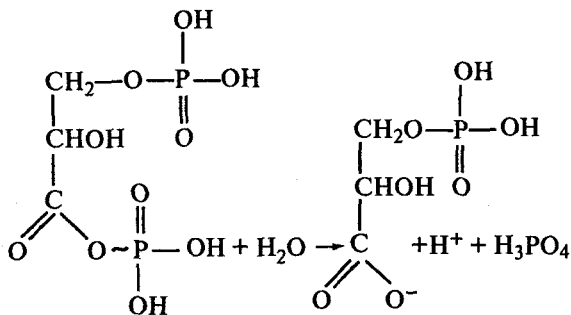


Такое сопряжение типично для многих биологических реакций (следует иметь в виду, что суммарный процесс идет с достаточной скоростью только под действием ферментов, хотя термодинамически он возможен).

В живых организмах освобожденная при окислении глюкозы энергия не сразу используется в различных процессах жизнедеятельности, а запасается как бы впрок в различных соединениях, богатых энергией. Обычно такими соединениями

являются эфиры фосфорной кислоты: АТФ, АДФ, креатин- и аргининфосфаты и др.

В дальнейшем энергия выделяется при гидролизе эфирных связей, например при гидролизе 1,3-дифосфоглицериновой кислоты:



$$\Delta G = -16 \text{ ккал/моль.}$$

СВЯЗЬ МАКСИМАЛЬНОЙ ПОЛЕЗНОЙ РАБОТЫ С ТЕПЛОВЫМ ЭФФЕКТОМ ПРОЦЕССА. УРАВНЕНИЯ ГИББСА—ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Используя выражение $G = H - TS$, $F = U - TS$ и заменяя S через частные производные от G или F по температуре (2.74 или 2.75), получим

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, x_k}; \quad (2.98a)$$

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, x_k}. \quad (2.98б)$$

Первое из этих уравнений было получено Дж. Гиббсом, второе — Г. Гельмгольцем независимо друг от друга.

Пусть система переходит из состояния 1 в состояние 2 при постоянных p и T . Тогда, исходя из (2.98a), можно записать

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H_{p,T} + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_{p, \Delta x_k}. \quad (2.99)$$

Индекс Δx_k означает, что для состояний 1 и 2 значения x_1 и x_2 могут быть разными, но дифференцирование по температуре в каждом состоянии проводится при постоянстве этих величин.

Аналогичным образом для процесса при постоянных V и T можно получить

$$\Delta F_{V,T} = \Delta U_{V,T} + T \left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right]_{V, \Delta x_k} \quad (2.100)$$

Соотношения (2.98)—(2.100) называют *уравнениями Гиббса—Гельмгольца*. Они интересны тем, что для изотермических процессов дают возможность связать $\Delta G_{p,T}$ или $\Delta F_{V,T}$, которые равны максимальной полезной работе, с ΔH или ΔU , не используя в явном виде энтропию.

Уравнение Гиббса—Гельмгольца удобно применять, когда сравнительно просто можно определить максимальную полезную работу. Например, если реакцию проводить обратимо в гальваническом элементе, то

$$A'_{\max} = zEF = -\Delta G_{p,T},$$

где F — число Фарадея, E — электродвижущая сила гальванического элемента (см. гл. 5). Зная зависимость этой величины от температуры, можно рассчитать изменение энтропии в токообразующем процессе:

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

и по уравнению (2.99) найти $\Delta H_{p,T}$.

Вернемся к уравнениям (2.99) и (2.100). Учитывая, что $-\Delta G_{p,T} = A'_{\max,p,T}$ и (при $A' = 0$) $\Delta H_{p,T} = Q_p$, получим

$$A'_{\max,p,T} = -Q_p + T \left(\frac{\partial A'_{\max}}{\partial T} \right)_{p, \Delta x_k} \quad (2.101)$$

Аналогично

$$A'_{\max,V,T} = -Q_V + T \left(\frac{\partial A'_{\max}}{\partial T} \right)_{V, \Delta x_k}$$

Таким образом, уравнения Гиббса—Гельмгольца связывают максимальную полезную работу, т. е. работу равновесного перехода системы из состояния 1 в состояние 2, с тепловым эффектом перехода из того же начального состояния 1 в то же конечное состояние 2 без совершения полезной работы, т. е. при предельно необратимом переходе.

Поскольку теплота равновесного перехода равна $T\Delta S$, уравнения Гиббса—Гельмгольца можно записать в виде

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

$$A'_{\max,V,T} = -Q_V + Q_{V,\text{равн}}.$$

Таким образом, теплота, выделяемая при необратимом протекании процесса (например, $-Q_V$), т. е. энергия, теряемая при этом системой, не обязательно полностью используется для совершения работы при обратимом проведении процесса. Так как A'_{\max} зависит от температуры, возможны два случая.

1. $\frac{\partial A'_{\max}}{\partial T} < 0$. Тогда $A'_{\max} < -Q$. Даже совершая максимальную работу, система часть своей энергии ($T\Delta S$) теряет в виде теплоты.

2. $\frac{\partial A'_{\max}}{\partial T} > 0$. Тогда $A'_{\max} > -Q$. В этом случае система может совершить больше работы, чем выделить теплоты при необратимом проведении процесса. Избыточная работа при обратимом проведении процесса совершается за счет возрастания энтропии, и система отбирает теплоту у внешней среды.

Еще интереснее ситуация для эндотермических процессов ($\Delta H_{p,T} > 0$ или $\Delta U_{V,T} > 0$ при необратимом проведении). В этом случае единственной «движущей силой» самопроизвольного протекания процесса является увеличение энтропии. Причем процесс может быть самопроизвольным только при $T\Delta S_V > \Delta U_V$ или $T\Delta S_p > \Delta H_p$.

Уравнения Гиббса—Гельмгольца используются не только в форме (2.98)—(2.100). В ряде случаев удобно применять иную форму. Получим эту форму для функции G .

Исходным опять служит определение $G = H - TS$, откуда

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

А так как $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$, то

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T} = \frac{G}{T} - \frac{H}{T}. \quad (2.102)$$

Величину $\frac{G}{T}$ называют функцией Планка. Она является удобной вспомогательной функцией. Чтобы получить зависимость этой функции от температуры, продифференцируем ее по T при $p = \text{const}$

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

Учитывая (2.102), получим

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2}. \quad (2.103)$$

Отсюда

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = H. \quad (2.104)$$

Для изменения от G_1 до G_2 и от H_1 до H_2 уравнение переходит в

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = \Delta H. \quad (2.105)$$

Уравнения (2.103)–(2.105) также называются уравнениями Гиббса–Гельмгольца. Из уравнения (2.105) видно, что наклон прямой в координатах $\frac{\Delta G}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для химической реакции равен ΔH_p , т. е. тепловому эффекту химической реакции Q_p .

§ 5. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

В процессах, в которых количества составляющих систему веществ постоянны, изменение внутренней энергии системы является следствием передачи теплоты и совершения работы.

Для химии наиболее интересны случаи, когда количества веществ изменяются. Изменения эти могут происходить не только в открытых системах, но и в закрытых, в результате химических реакций и фазовых превращений. Они приводят к изменению внутренней энергии системы и, следовательно, к изменению H , F , G и других свойств системы.

До сих пор при анализе закрытых систем участники химических реакций рассматривались как индивидуальные вещества, не влияющие друг на друга. Это позволяло рассчитывать тепловые эффекты реакций, изменения энтропии и свободной энергии Гиббса, используя первый закон термодинамики в виде (2.2) и фундаментальное уравнение в виде (2.66). Однако для реальных систем с взаимным влиянием одних участников реакции на свойства других такой идеализированный подход становится неточным. Поэтому удобно проводить анализ таких систем исходя из уравнения первого закона термодинамики для открытых систем (2.7):

$$dU = \delta Q - \delta A + dE_M,$$

в котором последнее слагаемое характеризует изменение внутренней энергии системы в результате изменения массы.

Если изменяется количество одного вещества, то dE_M пропорционально изменению массы этого вещества dn . Если изменяются количества i веществ, то dE складывается из составляющих, каждое из которых пропорционально dn_i . При этом слагаемые для добавляемых веществ входят со знаком плюс, а для выводимых — со знаком минус.

Химическую реакцию можно рассматривать как добавление в систему продуктов реакции и удаление исходных веществ.

На основании сказанного объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики для равновесных процессов должно быть дополнено слагаемым $\sum_i \mu_i dn_i$, где μ_i — коэффициент пропорциональности между изменениями энергии и массы i -го компонента:

$$dU = TdS - pdV - \sum_k P_k dx_k + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (2.106)$$

Из (2.106) следует, что

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, x_k, n_{j \neq i}}, \quad (2.107)$$

т. е. химический потенциал μ_i характеризует «скорость» изменения внутренней энергии при добавлении к системе i -го компонента при постоянстве S , V , x_k и масс всех остальных компонентов.

Легко показать, что сумма $\sum_i \mu_i dn_i$ входит в выражения для dH , dF и dG , т. е. что

$$dH = TdS + Vdp - \sum_k P_k dx_k + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2.108)$$

$$dF = -SdT - pdV - \sum_k P_k dx_k + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2.109)$$

$$dG = -SdT + Vdp - \sum_k P_k dx_k + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2.110)$$

и эти уравнения будут пригодны для всех случаев, когда происходит изменение количества вещества.

Анализируя уравнения (2.106), (2.108)–(2.110), можно заметить, что μ_i является как бы потенциалом химической энергии подобно тому, как давление является в уравнениях (2.106) и (2.109) потенциалом механической энергии, а температура в (2.106) и (2.108) — потенциалом тепловой энергии. Известно, что когда две системы приводятся в контакт, их потенциалы выравниваются. Так, давления выравниваются за счет изменения объемов, температуры — за счет изменения энтропии.

Как и другие силы, химические потенциалы каждого компонента в разных частях системы и на границе с внешней средой при равновесии должны стать одинаковыми. Например, для двух фаз гетерогенной системы $\mu'_i = \mu''_i$.

Если же силы не равны, то идет процесс изменения соответствующей координаты. Так, если $\mu'_i > \mu''_i$, то $dn'_i < 0$ и i -компонент должен уходить из области повышенного потенциала.

Из (2.107)–(2.110) получим четыре эквивалентных определения величины μ_i , называемой химическим потенциалом i -го компонента:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, x_k, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, x_k, n_j} = \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, x_k, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, x_k, n_j} \end{aligned} \quad (2.111)$$

(везде $i \neq j$).

В отличие от других интенсивных параметров системы, таких как p , T , σ и т. д., химический потенциал нельзя измерить непосредственно. Наиболее часто используется выражение

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, x_k, n_j}, \quad (2.111a)$$

т. е. химический потенциал i -го компонента системы равен производной от энергии Гиббса системы по массе i -го компонента при постоянных p , T , x_k и массах остальных компонентов.

Частные производные от экстенсивных свойств (V , G , S и др.) по n_i при постоянстве p , T , x_k , n_j называются *парциальными величинами*. В зависимости от единиц, в которых выражается масса компонента, различают мольные и удельные парциальные величины. Таким образом, μ_i является парциальной мольной энергией Гиббса.

При p , T , $x_k = \text{const}$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2.112)$$

а функция $G(n_1, n_2, \dots, n_i)$ обладает тем свойством, что при увеличении масс всех компонентов в одинаковое число раз изобарный потенциал системы увеличивается во столько же раз. Действительно, увеличение массы системы при постоянстве соотношения между массами компонентов в m раз при постоянных p и T приведет к увеличению $G = U - TS + pV$ тоже в m раз, так как U , S и V увеличиваются в m раз каждая.

Поэтому можно проинтегрировать (2.112) по общей массе при постоянном составе

$$G = \sum_i \mu_i n_i. \quad (2.113)$$

Константа интегрирования равна нулю, поскольку, если все n_i равны нулю, энергия Гиббса также равна нулю. Для индивидуального вещества (2.113) переходит в

$$\mu = \frac{G}{n}, \quad (2.114)$$

т. е. химический потенциал индивидуального вещества равен молярной энергии Гиббса.

В общем же случае, как это следует из (2.113), химический потенциал показывает вклад моля данного компонента в изобарный потенциал системы.

Для других функций при постоянстве их естественных переменных

$$d\Phi = \sum \mu_i dn_i. \quad (2.115)$$

Однако интегрировать по массе эти выражения нельзя, так как среди естественных переменных есть экстенсивные параметры, которые зависят от массы.

Заметим, что интегрирование по массе при постоянном составе выражений для dU , dH , dF (2.108)–(2.110) возможно, если наложить условие постоянства интенсивных параметров. Тогда, например, для внутренней энергии получим

$$U = TS - pV + \sum \mu_i n_i, \quad (2.116)$$

а для энергии Гельмгольца

$$F = -pV + \sum \mu_i n_i. \quad (2.117)$$

ПОЛНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

При построении математического аппарата термодинамики используется сопоставление фундаментального уравнения Гиббса (2.106) или вытекающих из него уравнений для dH , dF ,

dG (2.108)—(2.110) и дифференциалов других вспомогательных функций Φ с дифференциалом соответствующей функции:

$$d\Phi = \sum_k \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \right)_{x_{j \neq k}} dx_k.$$

На основании такого сопоставления обобщенные силы P_k выражаются через частные производные от дифференцируемой функции по сопряженной с P_k координате

$$P_k = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \right)_{x_{j \neq k}}.$$

Такая операция справедлива для независимых переменных x_k .

При перераспределении масс это часто не выполняется. Примером может служить перемещение реагирующих веществ в виде ионов в электрическом поле. Если z_i — заряд иона, то

$$de_i = z_i F dn'_i,$$

где dn'_i при $\varphi de_i > 0$ дает уменьшение массы i -го компонента в системе. Так как $\mu_i dn_i > 0$ соответствует увеличению массы i -го компонента в системе, а перенос заряда и массы происходит вследствие перемещения одних и тех же частиц, то $dn'_i = -dn_i$.

Поэтому

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp - \sum_i \varphi de_i + \sum_i \mu_i dn_i = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i (\mu_i + z_i F \varphi) dn_i \end{aligned}$$

и

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \mu_i + z_i F \varphi = \tilde{\mu}_i; \quad (2.118)$$

$\tilde{\mu}_i$ называется электрохимическим потенциалом.

Другим примером является фазовое превращение в гетерогенной системе. Если обозначить фазы индексами I и II, то

$$dn_{i,I} = -dn_{i,II}$$

и

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i (\mu_{i,I} - \mu_{i,II}) dn_i. \quad (2.119)$$

Наконец, при химической реакции в закрытой системе ($\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots$) массы участников изменяются пропорционально друг другу:

$$-\frac{dn_{A_1}}{\nu_1} = -\frac{dn_{A_2}}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_{A'_1}}{\nu'_1} = \frac{dn_{A'_2}}{\nu'_2} = \dots = d\lambda$$

и

$$dG = -SdT + Vdp + \left(\sum_j \nu'_j \mu_j - \sum_i \nu_i \mu_i \right) d\lambda, \quad (2.120)$$

где λ — так называемая химическая переменная.

Во всех таких случаях взаимозависимые координаты выражают через одну из них, а соответствующие производные от функции по этой координате называют *полными потенциалами*.

УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ПОСТОЯННЫХ p И T

Из фундаментального уравнения, записанного в виде

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \tilde{\mu}_i dn_i,$$

где $\tilde{\mu}_i$ — полные потенциалы, следует, что условием равновесия при постоянных p и T является

$$\sum_i \tilde{\mu}_i dn_i = 0. \quad (2.121)$$

Рассмотрим распределение двух веществ А и В между двумя фазами в закрытой системе.

Из (2.119) следует, что

$$(\mu_{A,I} - \mu_{A,II})dn_A + (\mu_{B,I} - \mu_{B,II})dn_B = 0.$$

Так как dn_A не зависит от dn_B , то равенство нулю выполняется лишь при условии

$$\mu_{A,I} = \mu_{A,II} \quad \text{и} \quad \mu_{B,I} = \mu_{B,II}, \quad (2.122)$$

т. е. условием фазового равновесия является равенство химических потенциалов данного компонента в обеих фазах.

Аналогично для химической реакции из (2.120) получим

$$\left(\sum_j \nu'_j \mu_j - \sum_i \nu_i \mu_i \right) d\lambda = 0,$$

и условием равновесия является

$$\sum_j \nu'_j \mu_j - \sum_i \nu_i \mu_i = 0, \quad (2.123)$$

а для электрохимических процессов

$$\sum_i (\mu_i + z_i F \varphi) dn_i = 0,$$

и условие равновесия

$$\sum_i (\mu_i + z_i F \varphi) = 0. \quad (2.124)$$

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Для однокомпонентной системы из определения энергии Гиббса и выражения (2.114) можно записать

$$\mu = \frac{G}{n} = \underline{G} = \underline{U} - T\underline{S} + p\underline{V} = \underline{H} - T\underline{S}, \quad (2.125)$$

где черта показывает, что соответствующие величины относятся к одному молю вещества.

Из (2.125) и полученного ранее выражения (2.83) легко получить зависимость химического потенциала от давления для идеального газа при постоянной температуре

$$\mu_T = \underline{H}_T^\circ - T\underline{S}_T^\circ + RT \ln p = \mu^\circ(T) + RT \ln p, \quad (2.126)$$

где $\mu^\circ(T) = \underline{H}_T^\circ - T\underline{S}_T^\circ$ — химический потенциал моля идеального газа при температуре T и давлении 1 атм.

Для компонента смеси идеальных газов

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i, \quad (2.127)$$

где p_i — парциальное давление компонента i в смеси. Выражая его через общее давление p и мольную долю N_i , получим выражение для зависимости химического потенциала i -компонента от мольной доли

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p + RT \ln N_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln N_i, \quad (2.128)$$

где $\mu_i^*(T, p)$ — химический потенциал идеального газа при $N_i = 1$, т. е. в индивидуальном состоянии при давлении p и температуре T .

Если интересуется зависимость химического потенциала от концентрации, то можно либо подставить в (2.125) полученную ранее (с. 106) зависимость энтропии от концентрации (2.84) либо выразить в (2.127) давление через концентрацию по уравнению состояния идеального газа $p_i = c_i RT$. В обоих случаях

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln c_i. \quad (2.129)$$

Здесь $\mu_i^\ominus(T)$ — химический потенциал идеального газа при температуре T и концентрации $c_i = 1$ моль/л, что соответствует давлению $p_i = RT$ атм.

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. ЛЕТУЧЕСТЬ

Для реальных газов найти аналитическую зависимость энтропии (а следовательно, и химического потенциала) от давления невозможно. Поэтому используют метод активностей, предложенный Дж. Льюисом. В этом методе вместо давления вводится величина *летучести*, или *фугитивности* f (а для растворов — *активности*), которая отличается от давления на множитель γ , называемый *коэффициентом активности*; летучесть имеет размерность давления, γ — величина безразмерная:

$$f = p \cdot \gamma.$$

Название «коэффициент» неточное, так как γ — сложная функция от p и T . При $p \rightarrow 0$ свойства реальных газов приближаются к свойствам идеального газа и $\gamma \rightarrow 1$, т. е.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1.$$

Для химического потенциала газа вместо (2.127) в соответствии с методом активностей записывают

$$\mu = \mu^\ominus(T) + RT \ln f = \mu^\ominus(T) + RT \ln p + RT \ln \gamma(p, T). \quad (2.130)$$

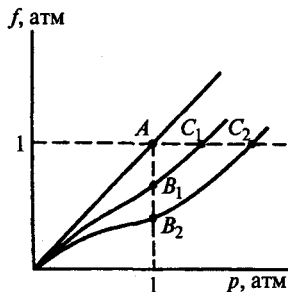


Рис. 2.24. Зависимости летучести от давления для идеального и реального газов

Все отличия от идеального газа учитываются множителем $\gamma(p, T)$. В уравнении (2.130) $\mu^\circ(T)$ — химический потенциал газа при $p = 1$ и $\gamma = 1$.

Поскольку все газы при не слишком высоких температурах при $p = 1$ атм в той или иной степени отличаются от идеального, то стандартное состояние любого газа при заданной температуре является гипотетическим. В этом состоянии при $p = 1$ атм газ ведет себя как идеальный. Сказанное иллюстрирует рис. 2.24. Точка A соответствует стандартному состоянию, точки B_1, B_2 характеризуют летучесть реальных газов при $p = 1$ атм. В точках C_1 и C_2 летучесть реальных газов равна единице. Однако соответствующие состояния газов не являются стандартными, так как $p \neq 1$. Наконец при повышении давления кривые могут пересечь линию для идеального газа. Но хотя в этих точках $p\bar{V} = RT$, любое изменение давления (а также \bar{V} или T) нарушит это равенство.

Для вычисления f используется одно из уравнений Максвелла. Из выражения для dG (2.110) следует, что

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, x_k, n_i}, \quad \text{а} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, x_k, n_{j \neq i}}.$$

Используя равенство вторых смешанных производных, получим

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, x_k, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, x_k, n_{j \neq i}} = \bar{V}_i, \quad (2.131)$$

где \bar{V}_i — парциальный мольный объем. Для индивидуального вещества он равен мольному объему \underline{V} . При $T = \text{const}$ из (2.131) и (2.130) получаем

$$RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right) = \underline{V}_p, \quad (2.132)$$

где \underline{V}_p — объем моля реального газа.

Интегрирование дает соотношение

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1} = \int_{p_1}^{p_2} \underline{V}_p dp, \quad (2.133)$$

лежащее в основе методов определения летучести как функции от давления.

Чтобы вычислить интеграл в правой части (2.133), надо знать зависимость \underline{V}_p от p . Если известно уравнение состояния, то можно использовать даваемую им зависимость $\underline{V}_p(p)$. Обычно же используют зависимость, полученную экспериментально.

На рис. 2.25 показаны изотермы реального и идеального газов. Интеграл в правой части (2.133) равен заштрихованной площади 122'1', т. е. площади, ограниченной осью ординат, изобарами p_1 и p_2 и изотермой реального газа. Эта площадь может быть найдена как разность между площадями 133'1' и 233'2'.

Первая из них, ограниченная осью ординат, изобарами p_1 и p_2 и изотермой идеального газа, равна $\int_{p_1}^{p_2} \underline{V}_{ид} dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$.

Величину второй обозначим через A . Таким образом,

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1} = \text{пл. } 133'1' - \text{пл. } 233'2' = RT \ln \frac{p_2}{p_1} - A.$$

При уменьшении p_1 в соответствии с данным выше определением $f_1 \rightarrow p_1$, а площадь A будет увеличиваться и стремиться к некоторой величине A^* . В результате, опуская индексы, получим

$$\ln f = \ln p - \frac{A^*}{RT} \quad \text{и} \quad \gamma = e^{-\frac{A^*}{RT}}.$$

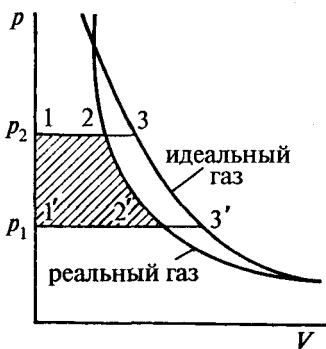


Рис. 2.25. К расчету коэффициентов активности

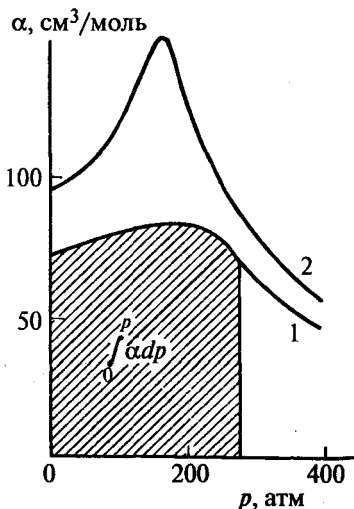


Рис. 2.26. Зависимость объемной поправки для аммиака от давления: 1 — 200°C; 2 — 150°C

Таким образом, для расчета γ надо найти площадь A^* между изотермами реального и идеального газа и отрезком 2, 3. Если в исследованном диапазоне условий поведение газа отличается от поведения идеального газа, можно определить лишь отношение f_2/f_1 .

Если экспериментальные данные известны в виде зависимости от давления объемной поправки реального газа (α)

$$\alpha = V_{\text{ид}} - V_p = \frac{RT}{p} - V_p,$$

то, выразив отсюда V_p и подставив в (2.133), получим

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \ln \frac{p_2}{p_1} - \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} \alpha dp.$$

При уменьшении нижнего предела ($p_1 \rightarrow 0$)

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp$$

и

$$\frac{f}{p} = \gamma = e^{-\frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp}. \quad (2.134)$$

График зависимости $\alpha(p)$ обычно имеет вид, аналогичный представленному на рис. 2.26. Это дает основания экстраполировать зависимость к $p = 0$ и находить интеграл графически.

При небольших давлениях и достаточно высоких температурах α сохраняет постоянную величину. Тогда

$$\frac{f}{p} = \gamma = e^{-\frac{\alpha p}{RT}}. \quad (2.135)$$

Экспоненту можно разложить в ряд и ограничиться двумя первыми его членами:

$$\frac{f}{p} \simeq 1 - \frac{\alpha p}{RT} = \frac{V_p p}{RT} = \frac{p}{p_{ид}},$$

где p — измеренное в опыте давление реального газа, $p_{ид}$ — давление идеального газа, 1 моль которого занимает объем V_p .

Отсюда

$$f \simeq \frac{p^2}{p_{ид}} \quad \text{и} \quad \gamma \simeq \frac{p}{p_{ид}}. \quad (2.136)$$

РАСТВОРЫ

Растворами называются гомогенные системы, состоящие не менее чем из двух компонентов.

Растворы могут быть газовыми, жидкими и твердыми. С точки зрения термодинамики все компоненты раствора равноценны. Однако на практике часто используют понятия *растворитель* и *растворенные вещества*. Обычно растворителем называют компонент, находящийся в избытке или (в случае жидких растворов) являющийся в чистом состоянии при рассматриваемых температуре и давлении жидкостью. От химических соединений растворы отличаются тем, что их состав в определенных границах может изменяться непрерывно.

Нас будут интересовать жидкие растворы, в которых растворителем является жидкость (главным образом, вода), а растворенными веществами — газы, жидкости или твердые вещества.

Важнейшей характеристикой раствора является его *состав*, который выражают как количество растворенного вещества, отнесенное к определенному количеству раствора или растворителя.

В первом случае используют следующие величины: массовую долю $w_i = \frac{g_i}{\sum_i g_i}$, мольную долю $N_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$, объемную

долю $\varphi_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i}$, молярность $c_i = \frac{n_i}{V}$, где g — масса, n — количество молей, V_i — объем i -го компонента, V — объем раствора.

Во втором случае наиболее часто используют моляльные концентрации, которые показывают число молей (m) растворенного вещества, приходящихся на 1000 г растворителя:

$$m_i = \frac{n_i}{g_A} \cdot 1000.$$

Для бинарного раствора связь мольной доли с моляльностью (m) дается выражением

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{m}{m + \frac{1000}{M_A}},$$

где M_A — молекулярная масса растворителя¹⁾.

Для разбавленных растворов ($m \rightarrow 0$) $N_B = \frac{m}{1000} M_A$, и если растворителем является вода, то $N_B = 0,018m$.

Иногда концентрацию раствора выражают массой вещества, растворенного в 100 г растворителя.

§ 1. РАСТВОРЫ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ

Растворимость газов в жидкостях изменяется в широких пределах в зависимости от давления, температуры, а также от природы газа и растворителя (табл. 3.1).

Зависимость растворимости газа от давления выражается законом Генри, согласно которому количество растворенного газа пропорционально его давлению над раствором (при $T = \text{const}$):

$$c = \Gamma \cdot p, \quad (3.1)$$

где c — концентрация газа в растворе, Γ — коэффициент пропорциональности (коэффициент Генри). Отклонения от закона Генри наблюдаются при наличии химических взаимодействий газа с растворителем (растворы NH_3 , HCl и т. д.), а также при высоком давлении.

Растворимость смеси идеальных газов подчиняется *закону Дальтона*: растворимость отдельных компонентов газовой смеси пропорциональна их парциальному давлению и практически не зависит от присутствия других газовых компонентов.

При увеличении температуры растворимость газов уменьшается. Растворимость газа (например, в воде) уменьшается в присутствии других веществ, особенно электролитов. Это явление называется «высаливанием». Оно зависит от природы электролита.

¹⁾ Далее величины, относящиеся к растворителю, будем обозначать индексом А в случае бинарных растворов или 1 — для многокомпонентных растворов.

Растворимость газов в воде при 18°C и 1 атм

| Газ | Растворимость, г/100 г H ₂ O |
|-----------------|-----------------------------------------|
| Азот | 0,00208 |
| Водород | 0,000164 |
| Кислород | 0,00451 |
| CO ₂ | 0,1783 |
| SO ₂ | 12,13 |
| HCl | 73,41 |
| NH ₃ | 55,70 |

И. М. Сеченов (1892 г.) установил следующую зависимость:

$$\lg \frac{c_0}{c_s} = \bar{k} \cdot c, \quad (3.2)$$

где c_0 — растворимость в чистой воде, c_s — растворимость в растворе соли с концентрацией c ; величина коэффициента \bar{k} зависит от природы газа, электролита и температуры.

Пример. При 20°C и 1 атм 1 см³ воды растворяет 2,26 см³ хлора, а в 26%-м растворе NaCl растворяется всего 0,3 см³ хлора.

§ 2. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ. ЗАКОН РАУЛЯ

Опыт показывает, что при растворении в данном растворителе какого-нибудь вещества равновесное давление пара растворителя понижается. Количественную связь между понижением давления пара и составом раствора открыл в 1887 г. Ф. Рауль. В отличие от своих предшественников он исследовал не только растворы кислот, щелочей и солей, но также растворы органических соединений, применение которых позволило исключить из рассмотрения усложнение картины, вызываемое диссоциацией солей и кислот. В 1882 г. Рауль определил $T_{\text{зам}}$ водных растворов около 30 органических веществ. Он показал, что независимо от природы веществ растворение одного моля вещества в 1 кг растворителя (воды) приводит к понижению точки замерзания на одну и ту же величину (1,85°C). Затем Рауль заменил воду бензолом, в котором он растворял целый ряд органических соединений. Оказалось, что все они показывали

Относительное понижение давления пара

| Растворенное вещество | Мольная доля вещества | $\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ}$ | $\left[\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ} \right] / N_B^ж$ |
|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Нитробензол | 0,060 | 0,055 | 0,92 |
| Метилсалицилат | 0,092 | 0,086 | 0,93 |
| Этилбензоат | 0,096 | 0,091 | 0,95 |
| Бензальдегид | 0,130 | 0,132 | 1,02 |
| Анилин | 0,077 | 0,081 | 1,05 |

в бензоле одинаковое молярное понижение $T_{зам}$, равное $5,2^\circ\text{C}$. От измерений точек замерзания Рауль перешел в 1886 г. к определениям давления паров неводных растворов. Это привело его к открытию эмпирического закона, который был впервые опубликован в 1887 г. в работе «Об упругости пара эфирных растворов».

Пусть p_A° — давление пара над чистым растворителем при данной температуре, а p_A — давление пара растворителя над раствором при этой же температуре. Тогда разность $p_A^\circ - p_A$ равна понижению давления пара. Величина $\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ}$ называется относительным понижением давления пара для данного раствора.

Согласно одной из формулировок закона Рауля, *относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в жидкости*:

$$\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ} = N_B^ж = \frac{n_B}{n_A + n_B}. \quad (3.3)$$

Относительное понижение давления пара не зависит от природы растворителя и растворенного вещества и от температуры. В табл. 3.2 приводятся результаты, полученные Раулем при изучении растворов органических веществ в эфире при 18°C .

Если бы закон Рауля выполнялся во всех случаях, отношение в последней колонке табл. 3.2 всегда было бы равно 1.

Отмечено, что закон Рауля хорошо выполняется для растворов, теплота образования которых равна нулю и при образовании которых объем равен сумме объемов исходных

компонентов. Растворы, которые подчиняются закону Рауля при всех концентрациях и всех температурах, называются идеальными (совершенными) растворами. Практически лишь ничтожное число из общего количества изученных растворов можно назвать идеальным. Для остальных растворов наблюдаются отклонения от закона Рауля. Однако эти отклонения уменьшаются с ростом разбавления, и в сильно разбавленных растворах для растворителя всегда выполняется соотношение, которое можно получить, вычитая единицу из обеих частей равенства (3.3):

$$p_A = p_A^\circ \cdot N_A^* \quad (T = \text{const}). \quad (3.4)$$

Другими словами, давление пара растворителя над раствором прямо пропорционально мольной доле растворителя в растворе, причем коэффициентом пропорциональности является давление насыщенного пара над чистым растворителем при данной температуре.

Очень важное для теории растворов понятие об идеальном жидком растворе имеет иной смысл, чем понятие о растворе идеальных газов, для которых отсутствуют взаимодействия между молекулами.

В любой жидкости имеются силы межмолекулярного взаимодействия. Поэтому идеальным считается такой раствор, в котором одинаковы взаимодействия как между молекулами одного вида, так и между молекулами разных видов, т. е. раствор, в котором $E_{AA} = E_{AB} = E_{BB}$, где E — энергия взаимодействия между молекулами. Отсюда следует, что образования идеального раствора можно ожидать при смешении веществ, мало отличающихся по физико-химическим свойствам, например при смешении веществ, различающихся только изотопным составом или являющихся стереоизомерами.

Таким образом, для идеальных растворов должны выполняться следующие соотношения (при $T = \text{const}$).

$$1. \quad U = \sum_i n_i U_i,$$

т. е. внутренняя энергия идеального раствора (U) аддитивно складывается из внутренних энергий компонентов (здесь и в

дальнейшем черточкой снизу отмечено молярное свойство компонента). Другими словами, образование идеального раствора не сопровождается тепловым эффектом и $\Delta_{\text{mix}}U = 0$ (индекс *mix* означает смешение).

$$2. \quad V = \sum_i n_i V_i,$$

т. е. объем идеального раствора равен сумме объемов смешиваемых компонентов и $\Delta_{\text{mix}}V = 0$.

$$3. \quad S = \sum_i n_i S_i + \Delta_{\text{mix}}S,$$

где энтропия смешения записывается для жидкого раствора так же, как для смеси идеальных газов: $\Delta_{\text{mix}}S = -R \left[\sum_i n_i \ln N_i \right]$ (см. также § 7 данной главы).

Пользуясь законом Рауля, можно получить зависимость давления пара над идеальным раствором от состава раствора.

Если для обоих компонентов этот закон выполняется

$$p_A = p_A^\circ \cdot N_A^*, \quad (3.4a)$$

$$p_B = p_B^\circ \cdot N_B^*, \quad (3.4b)$$

то общее давление пара будет

$$p = p_A + p_B = p_A^\circ (1 - N_B^*) + p_B^\circ N_B^* = p_A^\circ - (p_A^\circ - p_B^\circ) N_B^*, \quad (3.5)$$

т. е. общее давление пара линейно зависит от состава раствора.

На рис. 3.1 показана такая зависимость для растворов бензола и толуола, которые в некотором интервале температур подчиняются закону Рауля при $0 \leq N \leq 1$.

Из (3.4a) и (3.4b) получим

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} \cdot \frac{N_A^*}{N_B^*}, \quad (3.6a)$$

Поделив числитель и знаменатель левой части (3.6a) на общее давление пара $p = p_A + p_B$, получим

$$\frac{N_A^p}{N_B^p} = \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} \cdot \frac{N_A^*}{N_B^*}, \quad (3.6b)$$

где индексом «п» обозначена паровая фаза.

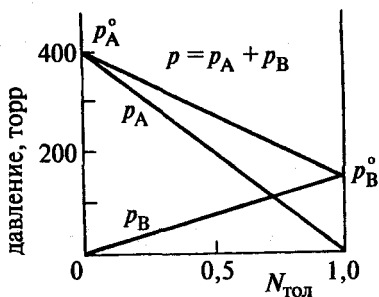


Рис. 3.1. Зависимость давления пара от состава раствора бензола и толуола ($t = 60^\circ\text{C}$)

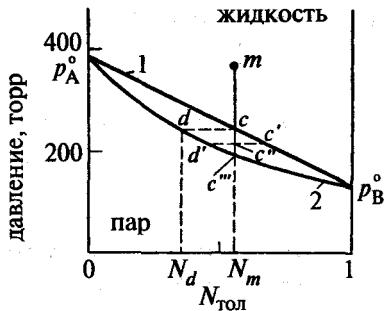


Рис. 3.2. Зависимости общего давления пара от состава жидкости (1) и пара (2). Бензол — толуол ($t = 60^\circ\text{C}$)

Отсюда видно, что составы жидкости и равновесного с ней пара в идеальных системах в общем случае неодинаковы. Они совпадают только, если одинаковы давления насыщенного пара над чистыми компонентами ($p_A^0 = p_B^0$). В противном случае пар обогащен более летучим компонентом:

$$\frac{N_A^п}{N_B^п} > \frac{N_A^ж}{N_B^ж}, \quad \text{если } p_A^0 > p_B^0.$$

Этот факт отражен в *первом законе Коновалова* (1881 г.): насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором относительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает общее давление пара (или снижает температуру кипения)²⁾.

На рис. 3.2 показаны зависимости общего давления пара от состава жидкости (кривая 1) и состава пара (кривая 2). Поскольку более летучим является бензол (компонент А), то, за исключением крайних точек p_A^0 и p_B^0 , в которых составы пара и жидкости совпадают, все точки кривой пара смещены влево от линии 1.

Выше кривой 1 находится область условий (давлений и составов), при которых существует жидкий раствор, ниже кривой 2 — область условий, при которых существует только

²⁾ Первый закон Коновалова справедлив не только для идеальных растворов, но и для растворов, характеризующихся отклонениями от закона Рауля.

пар. Между кривыми 1 и 2 находится область сосуществования жидкости и равновесного с ней пара. Изобары, проведенные между линиями жидкости и пара, называются нодами. Концы нод c и d , c' и d' дают составы жидкой и паровой фаз, находящихся в равновесии.

Каждая точка на диаграмме (называемая фигуративной точкой) полностью характеризует состояние системы, поскольку диаграмма построена для постоянной температуры. Так, точка « m » соответствует жидкому однофазному раствору состава N_m . При уменьшении давления фигуративная точка будет перемещаться вниз. В точке « c » жидкость начнет испаряться и система станет двухфазной. Состав первых следов пара будет N_d . При последующем уменьшении давления фигуративная точка дойдет, например, до положения c'' . В этом состоянии в системе находятся в равновесии жидкость и пар, составы которых даются абсциссами точек c' и d' .

Наконец, фигуративная точка дойдет до положения c''' . Это означает, что почти вся жидкость перешла в пар и при дальнейшем уменьшении давления система представляет собой смесь паров исходного состава N_m .

Рассмотренный процесс называется *изотермической перегонкой*.

Удобнее проводить перегонку при постоянном давлении, например при $p = 1$. Для анализа такого процесса используют диаграмму (рис. 3.3) зависимости температуры кипения от состава (при $p = \text{const}$).

При переходе от p — N -диаграммы к T — N -диаграмме надо учесть, что более летучая жидкость (А) имеет более низкую температуру кипения. Поскольку температура кипения нелинейно зависит от давления насыщенного пара, кривая жидкости в этих координатах уже не будет прямой линией, и T — N -диаграмма состояния для идеального раствора напоминает двояковыпуклую линзу.

Для экспериментального построения такой диаграммы нужно определить температуру кипения жидких растворов различного состава и составы равновесного с каждым раствором пара. По первым данным строится кривая жидкости, по вторым — кривая пара. На диаграмме рис. 3.3 область жидкости расположена в нижней части диаграммы под кривой жидкости,

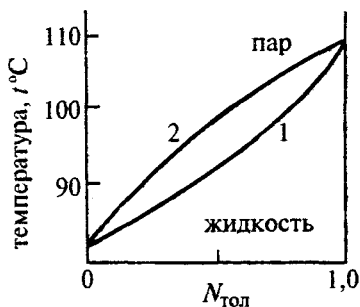


Рис. 3.3. Зависимости температуры кипения от состава жидкости (1) и пара (2). Бензол (A) — толуол (B)
 $p = 760$ торр

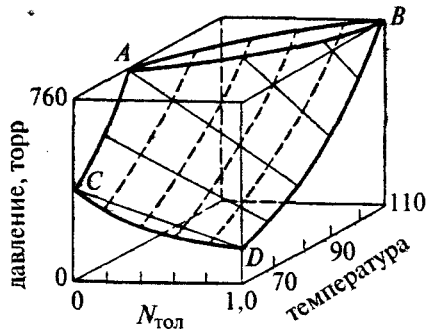


Рис. 3.4. Часть трехмерной p - T - N -диаграммы для системы бензол — толуол

а область пара — выше кривой пара. Фигуративные точки, расположенные внутри «сигары», соответствуют гетерогенной системе, состоящей из жидкой и парообразной фаз.

Соотношение между p - N - и T - N -диаграммами видно из объемной p - T - N -диаграммы (рис. 3.4). Переднее сечение этой диаграммы показано на рис. 3.2, верхнее — на рис. 3.3. Кривая BD на правой грани представляет зависимость давления пара от температуры для толуола. Кривая AC на левой грани дает аналогичную зависимость для бензола.

Верхняя искривленная поверхность внутри изображенного параллелепипеда показывает давление пара в зависимости от температуры и состава жидкости. Выше нее находится область существования жидкости. Нижняя поверхность, на которой нанесены пунктирные линии, показывает состав равновесного пара при выбранных p и T . Ниже нее располагается область существования пара. Между поверхностями жидкости и пара находится область условий, отвечающих равновесному сосуществованию раствора и пара.

На различиях в составах раствора и равновесного с ним пара основан метод разделения смесей посредством ректификации. Обычно разделение проводят при постоянном давлении.

В соответствии с T - N -диаграммой частичное испарение раствора приводит к разделению смеси на две фракции —

пар, обогащенный более летучим компонентом, и жидкость, обогащенную менее летучим компонентом. Если жидкость отделить от пара и опять частично испарить, то жидкий остаток еще сильнее обогатится менее летучим компонентом. Повторяя такие операции, можно в конце получить практически чистый менее летучий компонент³⁾.

Такой способ называется простой перегонкой. Очевидный его недостаток заключается в отбрасывании пара, в котором начиная с некоторого этапа содержание менее летучего компонента выше, чем в обогащенных жидких фракциях на начальных стадиях. Если этот пар конденсировать и присоединять к жидким фракциям предыдущих стадий, которые имеют такой же состав, то получится большой выигрыш в количестве получаемого чистого вещества.

Такой процесс реализуется в ректификационных колонках. Простейшей ректификационной колонкой является лабораторный дефлегматор.

ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ

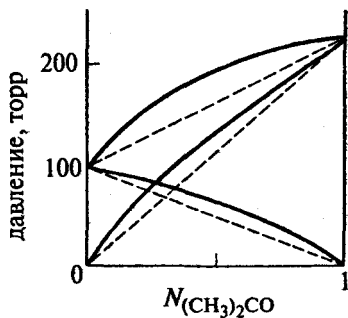
Если энергии взаимодействия между молекулами одного сорта (А—А и В—В) и молекулами разного сорта (А—В) одинаковы, такой раствор подчиняется закону Рауля.

В большинстве случаев имеют место отклонения. При положительных отклонениях парциальные давления пара компонентов и общее давление пара больше, чем в идеальном растворе, при отрицательных — меньше. Положительные отклонения наблюдаются, когда $E_{AA} > E_{AB}$ и $E_{BB} > E_{AB}$ и требуется меньшая затрата энергии для перевода в пар молекул В, окруженных молекулами А, или молекул А, окруженных молекулами В. Примерами таких растворов являются смеси вода — метанол, ацетон — этанол, ацетон — сероуглерод.

При отрицательных отклонениях парциальные давления компонентов и общее давление пара над раствором меньше, чем в идеальном растворе. Это связано с большей энергией, которая требуется на перевод в газовую фазу молекул данного

³⁾ Аналогично, проводя частичную конденсацию пара и отбрасывая жидкость, можно получить после ряда таких операций практически чистый более летучий компонент смеси.

Рис. 3.5. Зависимость давления пара от состава жидкости бензол (А) — ацетон (В) ($t = 25^\circ\text{C}$)



компонента, окруженных молекулами другого компонента, и наблюдается, когда $E_{AB} > E_{AA}$ и $E_{AB} > E_{BB}$. Смесей с отрицательными отклонениями известно меньше, чем с положительными. В качестве примера можно привести системы вода — хлористый водород, хлороформ — ацетон, хлороформ — бензол. При образовании идеальных растворов теплота смешения равна нулю. При положительных отклонениях наблюдается поглощение тепла, при отрицательных — выделение.

При отклонениях от закона Рауля зависимость давления пара над раствором от состава раствора имеет иной вид по сравнению с зависимостью, представленной на рис. 3.2. Для положительных отклонений зависимости изображаются кривыми, лежащими выше соответствующих прямых (рис. 3.5). Для отрицательных отклонений кривые лежат ниже прямых.

При значительных отклонениях на кривой зависимости давления пара над раствором от состава появляется максимум (при положительных отклонениях) или минимум (при отрицательных), т. е. давление пара смеси становится большим, чем p° каждого из компонентов (или соответственно меньшим) (рис. 3.6, а). В точках, соответствующих максимуму или минимуму, состав пара совпадает с составом жидкости (*второй закон Коновалова*). Такие смеси называются *azeotropными*. Azeotropную смесь путем перегонки разделить нельзя. Возьмем, например, смесь, отвечающую точке а на рис. 3.6, б. При кипении пар в соответствии с первым законом Коновалова должен обогащаться компонентом В. Фракционная перегонка раствора такого состава приводит к концентрированию в остатке компонента А, а в конденсате — azeotropной смеси.

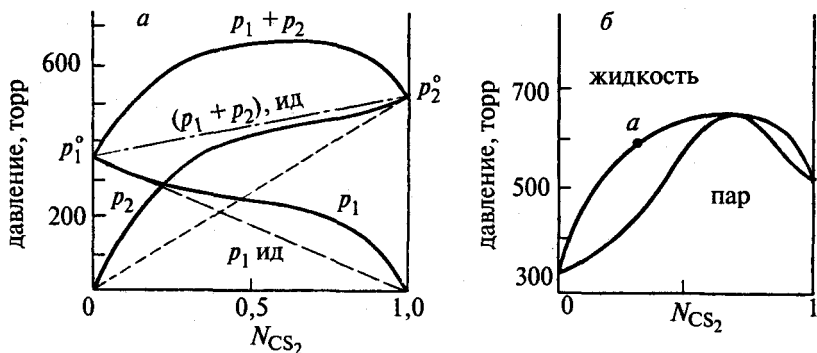


Рис. 3.6. p - N -Диаграмма системы ацетон (А) — сероуглерод (В), $t = 35^\circ\text{C}$:
a — зависимости парциальных давлений компонентов и общего давления пара от состава жидкости; *б* — зависимости общего давления пара от составов жидкости и пара

При кипении раствора, состав которого находится правее состава, соответствующего максимуму, пар должен обогащаться компонентом А. Фракционная перегонка такого раствора приводит к выделению компонента В и азеотропной смеси.

Для смеси, соответствующей максимуму на кривой, добавление как компонента А, так и компонента В приводит к понижению давления пара над раствором. Поэтому состав пара не будет отличаться от состава раствора.

Некоторые примеры азеотропных смесей приведены в табл. 3.3.

ТАБЛИЦА 3.3

Примеры азеотропных растворов

| Компоненты | | Температура кипения, $^\circ\text{C}$ | | | Содержание А в азеотропной смеси, % |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|------|-------------------|-------------------------------------|
| А | В | А | В | азеотропная смесь | |
| H_2O | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 100 | 78,3 | 78,17 | 4,0 |
| CH_3COCH_3 | CH_3OH | 56 | 65 | 55,95 | 86,5 |
| H_2O | $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ | 100 | 97,2 | 87,72 | 71,7 |
| HCl | H_2O | -85 | 100 | 109 | 20,3 |
| H_2O | C_6H_6 | 100 | 80,2 | 69,25 | 8,83 |

§ 3. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Экстенсивные свойства однокомпонентной (гомогенной) системы легко выразить через интенсивные. Например, при постоянных p и T объем системы $V = n\underline{V}$, где n — число молей, \underline{V} — мольный объем компонента. Для идеального раствора, состоящего из компонентов А и В, при $p, T = \text{const}$

$$V = n_A \underline{V}_A + n_B \underline{V}_B. \quad (3.7)$$

В реальном растворе из-за различного рода предпочтительных взаимодействий (например, когда $E_{AB} > E_{AA}$) соотношение (3.7) может не выполняться и объем V будет больше или меньше рассчитанного по (3.7). Однако это соотношение можно сохранить и для реального раствора, если вместо мольных величин (объемов) воспользоваться *парциальными мольными величинами* (\bar{V}_A и \bar{V}_B):

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B, \quad (3.8)$$

где $\bar{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B}$, $\bar{V}_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A}$ — парциальные мольные объемы компонентов А и В соответственно. Они характеризуют изменение общего объема раствора в пересчете на моль при добавлении к нему dn_i молей i -го компонента при постоянных p, T и составе. Состав постоянен, когда dn_i малы или масса раствора столь велика, что добавление 1 моля i -го компонента изменяет состав на бесконечно малую величину. Поэтому если мольные объемы всегда положительны, парциальный мольный объем может равняться нулю или даже быть отрицательной величиной.

Используя парциальные мольные величины, можно установить некоторые общие закономерности для изменения термодинамических свойств растворов.

Пусть $Z = Z(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$ — некоторое экстенсивное свойство раствора (например, V, U, H, F, G и т. д.). При постоянных p и T , учитывая, что dZ полный дифференциал, получим

$$dZ = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_i \bar{Z}_i dn_i, \quad (3.9)$$

где \bar{Z}_i — парциальная мольная величина, характеризующая вклад одного моля i -го компонента в термодинамическое свойство раствора:

$$\bar{Z}_i \equiv \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (3.10)$$

Парциальные мольные величины зависят от состава раствора, но не от его количества.

Из опыта следует, что все экстенсивные свойства раствора (Z) являются при постоянных p, T однородными функциями первого порядка⁴⁾ по отношению к числам молей компонентов n_i . Например, внутренняя энергия раствора увеличится в k раз при увеличении массы каждого из компонентов в k раз, если сохраняются постоянными состав раствора, а также p и T . Отметим, что при постоянстве других параметров (например, V, T и состава) экстенсивные свойства системы уже не являются однородными функциями 1-го порядка.

На основании теоремы Эйлера для постоянных p, T и состава раствора можно получить

$$Z = \sum_i \bar{Z}_i n_i, \quad (3.11)$$

которое определяет Z в зависимости от состава. Примером может служить определение объема раствора по соотношению (3.8).

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЬНЫХ ВЕЛИЧИН ОТ СОСТАВА РАСТВОРА. УРАВНЕНИЯ ГИББСА—ДЮГЕМА

Если продифференцировать (3.11) при $p, T = \text{const}$

$$dZ = \sum_i \bar{Z}_i dn_i + \sum_i n_i d\bar{Z}_i \quad (3.12)$$

⁴⁾ Однородной функцией 1-го порядка называют такую функцию $f = f(x, y, z, \dots)$, которая увеличивается в k раз, если каждый из аргументов увеличивается в k раз, т. е. $f(kx, ky, kz, \dots) = kf(x, y, z, \dots)$. Для таких функций справедлива теорема Эйлера, согласно которой, например, при трех переменных x, y и z

$$f = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y, z} \cdot x + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x, z} \cdot y + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x, y} \cdot z.$$

и заменить dZ по соотношению (3.9), получим уравнение Гиббса—Дюгема в общем виде

$$\sum_i n_i d\bar{Z}_i = 0 \quad (p, T = \text{const}). \quad (3.13)$$

Это уравнение дает зависимость парциальных мольных величин от состава.

Для бинарного раствора

$$n_1 d\bar{Z}_1 + n_2 d\bar{Z}_2 = 0,$$

т. е. изобарно-изотермическое изменение состава раствора приводит к изменению обеих парциальных мольных величин, причем они изменяются в противоположных направлениях.

Из уравнений Гиббса—Дюгема наиболее важно уравнение для парциальных мольных изобарных потенциалов — химических потенциалов⁵⁾:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \text{или} \quad \sum_i N_i d\mu_i = 0. \quad (3.14)$$

Для бинарного раствора

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

Если раствор находится в равновесии с паром, то

$$\mu_{i,p-p} = \mu_{i,l} = \mu_i^{\circ} + RT \ln f_i.$$

Тогда

$$d \ln f_1 = -\frac{N_2}{N_1} d \ln f_2, \quad (3.15)$$

а если пар можно рассматривать как смесь идеальных газов, то

$$d \ln p_1 = -\frac{N_2}{N_1} d \ln p_2. \quad (3.16)$$

⁵⁾ Из многих парциальных величин только парциальный изобарный потенциал является химическим потенциалом. Другие парциальные величины, например парциальная энтальпия $\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}}$, не являются химическими потенциалами, так как не выполняется необходимое для определения μ_i условие постоянства естественных для этих функций переменных.

Последнее уравнение называют уравнением Дюгема—Маргулеса. Оно дает связь между изменениями парциальных давлений пара компонентов и составом раствора при постоянных p и T . С его помощью можно рассчитать давление пара одного из компонентов раствора, если измерено давление пара второго компонента в зависимости от состава бинарного раствора.

Подставляя в уравнение Гиббса—Дюгема уравнение для химического потенциала компонента раствора (см. след. раздел)

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i,$$

получим уравнение, дающее возможность рассчитать зависимость активности одного из компонентов от состава раствора, если эта зависимость экспериментально измерена для другого:

$$N_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial N_1} \right)_{p,T} = N_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial N_2} \right)_{p,T}. \quad (3.17)$$

Здесь учтено, что $dN_1 = -dN_2$.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЬНЫХ ВЕЛИЧИН

Существует ряд аналитических и графических методов определения парциальных мольных величин. Рассмотрим два графических метода.

1. **Метод касательных.** По экспериментальным данным строят график зависимости экстенсивной величины, например объема раствора V , от числа молей одного из компонентов раствора n_i (рис. 3.7). Очевидно, что производная $\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}$, определенная для любой точки кривой, равна парциальному мольному объему \bar{V}_i этого компонента для данной концентрации. Этот метод позволяет определить только одну из парциальных мольных величин.

2. **Метод пересечений** (метод отрезков). Этот метод позволяет для бинарных растворов определить одновременно обе величины: \bar{Z}_1 и \bar{Z}_2 . Для этого используют график зависимости

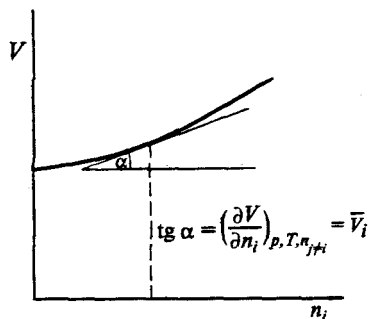


Рис. 3.7. Определение парциальной мольной величины методом касательных

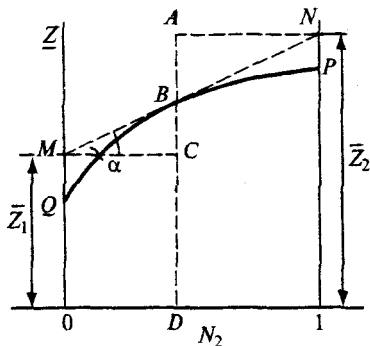


Рис. 3.8. Определение парциальных мольных величин методом пересечений

экстенсивного свойства одного моля раствора $\underline{Z} = \frac{Z}{\sum_i n_i}$ от

состава раствора (кривая QBP на рис. 3.8).

Пусть надо определить парциальные мольные величины для раствора, состав которого дается точкой D . Докажем, что эти величины равны отрезкам, отсекаемым касательной MBN на ординатах, соответствующих чистым компонентам.

Используем уравнения для бинарного раствора:

$$d\underline{Z} = \bar{Z}_1 dN_1 + \bar{Z}_2 dN_2 = (\bar{Z}_2 - \bar{Z}_1) dN_2 \quad \text{или} \quad \frac{d\underline{Z}}{dN_2} = \bar{Z}_2 - \bar{Z}_1 \quad (3.18)$$

и

$$\underline{Z} = \bar{Z}_1 N_1 + \bar{Z}_2 N_2. \quad (3.11a)$$

Из (3.11a) выразим \bar{Z}_1 и подставим в (3.18). Получим

$$\bar{Z}_2 = \underline{Z} + (1 - N_2) \frac{d\underline{Z}}{dN_2}. \quad (3.19a)$$

Аналогичным образом, выражая \bar{Z}_2 и подставляя в (3.18), придем к

$$\bar{Z}_1 = \underline{Z} - N_2 \frac{d\underline{Z}}{dN_2}. \quad (3.19b)$$

Из рис. 3.8 видно, что $\frac{dZ}{dN_2} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{AB}{1 - N_2} = \frac{BC}{N_2}$, $Z = BD$.

Таким образом, $\bar{Z}_2 = BD + AB$; $\bar{Z}_1 = BD - BC$.

Из рис. 3.8 можно сделать вывод о том, что парциальные мольные величины непрерывно изменяются при изобарно-изотермическом изменении состава раствора, причем \bar{Z}_1 и \bar{Z}_2 изменяются в противоположных направлениях.

Для идеального раствора выполняется линейная зависимость Z от N . В этом случае парциальные величины не зависят от состава и равны мольным величинам.

В области разбавленных растворов парциальные величины макрокомпонента близки к мольным значениям чистого макрокомпонента.

§ 4. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КОМПОНЕНТА РАСТВОРА

Растворы могут быть в любом агрегатном состоянии. Описание поведения растворов облегчается применением представления об идеальном растворе. Для газов таким раствором является смесь идеальных газов. Для компонента идеального газового раствора

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i. \quad (\text{см. 2.127})$$

Если обозначить общее давление $p = \Sigma p_i$ и перейти к мольным долям, то

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p + RT \ln N_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln N_i, \quad (\text{см. 2.128})$$

где $\mu_i^*(T, p)$ — химический потенциал идеального газа при $N = 1$, т. е. в индивидуальном состоянии при температуре T и давлении p . Если при этом общее давление $p = 1$ атм, то $\mu_i^*(T, p) = \mu_i^\circ(T)$ и

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln N_i. \quad (3.20)$$

Для компонента смеси реальных газов вместо давлений используют летучести (см. с. 128):

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln [p_i \gamma_i(p, T)]. \quad (\text{см. 2.130})$$

Рассмотрим раствор, находящийся в равновесии с паром. Если пар можно считать смесью идеальных газов, то, учитывая условие межфазового равновесия

$$\mu_{i,\text{п}} = \mu_{i,\text{ж}},$$

получим

$$\mu_{i,\text{ж}} = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i, \quad (3.21)$$

где $\mu_i^\circ(T)$ — химический потенциал идеального газа при $p_i = 1$. Для индивидуального i -го вещества в жидком состоянии при равновесии с паром

$$\mu_i^* = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i^\circ, \quad (3.22)$$

где p_i° — давление насыщенного пара. Соотношение (3.22) показывает, что μ_i^* зависит только от температуры и давления.

Из (3.21) и (3.22) получим для компонента раствора

$$\mu_{i,\text{ж}} = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ}. \quad (3.23)$$

Если пар нельзя рассматривать как смесь идеальных газов, то аналогичным образом приходим к выражению

$$\mu_{i,\text{ж}} = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ}. \quad (3.24)$$

Для раствора двух жидкостей, находящихся в равновесии с паром, за идеальный принимался раствор, для каждого из компонентов которого применим закон Рауля (3.4):

$$p_i = p_i^\circ N_i^{\text{ж}}.$$

Для такого раствора, если пар ведет себя как смесь идеальных газов, из условия равенства химических потенциалов каждого компонента в жидкости и паре $\mu_{i,\text{ж}} = \mu_{i,\text{пар}}$ из соотношений (3.23) и (3.4) следует

$$\mu_{i,\text{ж}} = \mu_i^*(T, p) + RT \ln N_i^{\text{ж}}, \quad (3.25)$$

где $\mu_i^*(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i^\circ$ — химический потенциал чистого жидкого i -компонента при давлении p_i° и температуре T , $N_i^{\text{ж}}$ — мольная доля его в жидком растворе.

Поскольку растворы могут образовываться не только в жидком, но и в твердом состоянии, а также при условиях, когда пара нет, то общее определение идеального раствора дается следующим образом.

За идеальный раствор в любом агрегатном состоянии принимается раствор, для компонентов которого справедливо уравнение (3.25), где N_i — мольная доля в растворе, p — параметр, появляющийся вследствие выбора стандартного состояния.

Для неидеальных растворов на основании метода активностей

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i N_i, \quad (3.26)$$

где γ_i — коэффициент активности, зависящий от температуры, давления и состава раствора.

В этом выражении активность $a_i \rightarrow N_i$ при $\gamma_i \rightarrow 1$. Поскольку γ зависит от концентрации, важно, какое условие брать для отсчета γ , т. е. с каким раствором надо сравнить реальный раствор. В зависимости от выбора способа стандартизации (или системы сравнения) разную величину будут иметь не только γ , но и $\mu^*(T, p)$.

Для растворов неэлектролитов способы стандартизации основаны на сравнении поведения компонентов реального раствора с их поведением либо в идеальном растворе, либо в предельно разбавленном растворе.

§ 5. ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Рассмотрим любой (в том числе и реальный) раствор при концентрации растворенного вещества, стремящейся к нулю ($N_2 \rightarrow 0$, $N_1 \rightarrow 1$). Допустим, что компонент 2 — летучий, т. е. производная от давления пара растворенного вещества по его мольной доле не равна нулю, $\frac{dp_2}{dN_2} \neq 0$ при $N_2 \rightarrow 0$.

Из математики известно, что если производная $\frac{dp}{dN}$ отлична от нуля и конечна, то вблизи точки $N = 0$, $p = 0$ ее значение приближается к величине отношения функции к аргументу. Поэтому при $N_2 \rightarrow 0$ и $p_2 \rightarrow 0$ $\frac{dp_2}{dN_2} \simeq \frac{p_2}{N_2}$. Уравнение Дюгема—Маргулеса при указанных условиях можно записать так:

$$N_1 \frac{d \ln p_1}{dN_1} = N_2 \frac{1}{p_2} \frac{dp_2}{dN_2} = 1,$$

откуда $d \ln p_1 = \frac{dN_1}{N_1}$. Интегрируя это уравнение при условии $p_1 = p_1^\circ$ при $N_1 = 1$, получим $\ln \frac{p_1}{p_1^\circ} = \ln N_1$ и

$$p_1 = p_1^\circ N_1 \quad - \text{закон Рауля.}$$

Отсюда видно, что в разбавленных растворах, когда $N_2 \rightarrow 0$, закон Рауля выполняется для растворителя даже в неидеальных растворах.

В связи с этим отметим, что на рис. 3.5 при $N_B \rightarrow 0$ (компонент А является растворителем) зависимость p_A от состава совпадает с зависимостью для идеального раствора. Аналогичное явление наблюдается для зависимости p_B от состава при $N_A \rightarrow 0$, т. е. в той области составов, в которой В является растворителем.

Покажем далее, что в тех интервалах составов раствора, при которых для растворителя выполняется закон Рауля, для растворенного вещества обязательно выполняется закон Генри.

Пусть в области малых N_2 первый компонент подчиняется закону Рауля. Тогда для его химического потенциала можно использовать (3.25):

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

Для химического потенциала второго компонента используем (3.21):

$$\mu_2 = \mu^\circ(T) + RT \ln p_2.$$

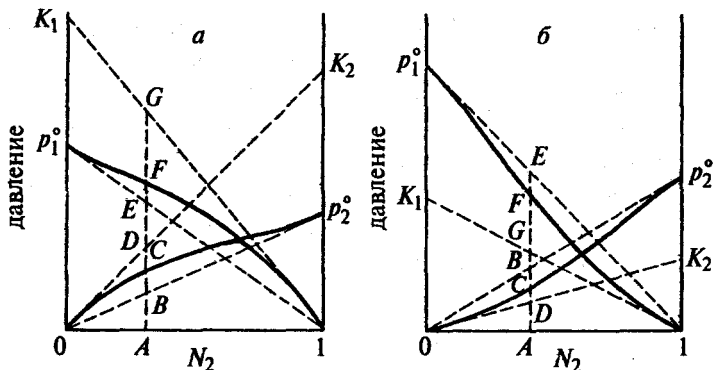


Рис. 3.9. Определение коэффициентов активности при различных способах стандартизации: *a* — положительные, *б* — отрицательные отклонения от закона Рауля

Подставим эти уравнения в уравнение Гиббса—Дюгема (3.14):

$$N_1 d \ln N_1 + N_2 d \ln p_2 = 0$$

или

$$dN_1 + N_2 d \ln p_2 = 0.$$

Так как $dN_1 = -dN_2$, то $\frac{dN_2}{N_2} = d \ln p_2$. Отсюда $\ln p_2 = \ln N_2 + \text{const} = \ln(N_2 \cdot K_2)$.

После потенцирования получим уравнение закона Генри:

$$p_2 = K_2 N_2. \quad (3.27)$$

Таким образом, мы видим, что закон Генри, сформулированный впервые в 1803 г. при изучении растворимости газов в жидкостях, описывает поведение любого растворенного вещества, если его концентрация достаточно мала.

Очевидно, что для разбавленных растворов концентрация пропорциональна мольной доле, и выражение (3.27) совпадает с (3.1).

По форме закон Генри (3.27) напоминает закон Рауля (3.4). Однако коэффициент пропорциональности K_2 между давлением

и мольной долей не имеет такого простого смысла, как p° . Причина заключается в том, что в разбавленном растворе молекулы растворенного вещества окружены молекулами растворителя и на них действуют совсем иные силы, чем в чистом компоненте 2. Если же компоненты 1 и 2 близки по свойствам, то $K_2 = p_2^\circ$, и закон Генри переходит в закон Рауля. Для идеальных растворов оба закона эквивалентны.

Величину K_2 можно получить как предел:

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{p_2}{N_2} = K_2.$$

Она равна также отрезку, отсекаемому касательной к начальному участку экспериментальной кривой $p_2 = f(N_2)$ на ординате при $N_2 = 1$. Из рис. 3.9 видно, что при положительных отклонениях от закона Рауля $K_2 > p_2^\circ$, а при отрицательных $K_2 < p_2^\circ$.

§ 6. ВЫБОР СТАНДАРТНОГО СОСТОЯНИЯ ДЛЯ КОМПОНЕНТА РАСТВОРА

При описании свойств реальных растворов на основе метода активностей надо выбрать стандартные состояния для компонентов раствора, т. е. выбрать состояния, в которых их коэффициенты активности и активности равны единице. Этим выбором определяется и система сравнения, т. е. свойства раствора, с которым сравнивается исследуемый раствор. В этом растворе сравнения при любых концентрациях коэффициент активности компонента равен единице.

Для химического потенциала компонента раствора используется уравнение (3.26), которое удобно записать в виде

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln N_i + RT \ln \gamma_i. \quad (3.26a)$$

В этом уравнении $\mu_i^*(T, p)$ — химический потенциал при $N_i = 1$ и $\gamma_i = 1$. Поэтому от выбора стандартного состояния зависят не только величины γ_i , но и $\mu_i^*(T, p)$.

Очевидно, что μ_i зависит только от параметров состояния системы и не зависит от способа стандартизации.

Для растворов неэлектролитов используются два способа стандартизации.

В первом способе принимается, что $\gamma_i \rightarrow 1$ при $N_i \rightarrow 1$. Это означает, что в качестве стандартного состояния выбирается чистый компонент в жидком состоянии. В этом случае μ_i^* — химический потенциал чистого жидкого компонента при данных температуре и давлении.

Из (3.23) и (3.26a) (с. 155) $a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ} = \gamma_i N_i$, или $p_i = \gamma_i N_i p_i^\circ$.

Отсюда

$$\gamma_i = \frac{p_i}{p_i^\circ N_i} = \frac{p_i}{p_{ид}}, \quad (3.28)$$

т. е. γ_i характеризует отклонения от закона Рауля. Для расчета достаточно взять отношение парциального давления компонента реального раствора к его давлению, рассчитанному по закону Рауля. Из рис. 3.9, а видно, что если для обоих компонентов принимается такой способ стандартизации, то $\gamma_1 = \frac{AF}{AE}$,

$$\gamma_2 = \frac{AC}{AB}.$$

В области малых концентраций одного из компонентов имеем при $N_2 \rightarrow 0$: $\gamma_1 = 1$, $\gamma_2 = \frac{K_2}{p_2^\circ}$, а при $N_2 \rightarrow 1$: $\gamma_1 = \frac{K_1}{p_1^\circ}$, $\gamma_2 = 1$, где K_1 — константа Генри для первого компонента.

Если пар не идеальный газ, то вместо p надо использовать f и тогда, например, при $N_2 \rightarrow 0$: $\gamma_1 = 1$, $\gamma_2 = \frac{K_2}{f_2^\circ}$.

Во втором способе принимается, что коэффициент активности данного компонента равен единице в бесконечно разбавленном растворе его во втором компоненте, т. е. $\gamma_i \rightarrow 1$ при $N_i \rightarrow 0$.

В этом случае μ_i^* равен химическому потенциалу чистого i -го вещества в гипотетическом состоянии, в котором оно обладает такими же свойствами, как в бесконечно разбавленном растворе.

В отличие от первого способа здесь свойства стандартного состояния зависят от свойств второго компонента.

На молекулярном уровне стандартные состояния различаются тем, что в первом случае каждая молекула окружена себе подобными, а во втором — только молекулами второго компонента.

Так как в бесконечно разбавленном растворе $p_i = N_i K_i$, то в реальном растворе $p_i = \gamma_i N_i K_i$ и

$$\gamma_i = \frac{p_i}{K_i N_i}. \quad (3.29)$$

При таком способе стандартизации γ_i характеризует отклонения от закона Генри, т. е. раствором сравнения является раствор, подчиняющийся закону Генри. Для такого раствора также справедливо уравнение (3.25), но p_i° в нем не реальные давления насыщенного пара при данной температуре, а коэффициенты Генри, показывающие, каким было бы давление насыщенного пара чистого компонента, если бы во всем интервале составов компонент обладал такими же свойствами, как в бесконечно разбавленном растворе.

Из рис. 3.9,б видно, что при этом $\gamma_1 = \frac{AF}{AG}$, а $\gamma_2 = \frac{AC}{AD}$.

В области малых концентраций имеем при $N_2 \rightarrow 0$: $\gamma_1 = \frac{p_1^\circ}{K_1}$, $\gamma_2 = 1$ а при $N_2 \rightarrow 1$: $\gamma_1 = 1$, $\gamma_2 = \frac{p_2^\circ}{K_2}$.

Из (3.29) следует, что в стандартном состоянии давление пара компонента должно быть равным

$$p_i^* = K_i,$$

а все характеристики, такие как парциальные мольные объемы, теплоемкости и пр., должны быть такими же, как в бесконечно разбавленном растворе во втором компоненте.

Обычно второй способ стандартизации используют только для растворенного вещества и применяют его в тех случаях, когда при изучаемых температурах это вещество не существует в жидком состоянии и давление его насыщенного пара ничтожно мало. При такой «смешанной» стандартизации в предельно разбавленном растворе коэффициенты активности растворителя и растворенного вещества равны единице.

При последующем изложении материала (кроме разд. 2 в гл. 5) стандартное состояние «по Генри» будет обозначаться верхним индексом \ominus . Поэтому для шкалы мольных долей могут встречаться три разных записи химического потенциала вещества в стандартном состоянии — $\mu_i^\ominus(T)$, $\mu_i^*(T)$ и $\mu^\ominus(T)$;

первая — индивидуальное вещество при $p = 1$ атм и устойчивом для данной температуры фазовом состоянии, вторая — индивидуальное вещество при рассматриваемом давлении p и температуре T (для $p = 1$ атм $\mu^*(T, p) = \mu^\circ(T)$), третья — гипотетическое состояние вещества при давлении p и температуре T , парциальные свойства которого такие же, как в бесконечно разбавленном растворе. Это означает, что величина μ_i^\ominus зависит от природы второго компонента. При других способах выражения концентрации раствора, например при использовании шкал молярностей или моляльностей, зависимость химического потенциала от концентрации выражается формулой (3.266), аналогичной (3.26а):

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_{i,c}. \quad (3.266)$$

Здесь индекс c означает концентрационную шкалу, а μ_i^\ominus — химический потенциал гипотетического раствора единичной концентрации в этой шкале. Свойства вещества i в нем такие же, как в бесконечно разбавленном растворе. Подробнее этот вопрос рассмотрен в гл. 5, I, § 2.

§ 7. ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАСТВОРОВ. ФУНКЦИЯ СМЕШЕНИЯ

Функциями смешения при образовании раствора из известных количеств компонентов при постоянных p и T называются разности экстенсивных свойств раствора и исходных веществ

$$\Delta_{mix}G = G - \Sigma G_i;$$

$$\Delta_{mix}S = S - \Sigma S_i;$$

$$\Delta_{mix}H = H - \Sigma H_i;$$

$$\Delta_{mix}V = V - \Sigma V_i.$$

Функции смешения для различных типов растворов можно рассчитать, используя зависимость

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i N_i.$$

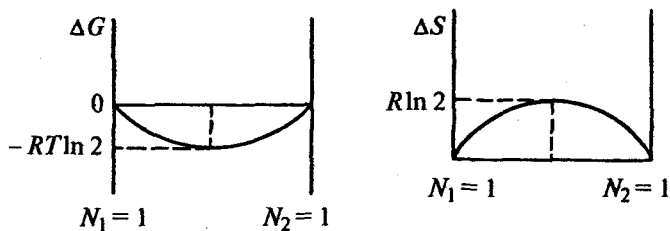


Рис. 3.10. Зависимости $\Delta_{mix}G$ и $\Delta_{mix}S$ от состава идеального раствора

Для идеальных растворов $\gamma_i = 1$ и

$$\Delta_{mix}G = \sum_{\text{раств.}} \mu_i n_i - \sum_{\text{исх.вещ-ва}} \mu_i^* n_i.$$

Будем рассматривать 1 моль раствора, т. е. $\sum n_i = 1$. Тогда $n_i = N_i$ и

$$\Delta_{mix}G = \sum N_i (\mu_i^* + RT \ln N_i) - \sum N_i \mu_i^* = RT \sum N_i \ln N_i;$$

$$\Delta_{mix}S = - \left(\frac{\partial \Delta_{mix}G}{\partial T} \right)_{p, N_i} = -R \sum N_i \ln N_i;$$

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

$$\Delta_{mix}V = \left(\frac{\partial \Delta_{mix}G}{\partial p} \right)_{T, N_i} = 0. \quad (3.30)$$

В выражения для $\Delta_{mix}G$ и $\Delta_{mix}S$ не входят величины, зависящие от индивидуальных свойств компонентов. Поэтому для идеальных растворов $\Delta_{mix}G$ и $\Delta_{mix}S$ являются универсальными функциями от состава. На рис. 3.10 показаны зависимости этих величин от состава для бинарных растворов. Для крайних точек ($N \rightarrow 0$ и $N \rightarrow 1$) неопределенность раскрывается по правилу Лопиталя (см. Приложение, с. 379).

Поскольку $\Delta_{mix}G < 0$, образование идеального раствора — процесс самопроизвольный. «Движущей силой» его является увеличение энтропии.

В общем случае для неидеальных растворов $\gamma_1 \neq 1$ и для функций смешения получаются более сложные выражения:

$$\begin{aligned}\Delta_{mix}G &= RT\Sigma N_i \ln N_i + RT\Sigma N_i \ln \gamma_i; \\ \Delta_{mix}S &= -R\Sigma N_i \ln N_i - R\Sigma N_i \ln \gamma_i - RT\Sigma N_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, N_i}; \\ \Delta_{mix}H &= -RT^2\Sigma N_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, N_i}; \\ \Delta_{mix}V &= RT\Sigma N_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T, N_i}.\end{aligned}\quad (3.31)$$

Можно выделить два типа неидеальных растворов.

АТЕРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Для таких растворов $\Delta_{mix}H = 0$, т. е. энергии взаимодействия одинаковых и неодинаковых молекул равны, а $\Delta_{mix}S$ отличаются от энтропии смешения идеального раствора. Из (3.31) получаем

$$\Delta_{mix}S = -R[\Sigma N_i \ln N_i + \Sigma N_i \ln \gamma_i].$$

Отличие γ от единицы имеет «энтропийную природу». Атермальные растворы часто образуются высокомолекулярными соединениями.

Примером могут служить растворы полимеров в мономерах, из которых они получены. Энергии взаимодействия звеньев полимера с соответствующим количеством молекул мономера близки к энергиям взаимодействия двух полимерных молекул, а энтропия существенно различается. То же можно сказать о растворах полимеров одноптипного строения с разной длиной цепей.

РЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

Понятие «регулярные растворы» ввел Дж. Гильдебранд в 1929 г. *Регулярным* называется раствор, для которого в отличие от идеального $\Delta_{mix}H \neq 0$, а распределение молекул компонен-

тов такое же, как и в идеальном растворе, т. е. совершенно беспорядочное. Исходя из этого для регулярного раствора

$$\Delta_{mix}S_{\text{рег}} = \Delta_{mix}S_{\text{ид}} = -R[n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2].$$

Таким образом, в соответствии с определением любое отклонение от поведения идеального раствора для регулярного раствора полностью обусловлено теплотой смешения. Однако ясно, что различного рода предпочтительные взаимодействия между одноименными или разноименными молекулами, приводящие к поглощению или выделению тепла при растворении, должны привести к отклонению от случайного распределения взаимодействующих молекул, т. е. к более низким значениям $\Delta_{mix}S$, чем значения, соответствующие идеальным растворам. Поэтому понятие «регулярный раствор» — обоснованное приближение для растворов, в которых тепловое движение настолько интенсивно, что силами ориентации можно пренебречь. В качестве примера можно привести растворы $C_6H_6-C_6H_{12}$, $C_6H_6-CCl_4$, $C_6H_6-CS_2$.

Из соотношений (3.31) следует, что для регулярного раствора

$$\Delta_{mix}H = RT \sum N_i \ln \gamma_i,$$

и для каждого компонента

$$RT \ln \gamma_i = \frac{\partial \Delta_{mix}H}{\partial N_i}.$$

Из этого уравнения видно, что положительные отклонения от закона Рауля сопровождаются поглощением тепла ($\gamma_1 > 1$, $\gamma_2 > 1$, $\Delta_{mix}H > 0$). При отрицательных отклонениях теплота в результате образования раствора выделяется.

Гильдебранд показал, что для регулярных двухкомпонентных растворов логарифм коэффициента активности одного компонента пропорционален квадрату объемной доли другого, а для веществ с одинаковыми мольными объемами — квадрату мольной доли второго компонента.

§ 8. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Рассмотрим свойства растворов, содержащих нелетучие⁶⁾ растворенные вещества, а именно:

- 1) относительное понижение давления пара растворителя над раствором;
- 2) повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем;
- 3) понижение температуры замерзания;
- 4) осмотическое давление.

Эти свойства, называемые *коллигативными*, зависят от природы растворителя и концентрации растворенного вещества, т. е. от числа его частиц в единице объема, но не зависят от свойств этих частиц. Как правило, коллигативные свойства проявляются, когда в равновесии находятся две фазы, одна из которых содержит растворитель и растворенное вещество, а вторая — только растворитель.

Первое из этих свойств мы уже рассматривали для случая, когда растворенное вещество является летучим и его молекулы присутствуют в паре наряду с молекулами растворителя. Если растворенное вещество нелетучее, то $p_B \ll p_A$, общее давление пара над раствором равно давлению пара растворителя ($p = p_A^\circ \cdot N_A$) и выражение (3.3) для относительного понижения давления пара растворителя можно записать в виде

$$\frac{\Delta p}{p_A^\circ} = \frac{p_A^\circ - p}{p_A^\circ} = N_B. \quad (3.3a)$$

Таким образом, относительное понижение давления пара не зависит от свойств растворенного вещества. Выражение (3.3a), строго говоря, справедливо для предельно разбавленных растворов. Однако на практике оно часто выполняется и для достаточно широкого интервала концентраций. В табл. 3.4 приведены результаты экспериментального определения относительного понижения давления пара водных растворов маннита.

⁶⁾ Нелетучими считают такие вещества, давление пара которых ничтожно мало по сравнению с давлением пара растворителя.

**Относительное понижение давления пара водных растворов маннита
при 20°C; $p^\circ = 17,54$ торр**

| m | $p^\circ - p$ | $\frac{p^\circ - p}{p^\circ}$ | N_B |
|--------|---------------|-------------------------------|----------|
| 0,0984 | 0,0307 | 0,001756 | 0,001752 |
| 0,1977 | 0,0614 | 0,003512 | 0,003552 |
| 0,2962 | 0,0922 | 0,005274 | 0,005308 |
| 0,3945 | 0,1227 | 0,007019 | 0,007060 |
| 0,4938 | 0,1536 | 0,008781 | 0,008821 |
| 0,5944 | 0,1860 | 0,01064 | 0,01058 |
| 0,6934 | 0,2162 | 0,01236 | 0,01235 |
| 0,7927 | 0,2478 | 0,01416 | 0,01409 |
| 0,8913 | 0,2792 | 0,01599 | 0,01157 |
| 0,9908 | 0,3096 | 0,01772 | 0,01754 |

ПОНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ РАСТВОРОВ

Охлаждение разбавленного раствора вещества, не образующего с растворителем твердых растворов, приводит к тому, что при определенной температуре, называемой температурой замерзания раствора, из него начинает выделяться твердый растворитель.

Температуру замерзания $T_{\text{зам}}$ можно определить как температуру, при которой раствор данного состава находится в равновесии с чистым твердым растворителем. Растворы замерзают при более низких температурах, чем чистый растворитель. Понижение $T_{\text{зам}}$, как и все коллигативные свойства, является следствием понижения давления пара растворителя над раствором.

На рис. 3.11 AO — линия равновесия между твердым растворителем и его паром; OC — линия равновесия между чистым жидким растворителем (например, водой) и его паром; O — тройная точка; T_0 — температура замерзания чистого растворителя; DF — зависимость давления насыщенного пара над раствором нелетучего вещества от температуры. Она пересекает кривую AO в точке D , в которой раствор находится в равновесии с чистым твердым растворителем, и поэтому давление пара

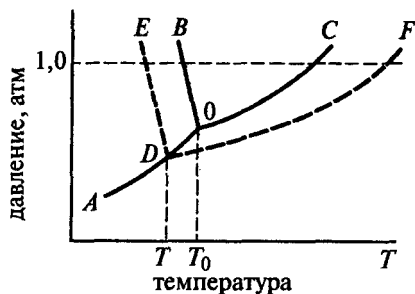


Рис. 3.11. К определению $\Delta T_{\text{зам}}$

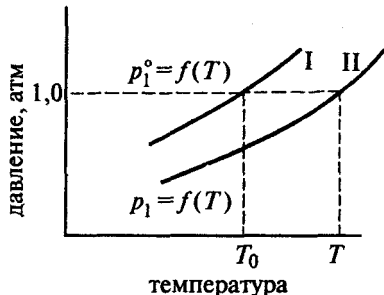


Рис. 3.12. Зависимости давления пара растворителя от температуры. I — чистый растворитель, II — раствор

над раствором равно давлению пара над твердым растворителем при соответствующей температуре T .

OB и DE — линии равновесия между чистым твердым растворителем и жидким растворителем (OB) или раствором (DE).

Для равновесия между раствором и твердым растворителем при температуре T и давлении p можно записать

$$\mu_{\text{ТВ}}(p, T) = \mu_{\text{Ж}}(p, T, N). \quad (3.32)$$

Для раствора, подчиняющегося закону Рауля:

$$\mu_{\text{ТВ}}(p, T) = \mu^*(p, T) + RT \ln N. \quad (3.33)$$

Здесь N — мольная доля растворителя в равновесном жидком растворе. Отсюда

$$\ln N = -\frac{\mu^*(p, T) - \mu_{\text{ТВ}}(p, T)}{RT}.$$

Поскольку в числителе правой части записана разность химических потенциалов чистого вещества в жидком и твердом состоянии при температуре T , равная мольной энергии Гиббса плавления растворителя, то

$$\Delta_m G^\circ = -RT \ln N. \quad (3.34)$$

Подстановка (3.34) в уравнение Гиббса—Гельмгольца (2.99) дает

$$\left(\frac{\partial \ln N}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_m H}{RT^2}. \quad (3.35)$$

Мы получили уравнение Шредера для зависимости растворимости твердого растворителя от температуры в таком растворе, в котором его поведение описывается законом Рауля. В нем $\Delta_m H$ — мольная энтальпия плавления растворителя. Из (3.35) видно, что растворимость растворителя в таком растворе не зависит от свойств второго компонента. Принимая, что в рассматриваемом температурном интервале $\Delta_m H = \text{const}$ и интегрируя от $N = 1$ и $T = T_0$, что соответствует чистому растворителю, до $N = N$ и $T = T$, что соответствует раствору, получим

$$\ln N = -\frac{\Delta_m H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right). \quad (3.36)$$

Уравнение (3.36) — интегральная форма уравнения Шредера⁷⁾, и его можно рассматривать как зависимость понижения температуры замерзания раствора от мольной доли растворенного вещества в разбавленном идеальном растворе. В самом деле, для $N_B \ll 1$ левую часть (3.36) можно разложить в ряд и ограничиться первым членом разложения:

$$\ln N_A = \ln(1 - N_B) = -N_B - \frac{N_B^2}{2} - \frac{N_B^3}{2 \cdot 3} \approx -N_B.$$

Теперь (3.36) можно записать так:

$$T_0 - T = \Delta T_{\text{зам}} = \frac{RTT_0}{\Delta_m H} \cdot N_B.$$

⁷⁾ Сделанный вывод проведен для условий, близких к условиям в тройной точке растворителя. Однако, поскольку химические потенциалы вещества в конденсированных фазах очень слабо зависят от давления, полученный результат применим и для $p = 1$ атм.

Понижение температуры затвердевания водных растворов

| Растворенное вещество | m | K | Растворенное вещество | m | K |
|-----------------------|-------|------|-----------------------|----------|-------|
| Ацетон | 0,010 | 1,86 | Глюкоза | 0,010 | 1,85 |
| | 0,020 | 1,83 | | 0,202 | 1,86 |
| | 1,072 | 1,79 | | Сахароза | 0,010 |
| Глицерин | 0,010 | 1,86 | 0,209 | | 1,88 |
| | 0,203 | 1,86 | Мочевина | 0,324 | 1,84 |
| Маннит | 0,010 | 1,85 | | 0,645 | 1,81 |
| | 0,206 | 1,85 | | 3,36 | 1,64 |
| | 0,532 | 1,85 | | | |

Для разбавленных растворов температура замерзания раствора (T) мало отличается от температуры замерзания чистого растворителя (T_0). Поэтому

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{RT_0^2}{\Delta_m H} \cdot N_B. \quad (3.37)$$

Перейдя от мольных долей к моляльностям, получим для разбавленных растворов

$$\Delta T_{\text{зам}} = \left[\frac{RT_0^2 M_A}{\Delta_m H \cdot 1000} \right] m.$$

Здесь M_A — молекулярная масса растворителя.

Для данного растворителя все величины в квадратных скобках постоянны. Поэтому

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot m, \quad (3.38)$$

где $K = \frac{RT_0^2 M_A}{\Delta_m H \cdot 1000}$ — моляльное понижение температуры замерзания раствора, или *криоскопическая постоянная* растворителя. Для данного растворителя K не зависит от природы растворенного вещества (табл. 3.5).

Формально K равна понижению $T_{\text{зам}}$ для раствора с моляльностью $m = 1$. Однако отклонения от идеальности начинаются уже при более низких концентрациях. Поэтому K получают из экспериментальных данных по $\Delta T_{\text{зам}}$ путем экстраполяции

зависимости $\frac{\Delta T}{m} = f(m)$ к $m \rightarrow 0$. Кроме того, K можно рассчитать, зная теплоту плавления и температуру плавления растворителя. Так, для воды $T_0 = 273,15$ К, $\Delta_m H = 79,71$ кал/г \cdot 18,02 г/моль, а $n_1 = \frac{1000}{18,02}$. Отсюда

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,987 \cdot 273,15^2 \cdot 18,02}{79,71 \cdot 18,02 \cdot 1000} = 1,857 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}$$

ПОВЫШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ РАСТВОРОВ

Жидкость кипит, когда давление насыщенного пара над ней равно внешнему давлению. Растворы, содержащие нелетучие растворенные вещества, кипят при более высоких температурах, чем чистые растворители. Разность между температурами кипения раствора T и чистого растворителя T_0 при данном постоянном давлении называется повышением температуры кипения раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T - T_0.$$

Эта величина зависит от природы растворителя и концентрации растворенного вещества, но не зависит (по крайней мере для разбавленных растворов) от природы растворенного вещества, если последнее не подвергается диссоциации в растворе.

Кривая I на рис. 3.12 дает зависимость давления пара чистого растворителя от температуры. Так как давление пара над раствором при всех температурах ниже давления пара над чистым растворителем, *кривая II* зависимости парциального давления растворителя (в случае нелетучего вещества парциальное давление пара растворителя совпадает с общим давлением пара над раствором) лежит ниже *кривой I*. Следовательно, при одном и том же внешнем давлении (например, при $p = 1$ атм) раствор кипит при более высокой температуре T , чем чистый растворитель (T_0).

Пусть жидкий раствор нелетучего вещества находится в равновесии со своим паром. Тогда для химического потенциала растворителя можно записать

$$\mu_{\text{п}}(p, T) = \mu_{\text{ж}}(p, T, N), \quad (3.39)$$

т. е. химический потенциал растворителя в жидкой фазе, зависящий от температуры, давления и состава раствора, равен химическому потенциалу чистого растворителя в паровой фазе. Уравнение (3.39) для идеального раствора можно записать так:

$$\mu_{\text{п}}(p, T) = \mu_{\text{ж}}^*(p, T) + RT \ln N,$$

где N — мольная доля растворителя в жидком растворе. Отсюда

$$\ln N = \frac{\mu_{\text{п}}(p, T) - \mu_{\text{ж}}^*(p, T)}{RT}. \quad (3.40)$$

Если жидкость кипит при давлении 1 атм, то в числителе правой части стоит разность стандартных химических потенциалов чистого растворителя в паре и жидкости, т. е. стандартная энергия Гиббса испарения моля чистого растворителя. Отсюда

$$\Delta G_{\text{конд}}^{\circ} = RT \ln N. \quad (3.41)$$

где индекс «конд» означает «конденсация». Используя уравнение Гиббса—Гельмгольца и интегрируя при допущении $\Delta G_{\text{исп}} = \text{const}$ от точки кипения T_0 чистого растворителя ($N = 1$) до точки кипения T раствора ($N = N$) получим

$$-\ln N_A = \frac{\Delta H_{\text{исп}} \cdot \Delta T_{\text{кип}}}{RTT_0}. \quad (3.42)$$

Далее, проводя уже известные для разбавленных растворов упрощения, получим

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{исп}}} N_B \simeq \frac{RT_0^2 M_A}{\Delta H_{\text{исп}} \cdot 1000} m = \epsilon m,$$

где $\epsilon = \frac{RT_0^2 M_A}{\Delta H_{\text{исп}} \cdot 1000}$ — эбуллиоскопическая постоянная, или мольное повышение температуры кипения.

Применение измерений $\Delta T_{\text{зам}}$ и $\Delta T_{\text{кип}}$ растворов

Криоскопические и эбуллиоскопические константы ряда растворителей приведены в табл. 3.6.

То, что $\Delta T_{\text{зам}}$ и $\Delta T_{\text{кип}}$ не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от его концентрации, дает возможность определять молекулярную массу растворенного вещества.

Величины K и ϵ ($K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$) для различных растворителей

| Вещество | K | ϵ |
|--------------------------|------|------------|
| Вода | 1,86 | 0,52 |
| Бензол | 5,12 | 2,53 |
| Фенол | 6,81 | |
| Гексан | 20,2 | |
| Камфора | 40,0 | |
| Четыреххлористый углерод | | 5,0 |

Пусть g_B граммов вещества B с молекулярной массой M_B растворено в g_A граммах растворителя. Число молей B равно $\frac{g_B}{M_B}$, моляльность раствора $m = \frac{1000 \cdot g_B}{g_A \cdot M_B}$.

Тогда, например,

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot m = K \cdot \frac{1000 \cdot g_B}{g_A \cdot M_B}.$$

Измерив $\Delta T_{\text{зам}}$, легко рассчитать M_B .

Экспериментально исследуются зависимости температуры от времени. Их вид схематично показан на рис. 3.13.

Например, при определении $\Delta T_{\text{зам}}$ пробирку с раствором погружают в баню, температура которой на несколько градусов ниже предполагаемой температуры замерзания раствора. Раствор тщательно перемешивают и следят за изменением его температуры.

При замерзании чистого растворителя после достижения $T_{\text{зам}}$ температура остается постоянной. На кривой (рис. 3.13, а) имеется линейный участок, параллельный оси абсцисс.

При затвердевании раствора сначала вымерзает чистый растворитель. Вследствие этого концентрация раствора повышается и $T_{\text{зам}}$ непрерывно понижается. Поэтому участок графика, соответствующий затвердеванию раствора, располагается наклонно к оси абсцисс. Температура затвердевания исследуемого раствора соответствует первому излому на графике.

Аналогичным образом объясняется ход кривых при исследовании кипения.

Метод исследования, основанный на измерении понижения температуры затвердевания растворов, называется *криоскопи-*

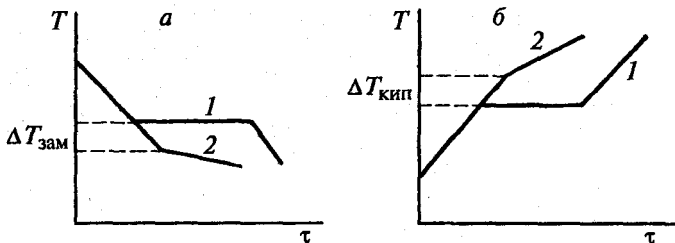


Рис. 3.13. Кривые охлаждения (а) и нагревания (б); 1 — растворитель, 2 — раствор

ческим методом. Помимо определения молекулярных масс его используют для определения концентрации растворов, например для определения суммарной концентрации клеточного сока растений или концентрации почвенных растворов.

Метод, основанный на измерении повышения температуры кипения раствора, называется *эбуллиоскопическим* методом. Он позволяет решать такие же задачи, как и криоскопический метод. Однако его можно применять только тогда, когда растворенное вещество нелетуче, т. е. его давление пара близко к нулю. Кроме того, необходимо, чтобы растворенное вещество не разлагалось при температуре кипения раствора. Поэтому для многих органических веществ биологического происхождения этот метод непригоден.

Отметим еще, что оба метода могут быть использованы для определения активности растворенного вещества в растворе, поскольку уравнения (3.36) и (3.42) справедливы и для реальных растворов, если в них заменить N на a .

ОСМОС И ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Пусть раствор и чистый растворитель разделены мембраной, пропускающей молекулы растворителя и не пропускающей молекулы растворенного вещества. Такая мембрана называется полупроницаемой. Химический потенциал растворителя в чистом растворителе больше, чем его химический потенциал в растворе. Поэтому в системе начнется процесс, приводящий к выравниванию этих потенциалов. Растворитель будет перехо-

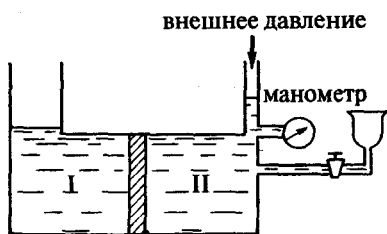


Рис. 3.14. Осмометр (I — растворитель, II — раствор)

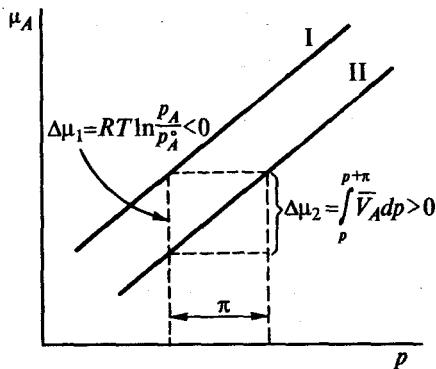


Рис. 3.15. Зависимости химического потенциала растворителя от давления: I — растворитель; II — раствор

дуть через мембрану в раствор, что приведет к разбавлению раствора. Такое явление, получившее название *осмос*, впервые описал аббат Нолле в 1748 г.

Для высокомолекулярных растворенных веществ в качестве полупроницаемой мембраны используются целлофановые пленки, а для низкомолекулярных веществ лучше использовать пленку из ферроцианида меди $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, которую можно получить путем взаимодействия соли меди с ферроцианидом калия в порах или на поверхности какого-либо пористого материала (например, пористой керамики). Существенно, что в этом случае мембрана прочно закреплена и не передает давления.

Проникновение растворителя в раствор и разбавление раствора можно предотвратить, если к нему приложить давление. Давление, которое необходимо приложить к раствору для предотвращения осмоса, т. е. для приведения системы в равновесие, называется *осмотическим давлением* π .

Схема прибора для исследования осмоса (осмометра) показана на рис. 3.14. Если к раствору не приложено достаточно большое внешнее давление, растворитель переходит через мембрану и уровень жидкости в левом отделении понижается. Прикладывая внешнее давление, добиваются, чтобы уровень в капилляре оставался постоянным.

Величина осмотического давления не зависит от природы мембраны. В противном случае, используя два осмометра с мембранами из различных веществ, можно было бы создать вечный двигатель, соединяя отделения, в которых находится раствор, и поставив на пути растворителя из одного прибора в другой турбинку.

Обозначим фазу растворителя цифрой I, а фазу раствора — цифрой II, и пусть А — растворитель, а В — растворенное вещество. Химический потенциал растворителя в чистом растворителе

$$\mu_A^I = \mu_A^\circ + RT \ln p_A^\circ,$$

а в растворе

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

где p_A° и p_A — давление насыщенного пара растворителя над растворителем и раствором соответственно.

Поскольку $\Delta\mu_1 = \mu^{II} - \mu^I = RT \ln \frac{p_A}{p_A^\circ} < 0$, этим определяется направление переноса растворителя через мембрану (из растворителя в раствор).

Определим величину избыточного давления, которое надо приложить к раствору, чтобы предотвратить самопроизвольный осмотический перенос растворителя.

Так как на основании одного из соотношений Максвелла (см. с. 129) $\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p}\right)_T = \bar{V}_A$, где \bar{V}_A — парциальный мольный объем растворителя, то при $T = \text{const}$ $d\mu = \bar{V}_A dp$ и $\Delta\mu_2 = \int_p^{p+\pi} \bar{V}_A dp$.

Для установления равновесия приложенное избыточное давление π должно быть таким, чтобы $-\Delta\mu_1 = \Delta\mu_2$. Тогда имеем

$$\int_p^{p+\pi} \bar{V}_A dp = -RT \ln \frac{p_A}{p_A^\circ}. \quad (3.43)$$

Полученный результат можно пояснить с помощью рис. 3.15, на котором линия I — зависимость химического потенциала чистого растворителя от внешнего давления. Наклон этой прямой

равен $\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p}\right)_T = \underline{V}_A$, где \underline{V}_A — молярный объем растворителя.

Линия II передает зависимость μ_A в растворе от давления. Ее наклон равен \bar{V}_A , т. е. парциальному мольному объему растворителя в растворе. Для разбавленных растворов $\bar{V}_A \simeq \underline{V}_A$, поэтому прямые идут параллельно.

Если к раствору приложить более высокое давление, чем определяемое соотношением (3.43), химический потенциал растворителя в растворе станет больше, чем в чистом растворителе:

$$\mu^{\text{II}}(T, p_2) > \mu^{\text{I}}(T, p_1),$$

и растворитель будет переходить из отделения II в отделение I. Это явление, называемое *обратным осмосом*, используется для деминерализации воды.

Вернемся к осмотическому равновесию.

Парциальный мольный объем веществ в конденсированных фазах практически не зависит от давления, во всяком случае в тех сравнительно небольших интервалах давлений, с которыми имеют дело при измерениях осмотического давления, т. е. если раствор практически несжимаем, то $\pi \bar{V}_A = RT \ln \frac{p_A^\circ}{p_A}$. Поэтому

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_A} \ln \frac{p_A^\circ}{p_A}. \quad (3.44)$$

Это уравнение справедливо для любого раствора, насыщенный пар над которым можно считать идеальным газом.

Для идеальных растворов $p_A = p_A^\circ N_A$, а парциальный мольный объем растворителя можно заменить на мольный объем. Тогда

$$\pi_{\text{ид}} = -\frac{RT}{\underline{V}_A} \ln N_A. \quad (3.45)$$

Если раствор неидеальный, то $p_A = a_A p_A^\circ$ и вместо (3.45) будет

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_A} \ln a_A = -\frac{RT}{\bar{V}_A} \ln(\gamma_A \cdot N_A). \quad (3.46)$$

Сравнение наблюдаемых и рассчитанных величин осмотического давления для растворов сахара при 30°C

| Концентрации | | π , атм | | |
|----------------|---------------|-------------------|------------------|------------------|
| моль/кг m | моль/л c | экспериментальные | расчетные | |
| | | | уравнение (3.44) | уравнение (3.47) |
| 0,1 | 0,097 | 2,47 | 2,47 | 2,40 |
| 1,0 | 0,82 | 27,2 | 27,0 | 20,4 |
| 2,0 | 1,41 | 58,4 | 58,5 | 35,1 |
| 3,0 | 1,82 | 95,2 | 96,2 | 45,5 |
| 4,0 | 2,15 | 139,0 | 138,5 | 55,7 |
| 5,0 | 2,43 | 187,3 | 183,0 | 64,5 |
| 6,0 | 2,61 | 232,3 | 231,0 | 67,6 |

Для разбавленных растворов (в которых растворитель подчиняется закону Рауля), учитывая, что $\ln \frac{p_A}{p_A^0} \simeq -N_B$ (см. с. 165), получим

$$\pi V_A = RT N_B = RT \frac{n_B}{n_A + n_B}.$$

А так как раствор разбавленный ($n_B \ll n_A$ и $n_A \cdot V_A = V$ можно считать объемом раствора), то

$$\pi = RT \frac{n_B}{V} = RT \cdot c_B. \quad (3.47)$$

Здесь c_B — молярность растворенного вещества.

Впервые это уравнение в 1884 г. на основании анализа экспериментальных данных по осмотическому давлению растворов сахара получил Вант-Гофф. Несмотря на его сходство с уравнением состояния идеальных газов, аналогия между осмотическим и газовым давлением случайна. Так, давление реальных газов в обычных условиях меньше давления идеальных газов из-за сил притяжения между молекулами газа. Осмотическое же давление реальных растворов может быть больше осмотического давления идеальных растворов. Осмотическое давление (в отличие от давления газа) проявляется только при наличии полупроницаемой мембраны. Давление, создаваемое газом, является результатом ударов молекул о стенки

сосуда. Аналогичное объяснение возникновения осмотического давления, очевидно, не выдерживает критики.

В табл. 3.7 приведены данные, показывающие, что уравнение (3.47) применимо в области малых концентраций, тогда как уравнение (3.44) дает совпадение с экспериментом в весьма широком интервале концентраций.

Отметим, что при выводе не делалось никаких предположений о природе растворенного вещества и природе полупроницаемой мембраны. Осмотическое давление от этих факторов не зависит.

Осмотический коэффициент

Экспериментально измеряемые величины осмотического давления реальных растворов обычно отличаются от величин, рассчитанных по (3.45). С увеличением концентрации раствора эти различия увеличиваются. Для характеристики отклонений вводят осмотический коэффициент $\Phi = \pi/\pi_{ид}$.

Осмотический коэффициент, как и коэффициент активности, характеризует отклонение поведения раствора от идеального. Соотношение между этими величинами можно получить следующим образом. Используя (3.45), получим:

$$\pi = -\Phi \frac{RT}{V_A} \ln N_A. \quad (3.48)$$

Из сравнения (3.46) и (3.48) следует, что

$$\ln \gamma_A = (\Phi - 1) \ln N_A. \quad (3.49)$$

Связь между осмотическим коэффициентом и коэффициентом активности растворенного вещества можно найти, используя одно из уравнений Гиббса—Дюгема.

Имея зависимость осмотического коэффициента от концентрации, нетрудно рассчитать другие коллигативные свойства раствора, например $\Delta T = \Phi \Delta T_{ид}$, и т. д.

Из приведенных в табл. 3.8 данных для растворов сахара видно, что осмотический коэффициент более чувствителен к изменению концентрации раствора, чем коэффициент активности воды. Еще более заметно это различие для растворов электролитов. Особенно важной характеристикой осмотиче-

Активность воды и осмотический коэффициент в растворах сахара при 25°С

| Моляльность, m | Молярная доля воды, N_{H_2O} | $a_{H_2O} = \frac{p}{p^0}$ | γ_{H_2O} | Φ |
|------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------|--------|
| 0,1 | 0,9982 | 0,9982 | 1,0000 | 1,014 |
| 1,0 | 0,9823 | 0,9806 | 0,9983 | 1,097 |
| 2,0 | 0,9652 | 0,9581 | 0,9926 | 1,208 |
| 3,0 | 0,9487 | 0,9328 | 0,9832 | 1,321 |
| 4,0 | 0,9328 | 0,9057 | 0,9709 | 1,424 |
| 5,0 | 0,9174 | 0,8776 | 0,9566 | 1,515 |
| 6,0 | 0,9025 | 0,8493 | 0,9410 | 1,592 |

ские коэффициенты являются для растворов полиэлектролитов (см. гл. 5, II, § 4).

Биологическое значение осмотического давления

Осмоз имеет большое значение для растительных и животных организмов, способствуя достаточному обводнению клеток и межклеточных структур. Возникающее при этом осмотическое давление обеспечивает *тургор* клеток, т. е. их упругость. Наличие воды необходимо для нормального течения различных процессов. У клетки или оболочка, или прилегающая к ней плазмалемма обладают свойствами полупроницаемой мембраны.

Если поместить клетки в дистиллированную воду, происходит набухание, затем разрыв оболочек — *лизис*. Например, эритроциты окрасят воду в красный цвет (гемолиз). В растворах с высокой концентрацией солей происходит сморщивание клеток из-за потери воды (*плазмолиз*).

Это явление используется, например, при консервировании пищевых продуктов путем добавления больших количеств соли или сахара. Микроорганизмы подвергаются плазмолизу и становятся нежизнеспособными.

Осмотическое давление крови, лимфы и тканевых жидкостей человека равно 7,7 атм при 37°С. Физиологические растворы должны быть изотоническими, т. е. изотоничными крови. Таким, например, является 0,15 М (0,9%) раствор NaCl. У лягушек осмотическое давление меньше, у морских

животных больше. В тканях растений осмотическое давление составляет 5—20 атм, а у растений в пустынях доходит до 170 атм.

Для роста и развития растительных организмов имеет большое значение соотношение между осмотическими давлениями почвенного раствора и клеточного сока. Растение может нормально развиваться лишь тогда, когда осмотическое давление клеточного сока больше осмотического давления почвенного раствора.

Полезно отметить, что осмотическое давление — главная сила, обеспечивающая движение воды в растениях и ее подъем от корней до вершины. Клетки листьев, теряя воду, осмотически всасывают ее из клеток стебля, а последние — из клеток корня, берущих воду из почвы.

Высокоорганизованные животные и человек отличаются постоянным осмотическим давлением крови (*изоосмией*). Нарушение ее губительно. Понижение осмотического давления при введении больших количеств воды или в результате потери солей (например, с потом) вызывает рвоту, судороги и т. п. вплоть до гибели. Повышение осмотического давления введением больших количеств солей приводит к перераспределению воды. Она скапливается в тех тканях, где откладывается избыток солей, — возникают отеки.

Локальные изменения осмотического давления могут быть большими. Например, при воспалениях происходит распад белков, что приводит к увеличению количества структурных частиц в очаге и значительно повышает в нем осмотическое давление.

В медицине обычно используют изотонические растворы. Иногда применяют гипертонические, т. е. имеющие большее по сравнению с кровью осмотическое давление. Например, при глаукоме (характеризующейся повышением внутриглазного давления) гипертонический раствор, введенный в вену, «оттягивает» избыток влаги из передней камеры глаза.

В хирургии применяют гипертонические повязки, представляющие собой марлю, смоченную в гипертонических растворах NaCl. Их вводят в гнойные раны. Согласно законам осмоса ток раневой жидкости направляется по марле наружу. Рана очищается от микроорганизмов, продуктов распада, гноя и т. д.

СОПОСТАВЛЕНИЕ МЕТОДОВ, ОСНОВАННЫХ НА ИЗМЕРЕНИИ КОЛЛИГАТИВНЫХ СВОЙСТВ

Величина осмотического давления пропорциональна числу молекул всех веществ, растворенных в данном объеме раствора, и не зависит от природы растворенных веществ. Это же относится и к величинам известных нам других свойств разбавленных растворов, таких как понижение давления пара растворителя, понижение температуры затвердевания раствора, повышение температуры кипения.

Величины коллигативных свойств прямо пропорциональны друг другу. Каждую из них можно использовать для определения молекулярной массы растворенного вещества.

Сравним чувствительность различных методов. Пусть в водном растворе концентрация растворенного вещества $m = 0,001$.

Давление пара: $\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = N$; $N = \frac{0,001}{55,6 + 0,001} \approx 0,00002$;
 $p^\circ - p = p^\circ \cdot 0,00002 \approx 0,0004$ торр (при 20°C $p^\circ \approx 17$ торр).

Криоскопия: $\Delta T_{\text{зам}} = K_m \approx 0,002^\circ$ ($K = 1,86$). Эбулиоскопия: $\Delta T_{\text{кип}} = \epsilon \cdot m \approx 0,0005^\circ$ ($\epsilon = 0,51$). Чувствительность меньше, чем в методе криоскопии. Осмотическое давление: $\pi = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 293 \text{ К} \cdot 0,001 \text{ моль} / \text{л} \approx 0,024 \text{ атм} \approx 18 \text{ торр} \approx 240 \text{ мм H}_2\text{O}$.

Видно, что наиболее «чувствительным» является измерение осмотического давления.

Наиболее легко измеряется $\Delta T_{\text{зам}}$. Однако метод ограничен низкими температурами, при которых часто мала растворимость исследуемых веществ. Кроме того, возникают ошибки, если кристаллизуется не чистый растворитель, а твердый раствор.

На температуру кипения сильно влияют колебания атмосферного давления. Растворенное вещество должно иметь очень малое давление пара.

Определение понижения давления пара имеет то преимущество, что можно проводить измерения при любых температурах между $T_{\text{зам}}$ и $T_{\text{кип}}$, но точность метода невелика.

Метод определения молекулярной массы по величине осмотического давления нашел широкое применение для высокомолекулярных веществ. Измерение величин других коллигативных свойств в этом случае нецелесообразно, так как

закон Рауля выполняется только при очень малых концентрациях растворенных высокомолекулярных веществ, при которых чувствительность мала: например, 0,001*m* раствор белка с молекулярной массой $M = 10000$ а.е.м. содержит 1 г вещества в 100 г воды.

Кроме того, в отличие от других методов здесь можно исключить влияние низкомолекулярных примесей, применяя мембраны, непроницаемые только для высокомолекулярных веществ.

§ 9. ОГРАНИЧЕННАЯ ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Если положительные отклонения парциальных давлений пара компонентов раствора от закона Рауля велики и превосходят некоторую критическую величину, то возникает новое явление — расщепление раствора на две несмешивающиеся жидкие фазы разного состава (ограниченная взаимная растворимость жидкостей). Одна фаза представляет собой насыщенный раствор В в А, другая — насыщенный раствор А в В.

С ростом температуры отклонения от закона Рауля уменьшаются и границы растворимости сближаются. Температура, выше которой компоненты неограниченно смешиваются между собой, называется верхней критической температурой растворения.

Необходимым условием равновесного сосуществования двух слоев жидкой смеси является равенство химических потенциалов ($\mu_A^I = \mu_A^{II}$ и $\mu_B^I = \mu_B^{II}$) каждого компонента в двух слоях, а следовательно, и равенство парциальных давлений пара компонента А над обоими слоями (и соответственно компонента В).

График зависимости состава насыщенных растворов ограниченно смешивающихся жидкостей в двух слоях от температуры называется диаграммой растворимости. В качестве примера на рис. 3.16 приведена диаграмма растворимости смеси фенола с водой, имеющая верхнюю критическую температуру растворимости $t_{\text{крит}} = 68,3^\circ\text{C}$.

В некоторых случаях наблюдаются и нижние критические температуры растворения. Так, смеси никотина с водой имеют две критические температуры растворения: верхнюю $t_{\text{крит}} =$

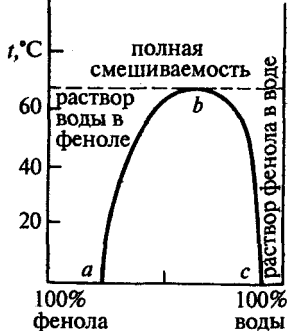


Рис. 3.16. Диаграмма растворимости смеси вода—фенол

210°C, которой отвечает содержание 32% никотина, и нижнюю $t_{\text{крит}} = 60,8^\circ\text{C}$, соответствующую 29% никотина.

Согласно правилу фаз (см. гл. 4) для бинарного раствора в контакте с его паром число степеней свободы равно двум, так как имеются две фазы (жидкость и пар) и два компонента. Для несмешивающихся жидкостей число степеней свободы на единицу меньше, поскольку в этом случае имеется не одна, а две жидкие фазы. Пока существуют обе жидкие фазы, общее давление пара в системе зависит только от температуры, но не от состава. Для каждой температуры, меньшей $t_{\text{крит}}$, в области концентраций, лежащей между кривыми ab и bc , общее давление пара над смесью двух жидких фаз ($p = p_A + p_B$) является величиной постоянной.

Если компоненты жидкой смеси очень сильно различаются по своей природе (например, вода—бензол, вода—ртуть и т. п.), то взаимная растворимость их очень мала. Практически такие жидкости не смешиваются друг с другом. Давление пара каждого компонента над смесью близко к давлению пара чистой жидкости, а полное давление пара равно сумме давлений насыщенного пара двух чистых жидкостей (при этой же температуре):

$$p = p_A^{\circ} + p_B^{\circ}.$$

Эта сумма будет равна внешнему давлению при меньшей температуре, чем температуры кипения индивидуальных жидких А и В. Поэтому температура кипения смеси ниже температур кипения каждой из чистых жидкостей. На этом

основан метод перегонки с водяным паром. Пар пропускают через жидкость, не смешивающуюся с водой. Выходящие пары конденсируют. Таким образом, при температурах, меньших 100°C , можно перегонять высококипящие жидкости.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

Если к смеси двух несмешивающихся (или ограниченно растворимых друг в друге) жидкостей прибавить некоторое количество вещества, растворимого в обеих жидкостях, то оно распределится между обоими слоями в определенном отношении.

Если этого вещества мало, то отношение концентраций (коэффициент распределения) является величиной постоянной (не зависит от присутствия других веществ и от количества распределяемого вещества):

$$\frac{c_I}{c_{II}} = K_d. \quad (3.50)$$

Это соотношение было установлено Бертло и Юнгфлейшем в 1872 г. для распределения галогенов между водой и сероуглеродом.

Распределение нескольких веществ между двумя несмешивающимися жидкостями подчиняется *закону Нернста* (1890 г.): *распределение каждого из растворенных веществ между двумя фазами определяется индивидуальным коэффициентом распределения, величина которого не зависит от присутствия других веществ.*

Закон распределения можно получить термодинамически. Для распределяемого между фазами I и II вещества при постоянной температуре при равновесии должно выполняться равенство $\mu_I = \mu_{II}$. Отсюда

$$\mu_I^{\circ} + RT \ln a_I = \mu_{II}^{\circ} + RT \ln a_{II},$$

или

$$\frac{a_I}{a_{II}} = e^{\frac{\mu_{II}^{\circ} - \mu_I^{\circ}}{RT}} = K, \quad (3.51)$$

т. е. при постоянной температуре отношение активностей распределяемого вещества в фазах I и II — величина постоянная.

Для достаточно разбавленных растворов можно вместо активностей использовать концентрации⁸⁾. Критерием возможности такой подстановки является постоянство K_d при изменении количества распределяемого вещества.

Соотношение (3.50) можно использовать для определения активности растворенного вещества в одном из растворителей, если известны его активности в другом растворителе.

Проводят серию определений K_d при различных количествах распределяемого вещества и экстраполяцией к нулевому количеству определяют величину K , равную коэффициенту распределения между бесконечно разбавленными растворами. Далее по найденной величине K и известным активностям в одном растворителе рассчитывают активности в другом.

Задача упрощается при значительно отличающихся от единицы коэффициентах распределения, поскольку раствор, в котором концентрация растворенного вещества мала (например, раствор II), можно считать предельно разбавленным и принять, что в нем активности равны концентрациям. Тогда после определения K можно рассчитывать активности по соотношению $a_I = KN_{II}$. Это соотношение можно использовать и в общем случае, если раствор II ведет себя как идеальный.

Из закона распределения вытекает, что растворенное вещество можно извлечь из раствора, добавляя к нему другой растворитель, не смешивающийся с первым. Это явление называется *экстракцией*. Чем сильнее коэффициент распределения отличается от единицы в пользу добавляемого растворителя, тем эффективнее экстракция. Полнота извлечения достигается повторением операции (разделяют фазы и к раствору добавляют свежий растворитель).

Пусть I и II — растворители, V_I и V_{II} — их объемы. Коэффициент распределения $K_d = \frac{c_I}{c_{II}}$. Если в фазе II было m моль растворенного вещества, а в фазе I его не было, то после 1-й экстракции в фазе II остается $x \cdot m$ моль (x — доля оставшегося

⁸⁾ Очевидно, что при различных способах выражения концентрация K_d (и K) имеет различную величину.

вещества). Равновесные концентрации при первой экстракции будут

$$c_{II} = \frac{x \cdot m}{V_{II}}, \quad c_I = \frac{(1-x)m}{V_I}.$$

Используя их, можно переписать коэффициент распределения:

$$K_d = \frac{1-x}{x} \frac{V_{II}}{V_I},$$

откуда

$$x = \frac{V_{II}}{V_{II} + V_I \cdot K_d}.$$

После второй экстракции в фазе II останется $x^2 m$ моль извлекаемого вещества. После i -й экстракции

$$x^i \cdot m = \left(\frac{V_{II}}{V_{II} + V_I K_d} \right)^i \cdot m \cdot \text{моль}.$$

Расчет показывает, что лучшее извлечение достигается, если обработка проводится не сразу всем растворителем, а несколько раз малыми порциями.

Пример: 1 л (V_{II}) водного раствора содержит 1 г йода. Определить, какое количество йода останется в водном растворе, если:

1) экстракцию проводить однократно — 50 мл (V_I) сероуглерода,

2) пятикратно порциями по 10 мл (V_I') сероуглерода. Известно, что

$$K_d = \frac{c_{H_2O}}{c_{CS_2}} = 0,0017, \quad \text{или} \quad \frac{c_{II}}{c_I} = 1/0,0017.$$

Решение:

$$1. \quad mx = 1 - \frac{1000}{1000 + \frac{50}{0,0017}} = 0,033 \text{ г } I_2 \text{ (или 3,3\%)}$$

$$2. \quad mx^5 = 1 - \left(\frac{1000}{1000 + \frac{10}{0,0017}} \right)^5 = 0,000065 \text{ г } I_2 \text{ (или 0,0065\%)}$$

Если коэффициенты распределения двух веществ между двумя растворителями различаются, то с помощью экстракции эти вещества можно разделить. В том случае, когда коэффициенты распределения близки, процесс многократно повторяют. В лабораторных условиях для этой цели используют автоматический аппарат Крэйга. При промышленном разделении процесс проводят либо в каскаде аппаратов типа смеситель-отстойник, либо в противоточных экстракционных колонках. Метод экстракции часто используют для разделения таких смесей, которые трудно разделить другими методами, например для разделения смесей биологических продуктов.

То же явление используют в распределительной хроматографии (А. Мартин, Г. Синдж, 1941 г.). В этом случае одна жидкая фаза наносится на зерна твердого вещества с большой поверхностью (целлюлоза, силикагель и др.), помещенные в колонну. Разделяемая смесь вносится в верхнюю часть колонны. После этого колонна промывается вторым растворителем. Если коэффициенты распределения компонентов смеси различаются, то компоненты движутся по колонне с разными скоростями. Собирая выходящий раствор фракциями, можно при достаточной высоте колонны получить растворы, содержащие разделенные компоненты смеси.

Распределительная хроматография является одной из разновидностей хроматографического метода — метода разделения смесей веществ при прохождении раствора или газа через колонну с зерненным адсорбентом.

Этот метод был открыт в 1903 г. русским ученым М. С. Цветом, исследовавшим разделение смеси пигментов.

В настоящее время различные варианты хроматографического метода широко используются для аналитического и препаративного разделения самых различных смесей веществ и для получения веществ в промышленных масштабах.

Большое значение имеет он и при изучении биологических объектов.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ К ФАЗОВЫМ И ХИМИЧЕСКИМ РАВНОВЕСИЯМ

§ 1. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Рассматриваемые в химии системы могут быть гомогенными и гетерогенными. Система является гомогенной, если удельная величина каждого экстенсивного параметра во всех ее частях одинакова или является непрерывной функцией координат. Последнее наблюдается, если система находится в поле действия каких-либо сил (например, атмосфера Земли) или не пришла в состояние равновесия.

Совокупность гомогенных частей системы, характеризующихся при равновесии одинаковыми значениями удельных величин экстенсивных свойств, называют *фазой*.

Системы, состоящие из нескольких фаз, называются гетерогенными. Например, смесь газов — это одна фаза, жидкость, находящаяся в контакте с паром, — две фазы и т. д.¹⁾

Фазовым превращением, или фазовым переходом, называется переход вещества из одной фазы в другую.

Мы будем рассматривать гетерогенные системы, находящиеся в равновесии. В этом случае обобщенные силы (T , p , μ_i и др.) имеют одинаковые значения во всей системе, а такие свойства, как V , S и др. или их производные (C_p и C_V и т. д.), изменяются скачкообразно на границе фаз.

Важным понятием является *число степеней свободы, или вариантность* системы. Под этими терминами понимается число интенсивных термодинамических параметров состояния, которые можно изменять независимо друг от друга, не изменяя природы и числа фаз, находящихся в равновесии. Число степе-

¹⁾ Фаза не обязательно является непрерывной. Например, одну фазу составляют несколько кусков льда или выпавшие из насыщенного раствора кристаллы.

ней свободы можно также определить как число интенсивных параметров состояния, которое необходимо задать, чтобы полностью определить состояние системы.

Термодинамические системы различаются по количеству компонентов на однокомпонентные, двухкомпонентные и т. д. При этом число компонентов определяется минимальным количеством веществ, посредством которых можно выразить состав любой фазы. Например, из водного раствора нитрата цинка можно выделить воду, $Zn(NO_3)_2$, различные кристаллогидраты. Но система эта двухкомпонентная, так как любые фазы этой системы можно получить из H_2O и $Zn(NO_3)_2$.

В сложных системах число компонентов определяют путем вычитания из общего числа веществ, имеющих в системе, числа уравнений, связывающих концентрации этих веществ.

В общем случае нет никаких ограничений для числа фаз, возможных в рассматриваемой системе. Но при равновесии число сосуществующих фаз не является произвольным. Оно определяется правилом фаз, сформулированным в 1876 г. Дж. Гиббсом.

На систему могут влиять различные внешние силы, такие, например, как электрическое или магнитное поля, гравитационные силы, температура, давление и т. д. Но если на систему не действуют никакие из перечисленных выше факторов, кроме температуры и давления, то правило фаз Гиббса записывается так:

$$\Phi + f = k + 2. \quad (4.1)$$

Здесь Φ — число фаз в равновесной гетерогенной системе; f — вариантность, или число степеней свободы, системы; k — число компонентов.

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

Правило фаз выводится из условий термического, механического и химического равновесия. Первые два условия означают равенство температур и давлений во всех равновесных фазах, третье — равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах.

Если в равновесии находятся Φ фаз и между ними распределено k компонентов, то из третьего условия получается $(\Phi - 1)k$ уравнений, связывающих температуру, давление и составы (так как химический потенциал является функцией этих переменных).

С другой стороны, состояние каждой фазы определяется однозначно, если заданы p , T и состав этой фазы (состав определяется $(k - 1)$ концентрациями компонентов). Таким образом, общее число переменных, необходимых для определения состояния всех находящихся в равновесии фаз²⁾, равно $(k - 1)\Phi + 2$.

Если число независимых переменных равно числу уравнений, связывающих эти переменные, то этой системе уравнений соответствуют вполне определенные значения каждой переменной. Если же переменных больше, чем уравнений, то разность между этими величинами дает число переменных, которые могут принимать любые значения при фиксированных значениях остальных переменных. Таким образом, разность

$$2 + (k - 1)\Phi - k(\Phi - 1) = f \quad (4.2)$$

и дает число параметров, которые можно изменять независимо друг от друга без изменения числа фаз, находящихся в равновесии, т. е. указанная разность равна числу степеней свободы. После раскрытия скобок и приведения подобных получаем (4.1).

Правило фаз широко используется для анализа гетерогенных систем, включая системы, представляющие интерес для биологии.

Рассмотрим *однокомпонентные системы*. В соответствии с правилом фаз при $k = 1$

$$f = 3 - \Phi.$$

Если имеется одна фаза, то $f = 2$, если в равновесии две фазы, то $f = 1$, если три — то $f = 0$. В соответствии с этим говорят, что система бивариантна, моновариантна и инвариантна.

²⁾ Если в системе имеются перегородки, не передающие давления, то при равновесии давления в разных фазах могут различаться. Например, в осмометре после установления равновесия давления по обе стороны полупроницаемой мембраны неодинаковы. В этом случае число переменных, необходимых для определения состояния всех находящихся в равновесии фаз, увеличивается. В примере с осмометром оно будет $(k - 1)\Phi + 3$.

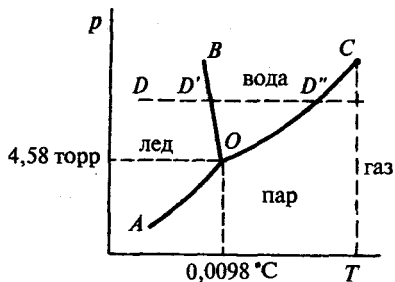


Рис. 4.1. Диаграмма состояния воды

Каждая фаза характеризуется своим уравнением состояния $F(p, T, V) = 0$. Следовательно, в качестве независимых можно выбрать любые две из указанных переменных. Обычно выбирают p и T . На рис. 4.1 представлена плоская p — T -диаграмма состояния, каждая точка которой выражает условия (p и T), при которых находится равновесная система. Вся диаграмма разбита на несколько областей; значения p и T в каждой из них отвечают равновесному существованию определенной фазы (жидкость, твердое вещество, пар). В каждой из этих областей $f = 2$ и можно изменять и давление, и температуру. Число фаз при этом не изменится.

Пограничные линии AO , BO , CO отражают условия, при которых в равновесии находятся две фазы. На этих линиях $f = 1$. Это означает, что независимо можно изменять лишь один параметр, например T . Равновесие двух фаз сохранится при этом только при условии, если p изменится строго определенным образом. Зависимость p от T при равновесии двух фаз была получена нами ранее как следствие одного из уравнений Максвелла (с. 102). Эта зависимость выражается уравнением Клаузиуса—Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}} \Delta V_{\text{ф.п}}} \quad (4.3)$$

При его выводе не делалось никаких предположений о природе равновесных фаз. Поэтому оно должно быть применимо для равновесия любых фаз.

Линия AO на диаграмме характеризует равновесия между твердой фазой и паром, достигаемые в процессах сублимации

(возгонки). Рассмотрим равновесное фазовое превращение вещества при возгонке. В этом случае $\Delta V = V_{\text{п}} - V_{\text{т}}$ и

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

Очевидно, что при обратном превращении ΔH и ΔV изменят знаки на противоположные, а величина $\frac{dp}{dT}$, характеризующая наклон AO , останется величиной положительной.

При испарении жидкости и конденсации пара (кривая OC)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H}{T_{\text{кип}}(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})} > 0,$$

а при плавлении и затвердевании (линия OB) ΔH и ΔV могут иметь как одинаковые, так и разные знаки. Поэтому $\frac{dp}{dT}$ может быть как положительной, так и отрицательной величиной. На рис. 4.1 $\frac{dp}{dT} < 0$, как это имеет место для воды.

На кривой OB находится истинная температура плавления (при 1 атм). Для воды она равна $0,0023^\circ\text{C}$ (что отличается от термометрического стандарта (0°C), за который принимается температура затвердевания воды, находящейся в равновесии с воздухом при 1 атм).

Обычно в этой формуле давление выражают в атмосферах, а объем — в см^3 . Тогда ΔH нужно перевести из калорий или джоулей в $\text{см}^3 \cdot \text{атм}$. Если ΔH дается в малых калориях, то $\frac{dp}{dT} = \frac{41,29 \cdot \Delta H}{T \Delta V}$, так как $1 \text{ кал} = 0,04129 \text{ л} \cdot \text{атм} = 41,29 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}$.

Пример 1. Как изменяется температура плавления льда с изменением внешнего давления, если $\Delta_m H = 79,7 \text{ кал/г}$ при $t = 0^\circ\text{C}$, а удельные объемы воды и льда при этой температуре равны соответственно $V_2 = 1,0001 \text{ см}^3/\text{г}$ и $V_1 = 1,0908 \text{ см}^3/\text{г}$.

Решение: $\Delta_m V = V_2 - V_1 = -0,0907 \text{ см}^3/\text{г}$.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{41,29 \cdot 79,7}{273,15 \cdot (-0,0907)} = -132,9 \text{ атм/К},$$

отсюда

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{132,9} = -0,0075 \text{ К/атм.}$$

Видно, что температура плавления льда уменьшается на $0,0075^\circ\text{C}$ при увеличении давления на 1 атм.

Пример 2. Как изменится температура кипения воды с ростом давления, если при $t = 100^\circ\text{C}$ $\Delta_v H = 539,7$ кал/г, $V_{\text{п}} = 1651 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{ж}} = 1 \text{ см}^3/\text{г}$?

Решение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{41,29 \cdot 539,7}{(1651 - 1) \cdot 373} = 0,0361 \text{ атм/К, т. е.}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{0,0361} = 27,7 \text{ К/атм.}$$

Мы видим, что $T_{\text{кип}}$ в отличие от $T_{\text{пл}}$ очень сильно зависит от давления. Это связано с большой величиной ΔV , которой сопровождаются процессы перехода жидкости в пар или твердого тела в пар.

Чтобы интегрировать уравнение (4.3), надо знать зависимость ΔH и ΔV от p и T . Для фазовых переходов с участием газовой фазы (в области, достаточно далекой от критической) можно сделать два допущения: а) пренебречь объемом конденсированной фазы по сравнению с объемом такой же массы газа и считать $\Delta V \simeq V_{\text{п}}$; б) считать, что пар ведет себя как идеальный газ. Тогда для перехода в пар одного моля

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_{\text{п}}} = \frac{p\Delta H}{RT^2} \quad (4.4a)$$

и

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (4.4б)$$

В общем случае $\Delta H_T = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT$, где $\Delta C_p = C_p^{\text{п}} - C_p^{\text{конд}} < 0$, т. е. $\Delta_v H$ и $\Delta_s H$ уменьшаются с ростом температуры.

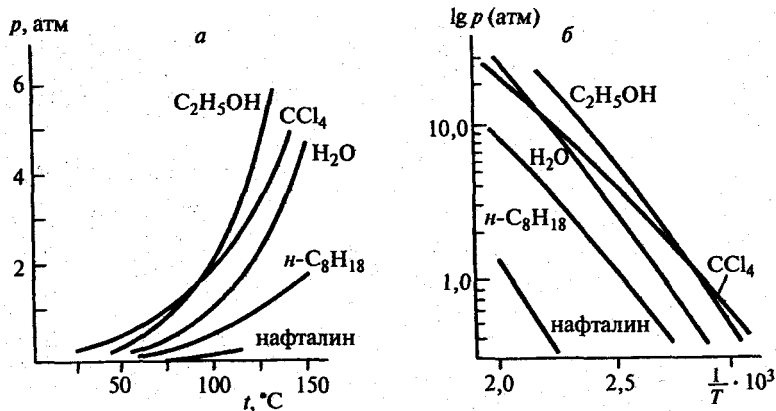


Рис. 4.2. *a* — зависимость давления насыщенного пара некоторых жидкостей от температуры, *б* — те же данные в координатах $\lg p = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Для небольших интервалов температуры можно считать ΔH величиной постоянной и проинтегрировать (4.46). Получим

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const.} \quad (4.5)$$

Зависимость $\lg p$ от $1/T$ должна давать прямую (рис. 4.2, б), по наклону которой можно рассчитать $\Delta_v H$ или $\Delta_s H$.

В точке *O* (рис. 4.1), называемой «тройной» точкой, в равновесии находятся три фазы. Поэтому $f = 0$, система инвариантна. Для чистой воды координаты тройной точки $p = 4,58$ торр и $T = 0,0098^\circ\text{C}$. Координаты тройной точки являются фундаментальными константами вещества.

Вблизи тройной точки в соответствии с законом Гесса

$$\Delta_s H = \Delta_m H + \Delta_v H,$$

поэтому $\Delta_s H > \Delta_v H$ и в соответствии с (4.3) $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{возг}} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{исп}}$. Поэтому вблизи точки *O* кривая *AO* имеет больший наклон, чем кривая *CO*.

Для CO_2 тройная точка находится при давлении 5,11 атм. Поэтому при атмосферном давлении твердая углекислота (сухой лед) не переходит в жидкость, а возгоняется. На рис. 4.3

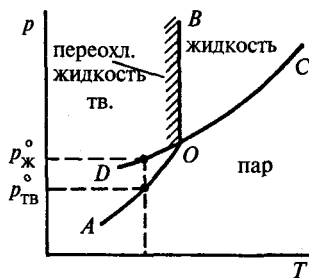
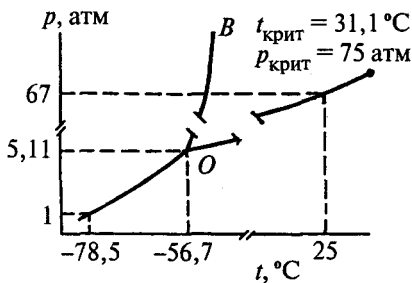


Рис. 4.3. Диаграмма состояния диоксида углерода

Рис. 4.4. Зависимость $p(T)$ при переохлаждении жидкости

приведена диаграмма состояния CO_2 . Кривая OB для CO_2 имеет положительный наклон. Значит, температура плавления с ростом давления растет. Из этой диаграммы видно, что при температуре 25°C давление в баллонах с жидкой CO_2 равно 67 атм.

Если поместить твердую CO_2 в ацетон, то при давлении $p = 1$ атм установится постоянная температура $-78,5^{\circ}\text{C}$. Это температура сублимации CO_2 при $p = 1$ атм. Необходимую теплоту диоксид углерода забирает от внешней среды. Это используется в лабораторной практике для поддержания низкой температуры.

Говоря о тройных точках в однокомпонентной системе, следует иметь в виду, что их может быть несколько. Правило фаз не накладывает ограничений на их число. Так, для воды в области высоких давлений известно еще пять твердых модификаций льда и ряд тройных точек, три из которых отвечают равновесиям между двумя твердыми фазами и жидкой водой.

Если в равновесии находятся жидкость и пар или твердое вещество и пар, то из условия равновесия химический потенциал вещества в конденсированном состоянии можно выразить через давление насыщенного пара, p° :

$$\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{п}} = \mu^{\circ}(T) + RT \ln p_{\text{ж}}^{\circ} \quad (4.6)$$

или

$$\mu_{\text{ТВ}} = \mu_{\text{п}} = \mu^{\circ}(T) + RT \ln p_{\text{ТВ}}^{\circ}. \quad (4.7)$$

В области условий, соответствующих гомогенным конденсированным фазам, пара нет. Для таких условий энтропия (и химический потенциал, который равен мольной энергии Гиббса), конечно, зависит от давления³⁾. Эта зависимость на основании уравнения (2.80) может быть найдена (при $T = \text{const}$) интегрированием соотношения

$$dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp,$$

$$S_T = S_{T, p_{\text{исх}}} - \int_{p_{\text{исх}}}^p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

Однако эта зависимость не имеет ничего общего с зависимостью для идеального газа и даже при $p \rightarrow 0$ не может быть сведена к ней.

Переход охлаждаемой жидкости в кристаллическое состояние не всегда происходит при температуре замерзания. Образование кристаллической решетки происходит не мгновенно, и поэтому возможно существование жидкости в *метастабильном* (неустойчивом) переохлажденном состоянии. Внесение кристалла твердой фазы или перемешивание приводят к быстрой кристаллизации переохлажденной жидкости. Зависимость давления пара над переохлажденной жидкостью от температуры передается продолжением кривой OC (рис. 4.4) в область низких температур (кривая OD). Из рис. 4.4 видно, что при температурах ниже температуры кристаллизации давление насыщенного пара над переохлажденной жидкостью $p_{\text{ж}}^0$ больше, чем давление пара надо льдом $p_{\text{ТВ}}^0$. В соответствии с уравнениями (4.6) и (4.7) химические потенциалы $\mu_{\text{ж}} > \mu_{\text{ТВ}}$, и вещество должно самопроизвольно закристаллизоваться.

Если при охлаждении вязкость жидкости сильно увеличивается, то кристаллизации вообще может не произойти, и жидкость перейдет в *стеклообразное* твердое состояние, т. е. образуется практически устойчивое, но с точки зрения термо-

³⁾ Это давление внешнее. В системах с газовой фазой $p_{\text{внеш}} = p_{\text{газ}}$.

динамики метастабильное состояние. Примером может служить глицерин.

Плоская p — T -диаграмма однокомпонентной системы позволяет определить возможное число и характер фаз при выбранных условиях. Полное представление дает объемная (p , T , V)-диаграмма. Состояние каждой фазы на ней передается совокупностью значений p , T , V , связанных уравнением состояния фазы, т. е. соответствующей поверхностью. Области на плоской p — T -диаграмме являются проекциями этих поверхностей на сечение объемной диаграммы p — T -плоскостью.

Поскольку молярные объемы равновесных фаз различаются, поверхности, отвечающие существованию каждой из фаз, сдвинуты друг относительно друга в направлении оси объемов, а пограничные линии AO , BO и CO на плоской диаграмме являются проекциями вертикальных (по отношению к p — T -плоскости) поверхностей, соединяющих границы поверхностей равновесных фаз.

Фазовый переход при постоянных p и T сопровождается изменением объема. Поэтому при равновесии двух фаз молярный объем имеет промежуточное значение между молярными объемами, например, жидкости и твердой фазы.

Рассмотрим, как изменяется состояние системы при подводе к ней теплоты при постоянном давлении. Пусть исходное состояние характеризовалось координатами точки D на рис. 4.1. Точки, отражающие состояние и условия существования системы, называются фигуративными. Фигуративная точка при нагревании будет перемещаться на плоской диаграмме по горизонтальной линии. В точке D' начинается плавление, объем системы меняется, и фигуративная точка перемещается по прямой, перпендикулярной к p — T -плоскости (на плоской p — T -диаграмме этого увидеть нельзя). Только после полного перевода вещества в жидкость мы увидим на плоской диаграмме перемещение фигуративной точки вправо от D' . Когда фигуративная точка дойдет до границы области существования жидкой фазы D'' , вещество начнет испаряться, и опять на плоской диаграмме изменение состояния вещества при этом не отражается. После испарения всего вещества фигуративная точка продолжит свое перемещение.

Как мы видели, $\Delta_v H$ уменьшается с ростом температуры и при некоторой температуре, называемой критической, $\Delta_v H = 0$. При этом исчезают различия в мольных объемах жидкости и пара, и при температурах, больших критической, поверхности жидкости и пара совпадают. Для критической точки воды (точка C на рис. 4.1) $t = 374^\circ\text{C}$ и $p = 218$ атм.

При увеличении числа компонентов наглядное представление изменения свойств системы при фазовых превращениях усложняется. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем рассмотрены при анализе свойств растворов.

§ 2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Вопрос о «химическом сродстве» веществ, или об их способности вступать в химическую реакцию, является одним из важнейших.

Исторически первым критерием сродства считали скорость реакции: чем она больше, тем больше сродство реагирующих веществ друг к другу. Этот критерий оказался неверным, так как скорость является функцией многих переменных, в частности сильно зависит от наличия катализаторов.

Затем почти одновременно П. Бертло (1867 г.) и Ю. Томсен (1853 г.) предложили оценивать «химическое сродство» по количеству теплоты, выделяющейся при проведении реакции. Однако наличие значительного числа самопроизвольных эндотермических реакций показывает недостаточность такой оценки.

Оценка «химического сродства» должна проводиться на основе общих термодинамических критериев возможности самопроизвольного протекания процесса, т. е. по величинам $\Delta F_{V,T}$ или $\Delta G_{p,T}$. При такой оценке учитывается не только величина Q , но и $T\Delta S$.

Принцип Бертло—Томсена оправдывается, когда T и ΔS малы. Роль слагаемого $T\Delta S$ возрастает при увеличении температуры. Как уже отмечалось, эндотермические реакции идут за счет увеличения энтропии ($\Delta S > 0$).

Изобарный потенциал системы, в которой самопроизвольно протекает химическая реакция, уменьшается. Когда достига-

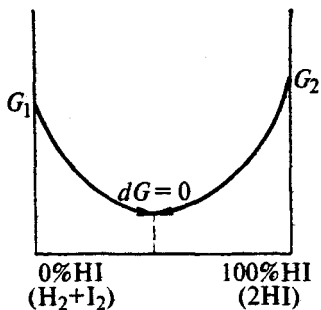


Рис. 4.5. Изменение изобарного потенциала по мере протекания реакции

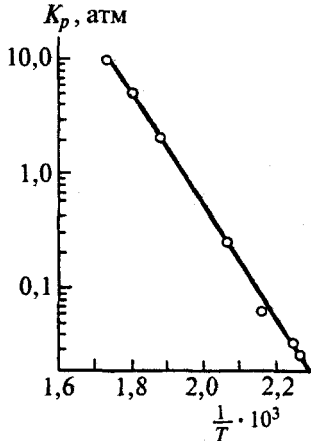
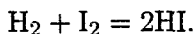


Рис. 4.6. Зависимость константы равновесия (K_p) реакции $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ от $1/T$. Ось ординат — в логарифмическом масштабе

ется равновесие, G становится минимальным. Рассмотрим для примера реакцию



Пусть имеется смесь стехиометрических количеств йода и водорода (100%). Изобарный потенциал ее характеризуется величиной G_1 (рис. 4.5). По мере протекания реакции (т. е. по мере образования HI и изменения составов смеси в направлении слева направо) G уменьшается.

Когда достигается равновесный состав, изменение G прекращается. К тому же равновесному составу можно подойти и с другой стороны. Разложение HI (100%) также идет с уменьшением G . При равновесии G достигает минимального значения и $dG = 0$.

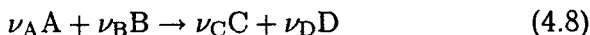
Если же рассматривать превращение только слева направо, то для любой точки кривой при составах, меньших равновесного, $dG_{p,T} < 0$, а при бóльших $dG_{p,T} > 0$.

Для того чтобы оценить возможность самопроизвольного протекания реакции и охарактеризовать удаленность системы от состояния равновесия (а также найти величину полезной

работы, которую можно получить при обратимом проведении реакции), надо рассчитать ΔG для превращения стехиометрических количеств веществ в реакционной смеси данного состава при постоянных p и T .

УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ K_p . ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС

Пусть реакция



протекает самопроизвольно при постоянных p и T ; участвующие в ней вещества A , B , C , D являются идеальными газами и находятся в таких количествах, что убыль ν_A молей компонента A , ν_B молей компонента B и образование продуктов не приводят к изменению состава и условий существования системы. Это означает, что если исходным состоянием является смесь идеальных газов, парциальные давления которых равны p_A , p_B , p_C и p_D , то после превращения указанных выше количеств веществ эти давления практически не изменятся.

Как изменится при этом энергия Гиббса? Ее изменение равно разности между энергией Гиббса продуктов и исходных веществ.

$$\Delta G_{p,T} = G_{\text{прод}} - G_{\text{исх}} = \nu_C \underline{G}_C + \nu_D \underline{G}_D - \nu_A \underline{G}_A - \nu_B \underline{G}_B, \quad (4.9a)$$

где \underline{G}_i — мольные энергии Гиббса соответствующих компонентов или их химические потенциалы.

Для общего случая реакции, записанной в форме (2.30),

$$\Delta G_{p,T} = \sum_j \nu_j \mu_j - \sum_i \nu_i \mu_i, \quad (4.9b)$$

где индексы j и i указывают соответственно продукты и исходные вещества.

Используя (2.127), получим из (4.9a)

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} \right)_{\text{нер}}. \quad (4.10)$$

Индекс «нер» указывает на то, что давления компонентов равны их парциальным давлениям в рассматриваемой газовой смеси, а

$$\Delta G_T^\circ = \nu_C \mu_C^\circ + \nu_D \mu_D^\circ - \nu_A \mu_A^\circ - \nu_B \mu_B^\circ.$$

Уравнение (4.10) называется *уравнением изотермы химической реакции*, или *изотермой Вант-Гоффа*.

Если исходная смесь содержит все компоненты в стандартных условиях, т. е.

$$p_A = p_B = p_C = p_D = 1 \text{ атм},$$

то $\Delta G = \Delta G_T^\circ$. Следовательно, ΔG_T° — стандартное изменение энергии Гиббса.

При постоянных p и T условием термодинамического равновесия является $\Delta G_{p,T} = 0$. В этом состоянии давления всех компонентов являются равновесными. Поэтому из (4.10) имеем

$$\left(\frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} \right)_{\text{равн}} = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}}. \quad (4.11)$$

Правая часть (4.11) зависит только от температуры. Следовательно, и левая часть является константой при постоянной температуре. Она называется *константой равновесия* и отмечается индексом « p », чтобы показать, что она выражена через равновесные давления компонентов:

$$K_p = \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}}. \quad (4.12)$$

Выражения констант равновесия через давления, концентрации или активности (см. далее) компонентов называют *законом действия масс*. Из (4.12) следует, что

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p. \quad (4.13)$$

Уравнение (4.13) является частным случаем уравнения изотермы химической реакции. Оно связывает стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции с константой равновесия. Это очень важный результат, так как ΔG° можно рассчитать из термодинамических данных, а следовательно, не проводя экспериментального исследования равновесия, можно рассчитать K_p . При расчете надо иметь в виду, что при выводе (4.12)

использовалась зависимость μ от p в виде (2.127), в которой под знаком логарифма было отношение $\frac{p(\text{атм})}{p^\circ (= 1 \text{ атм})}$. Поэтому при дальнейшем использовании величин K_p , найденных по термодинамическим данным, надо помнить, что значения p_i получаются в атмосферах.

Подставляя (4.13) в (4.10), получим

$$\Delta G_{p,T} = RT \left[\ln \left(\frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} \right) - \ln K_p \right]. \quad (4.14)$$

По этому уравнению можно рассчитать изменение энергии Гиббса для превращения указанных выше количеств исходных веществ в продукты при $p, T = \text{const}$. Если известна константа равновесия химической реакции, легко оценить знак выражения, стоящего в квадратных скобках уравнения (4.14). Если первый член этого выражения меньше второго, реакция будет идти самопроизвольно слева направо, так как для этого процесса $\Delta G_{p,T} < 0$. В противном случае самопроизвольно будет протекать обратная реакция. Если же окажется, что сумма, стоящая в квадратных скобках (4.14), равна нулю, компоненты смеси находятся в состоянии равновесия ($\Delta G_{p,T} = 0$) и реакция не будет протекать самопроизвольно ни в прямом, ни в обратном направлениях.

Поскольку $-\Delta G_{p,T} = A'_{\text{max},p,T}$, то уравнения (4.10) или (4.14) позволяют из результатов изучения химического равновесия рассчитать максимальную полезную работу, которую можно получить при различных составах реакционной смеси, если провести химическую реакцию обратимым способом.

Из уравнений изотермы химической реакции следует, что, если $\Delta G^\circ > 0$, т. е. $K_p < 1$, данная реакция не идет самопроизвольно в стандартных условиях (при указанной температуре). Принципиальная осуществимость процесса определяется знаком ΔG_T . В таблицах же приводятся значения ΔG_T° . Зная порядок величины ΔG_T° , можно иногда распространить вывод, строго применимый только к стандартным условиям, и на любые другие условия. Так, если $\Delta G_T^\circ \gg 0$, можно сказать, что и $\Delta G_T > 0$, и реакция невозможна при любых разумных составах смеси.

**Стандартные энергии Гиббса реакций образований
галогеноводородов**

| Галогеноводороды | $\Delta_f G_{298}^\circ$, ккал/моль |
|------------------|--------------------------------------|
| HF | -64,70 |
| HCl | -22,77 |
| HBr | -12,70 |
| HI | +0,31 |

Ясно, что если ΔG° при данной температуре имеет большое отрицательное значение, т. е. K_p очень велика, то реакция принципиально осуществима при этой температуре не только в стандартных, но и в любых других условиях.

Рассмотрим образование соединений из простых веществ. Если реакция сопровождается сильным уменьшением изобарно-изотермического потенциала $\Delta G_T^\circ \ll 0$, это означает, что равновесие сдвинуто в сторону образования соединения. Если $\Delta G_T^\circ \gg 0$, то равновесие сдвинуто в сторону образования исходных простых веществ, т. е. в сторону распада соединения. В первом случае можно говорить об устойчивом соединении, а во втором — о крайне неустойчивом. Например, рассмотрим ΔG_T° галогеноводородов (табл. 4.1). Из приведенных данных видно, что наиболее устойчивым является HF, наименее устойчивым — HI.

Рассмотрим реакцию $1/2\text{H}_2 + 1/2\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{HI}$. Может ли эта реакция идти самопроизвольно слева направо при условиях $T = 298 \text{ K}$, $p_{\text{H}_2} = 0,1 \text{ атм}$, $p_{\text{I}_2} = 0,1 \text{ атм}$, $p_{\text{HI}} = 10 \text{ атм}$? Для ответа надо по уравнению изотермы вычислить ΔG :

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_{298}^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{HI}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{I}_2}^{1/2}} = \\ &= 310 + 1,987 \cdot 298 \ln \frac{10}{0,1} = 3034 \text{ кал.} \end{aligned}$$

$\Delta G > 0$ и, значит, самопроизвольно реакция синтеза HI идти не может. При этих условиях самопроизвольно может идти только обратная реакция.

Станет ли возможной реакция синтеза HI, если $p_{\text{I}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, $p_{\text{HI}} = 0,1 \text{ атм}$?

Расчет дает $\Delta G = -1051$ кал. Это означает, что реакция может идти самопроизвольно.

Аналогичные расчеты для других галогеноводородов показывают, что при $T = 298$ К даже бромистый водород в очень широком диапазоне условий самопроизвольно разлагаться не будет.

Приведенный пример с реакцией между йодом и водородом показывает, что в зависимости от условий химические реакции могут протекать либо в прямом, либо в обратном направлении. В этом смысле и надо понимать часто используемый термин «обратимая реакция». Но такое понятие не идентично понятию обратимости, используемому в термодинамике. Химические реакции в обычных условиях принадлежат к числу необратимых процессов, идущих самопроизвольно лишь в одном определенном направлении до тех пор, пока не будет достигнуто состояние термодинамического равновесия⁴⁾.

Состояние термодинамического равновесия при химических реакциях — химическое равновесие.

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ K_c И K_N .

ЗАВИСИМОСТЬ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ОТ ДАВЛЕНИЯ

Используя уравнение состояния идеальных газов, в выражении для константы равновесия можно перейти к концентрациям. Заменяя $p_i = c_i RT$, получим

$$K_p = \frac{c_C^{\nu_C} \cdot c_D^{\nu_D}}{c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}} (RT)^{\Delta\nu} = K_c \cdot (RT)^{\Delta\nu}, \quad (4.15)$$

где $\Delta\nu = \nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B$ — изменение числа молей веществ в газовой фазе в результате реакции. Первый множитель в правой части обозначают через K_c . Из (4.15) видно, что $K_p = K_c$ только тогда, когда $\Delta\nu = 0$. Величина K_c , как и K_p , зависит только от температуры, но не зависит от общего давления p .

Выражение для K_c можно получить и из (4.96), используя условие равновесия $\Delta G_{p,T} = 0$ и зависимости химических потенциалов участников реакции не от парциальных давлений, а от концентраций (2.129).

⁴⁾ Обратимо провести химическую реакцию можно при определенных условиях в гальваническом элементе (см. с. 265).

В этом случае

$$K_p = \frac{c_C^{\nu_C} \cdot c_D^{\nu_D}}{c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}} = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}}, \quad (4.16)$$

где $\Delta G^\circ = \sum \nu_j \mu_j^\circ - \sum \nu_i \mu_i^\circ$. Верхний индекс $^\circ$ указывает на то, что химические потенциалы отсчитываются от состояния газа при $c_i = 1$ моль/л (что соответствует давлению $p = RT$).

Поскольку $\Delta G = \Delta F + \Delta(pV)$, то для идеальных газов при $T = \text{const}$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta F_T^\circ + \Delta \nu RT$$

и

$$K_c = e^{-\frac{\Delta F_T^\circ}{RT}} \cdot e^{-\Delta \nu}. \quad (4.17)$$

При изменении общего давления в равновесной смеси парциальные давления всех участников реакции изменяются в одинаковое число раз. Если в реакции число молей не изменяется, то состав смеси остается равновесным. Если же $\Delta n \neq 0$, то состав смеси в результате изменения давления станет неравновесным и пойдет химическая реакция, т. е. равновесие сдвинется.

К аналогичному результату приводит добавление инертного газа при сохранении постоянного общего давления. В этом случае объем системы увеличивается и парциальные давления всех участников реакции p_i уменьшаются, т. е. прибавление инертного газа равносильно расширению системы.

Если же инертный газ добавляется при постоянном объеме, то изменение общего давления к сдвигу равновесия не приводит, так как p_i останутся неизменными.

Выход продуктов реакции (4.8) при равновесии удобно характеризовать величиной K_N :

$$K_N = \frac{N_C^{\nu_C} \cdot N_D^{\nu_D}}{N_A^{\nu_A} \cdot N_B^{\nu_B}}, \quad (4.18)$$

где N_i — мольные доли. Связь между K_p и K_N легко получить, выразив парциальные давления через мольные доли:

$$K_N = K_p \cdot p^{-\Delta \nu}, \quad (4.19)$$

где p — общее давление газовой смеси.

Если взять натуральный логарифм от обеих частей этого выражения и продифференцировать по общему давлению при постоянной температуре, получим

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial p}\right)_T = \frac{-\Delta\nu}{p} = \frac{-\Delta V}{RT}, \quad (4.20)$$

где ΔV — изменение объема в результате реакции.

Таким образом, при $\Delta\nu > 0$ повышение давления приводит к уменьшению K_N , т. е. при повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объема. Это одна из иллюстраций принципа Ле-Шателье.

ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСИЯ В РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Полученные выше результаты — уравнение изотермы химической реакции, уравнение закона действия масс и др. — строго говоря, справедливы только для реакций между идеальными газами, поскольку при выводах использовалось уравнение зависимости энергии Гиббса от давления, полученное для идеального газа.

Тем не менее часто эти уравнения используются для приближенного описания равновесий, когда поведение участников не подчиняется уравнению состояния идеального газа. При этом экспериментально найденные K_p могут изменяться при изменении общего давления и исходного состава смеси.

Для более точного описания равновесий в таких случаях применяют *метод активностей* (см. с. 128). При выводе уравнений изотермы равновесия и закона действия масс для химического потенциала используют (2.130):

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i + RT \ln \gamma_i,$$

где μ_i° — химический потенциал газа при $p = 1$ атм и $\gamma = 1$, т. е. в гипотетическом состоянии, в котором при $p = 1$ атм газ ведет себя как идеальный. Именно такое состояние применяется для газов в качестве стандартного (см. с. 47).

В результате вместо уравнения изотермы (4.10) получится уравнение

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G_T^{\circ} + RT \ln \left(\frac{f_C^{\nu_C} \cdot f_D^{\nu_D}}{f_A^{\nu_A} \cdot f_B^{\nu_B}} \right)_{\text{нер}} \quad (4.21)$$

и вместо уравнения (4.13) имеем

$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{f_C^{\nu_C} \cdot f_D^{\nu_D}}{f_A^{\nu_A} \cdot f_B^{\nu_B}} \right)_{\text{равн}} = -RT \ln K_f,$$

где f_i — летучести компонентов реакционной смеси.

Соотношение между K_f и K_p дается уравнением (4.22):

$$K_f = K_p \cdot \frac{\gamma_C^{\nu_C} \cdot \gamma_D^{\nu_D}}{\gamma_A^{\nu_A} \cdot \gamma_B^{\nu_B}}. \quad (4.22)$$

Расчет коэффициентов активности можно проводить, как описано на с. 129—132, либо по диаграммам, построенным при использовании *принципа соответственных состояний*, по которому коэффициенты активности различных реальных газов равны при одинаковых значениях приведенных температур $T/T_{кр}$ и давлений $p/p_{кр}$, где $T_{кр}$ и $p_{кр}$ — значения температуры и давления в критической точке данного вещества (см. с. 195).

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

При выводе уравнений изотермы и закона действия масс в случае реакций в конденсированных фазах (жидкой или твердой) используют зависимости химического потенциала от концентрации компонента в жидком или твердом растворе (3.25; 3.26а; 3.26б). При этом, если реакционная смесь состоит только из участников реакции, используют шкалу мольных долей. Если же присутствует растворитель, то для растворенных веществ обычно используют иные концентрационные шкалы.

В первом случае для идеальных растворов получают

$$K_N = \frac{N_C^{\nu_C} \cdot N_D^{\nu_D}}{N_A^{\nu_A} \cdot N_B^{\nu_B}} = e^{-\frac{\Delta G_T^*}{RT}}, \quad (4.23)$$

а для неидеальных

$$K_a = \frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} = K_N \cdot \frac{\gamma_C^{\nu_C} \cdot \gamma_D^{\nu_D}}{\gamma_A^{\nu_A} \cdot \gamma_B^{\nu_B}} = e^{-\frac{\Delta G_T^*}{RT}}, \quad (4.24)$$

где $\Delta G^* = \sum \nu_j \mu_j^* - \sum \nu_i \mu_i^*$ (про μ_i^* — см. с. 151).

Во втором случае для идеальных растворов

$$K_c = \frac{c_C^{\nu_C} \cdot c_D^{\nu_D}}{c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}} = e^{-\frac{\Delta G_T^\ominus}{RT}}, \quad (4.25)$$

а для неидеальных

$$K_a = K_c \cdot \frac{\gamma_C^{\nu_C} \cdot \gamma_D^{\nu_D}}{\gamma_A^{\nu_A} \cdot \gamma_B^{\nu_B}} = e^{-\frac{\Delta G_T^\ominus}{RT}}, \quad (4.26)$$

где $\Delta G^\ominus = \sum \nu_j \mu_j^\ominus - \sum \nu_i \mu_i^\ominus$, μ_i^\ominus — химические потенциалы компонентов в гипотетическом растворе единичной концентрации в данной концентрационной шкале, в котором свойства компонентов такие же, как в бесконечно разбавленном растворе в используемом растворителе. Из полученных соотношений видно, что при $\Delta \nu \neq 0$ даже в идеальной системе численное значение константы равновесия зависит от выбранной концентрационной шкалы и стандартного состояния.

Для гетерогенной реакции, когда участники находятся в разных фазах, но в каждой из фаз они являются компонентами раствора, ситуация будет аналогичной.

Если же какие-то из участников находятся в жидком или твердом состоянии и не образуют растворов, то их химические потенциалы постоянны и равны мольным изобарным потенциалам при рассматриваемых условиях. В этом случае концентрации таких участников реакции в выражение для константы равновесия не входят.

Рассмотрим в качестве примера термическое разложение MgCO_3 :



Карбонат и оксид магния не образуют твердых растворов. Поэтому

$$\begin{aligned} \Delta G &= \underline{G}_{\text{CO}_2} + \underline{G}_{\text{MgO}} - \underline{G}_{\text{MgCO}_3} = \\ &= \mu_{\text{CO}_2}^\ominus + RT \ln p_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{MgO}} - \mu_{\text{MgCO}_3}. \end{aligned}$$

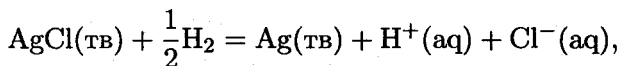
При равновесии $\Delta G = 0$. Если внешнее давление равно 1 атм, то $\mu_{\text{MgCO}_3} = \mu_{\text{MgCO}_3}^\circ$; $\mu_{\text{MgO}} = \mu_{\text{MgO}}^\circ$ и

$$-\Delta G^\circ = \mu_{\text{MgCO}_3}^\circ - \mu_{\text{MgO}}^\circ - \mu_{\text{CO}_2}^\circ = RT \ln p_{\text{CO}_2}.$$

Отсюда

$$K_p = e^{-\frac{\mu_{\text{MgO}}^\circ + \mu_{\text{CO}_2}^\circ - \mu_{\text{MgCO}_3}^\circ}{RT}} = p_{\text{CO}_2}.$$

Другим примером являются многие реакции в гальванических элементах. Рассмотрим элемент, состоящий из водородного и хлорсеребряного электродов (см. далее с. 278). В нем протекает реакция

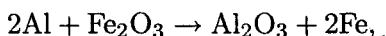


в которой участвуют газообразный водород, ионы H^+ и Cl^- в водном растворе и твердые AgCl и Ag , не растворяющиеся друг в друге.

Для этой реакции константа равновесия

$$K = e^{-\frac{\mu_{\text{H}^+}^\circ + \mu_{\text{Cl}^-}^\circ + \mu_{\text{Ag}}^\circ - \mu_{\text{AgCl}}^\circ - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^\circ}{RT}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}. \quad (4.27)$$

Если же реакция происходит между веществами, не образующими растворов, то при наличии в системе всех реагирующих веществ равновесия не будет. Реакция будет идти до полного израсходования одного из реагентов (или всех, если они взяты в стехиометрических количествах). Примером могут служить реакции восстановления оксидов многих металлов алюминием (алюминотермия):



которые характеризуются отрицательными значениями ΔG . Поэтому они должны идти самопроизвольно слева направо.

Поскольку участники реакции не образуют растворов, то для превращения стехиометрических количеств веществ ΔG зависит только от температуры и внешнего давления и не

зависит от количеств реагирующих веществ в системе. При постоянных T и p по мере расходования исходных реагентов величина $\Delta G = \sum \nu_j \mu_j^* - \sum \nu_i \mu_i^*$ не меняется.

Сказанное иллюстрирует, что существование химического равновесия является следствием зависимости энтропии от давления газа или от концентрации вещества в растворе. Если бы такой зависимости не было, то все реакции шли бы до полного исчезновения одного из реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

Если известны начальные концентрации реагирующих веществ, то после достижения равновесия достаточно определить равновесную концентрацию лишь одного реагирующего вещества или продукта. Остальные легко рассчитываются с помощью уравнения химической реакции. Надо только учитывать, что химические методы можно применять для анализа лишь в тех случаях, когда равновесие «заморожено», т. е. когда отбор проб и проведение используемых при анализе реакций не приводят к сдвигу равновесия. Поэтому удобнее использовать физические методы анализа: по плотности, давлению, показателю преломления и т. д.

Критериями достижения равновесия могут служить:

- 1) достижение равновесного состояния при подходе к нему с двух сторон, т. е. при использовании в одном случае в качестве исходных веществ, записанных в левой части уравнения химической реакции, а в другом — в правой;
- 2) достижение равновесного состояния при различных исходных соотношениях концентраций реагирующих веществ.

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Для получения зависимости константы равновесия от температуры уравнение изотермы подставляют в уравнение Гиббса—Гельмгольца. Рассмотрим зависимость K_p от температуры.

Учитывая, что первое слагаемое в скобках правой части (4.14) от температуры не зависит, так как парциальные давле-

ния участников реакции имеют определенные фиксированные величины, получим

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_p = R \ln \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} - R \ln K_p - RT \left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_p.$$

Подстановка этого выражения и (4.14) в уравнение Гиббса—Гельмгольца (2.99) дает

$$\left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H_{p,T}}{RT^2}. \quad (4.28)$$

Уравнение (4.28) называется уравнением изобары химической реакции.

Аналогично из (4.17) и (2.100) получается уравнение изоохры химической реакции:

$$\left[\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right]_V = \frac{\Delta U_{V,T}}{RT^2}. \quad (4.29)$$

Уравнения (4.28) и (4.29) были выведены Я. Г. Вант-Гоффом. Они дают зависимость константы химического равновесия от температуры⁵⁾. Из уравнений Вант-Гоффа видно, что если $\Delta H_{p,T}$ в данной реакции имеет отрицательное значение, то константа равновесия с ростом температуры уменьшается, если $\Delta H_{p,T} > 0$, то константа равновесия растет с увеличением температуры. При $\Delta H_{p,T} = 0$ константа равновесия не зависит от температуры. Это же следует из принципа Ле-Шателье.

Для интегрирования этих уравнений надо знать зависимость $\Delta H_{p,T}$ или $\Delta U_{V,T}$, т. е. теплового эффекта реакции, от температуры. При небольшом изменении температуры можно считать ΔH и ΔU постоянными. Тогда

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B \quad \text{и} \quad \ln K_c = -\frac{\Delta U}{RT} + B', \quad (4.30)$$

где B и B' — константы интегрирования.

⁵⁾ Для неидеальных систем вместо давлений надо использовать летучести, а вместо концентраций — активности. Тогда уравнения (4.28) и (4.29) примут вид:

$$\left[\frac{\partial \ln K_f}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H_{p,T}^{\circ}}{RT^2}, \quad \left[\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right]_V = \frac{\Delta U_{V,T}^{\circ}}{RT^2}.$$

Из этих уравнений видно, что если тепловой эффект реакции не зависит от температуры, то график зависимости, например $\ln K_p$ от $1/T$, представляет собой прямую линию. Если известны константы равновесия для нескольких температур, то, построив график в координатах $\lg K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$, можно определить константу интегрирования и тепловой эффект реакции (рис. 4.6).

Из (4.30) видно, что $\Delta H_{p,T} = Q_p = -2,303 \operatorname{tg} \alpha = -4,58 \operatorname{tg} \alpha$ кал/моль, где α — угол наклона прямой в координатах Вант-Гоффа.

Для точных расчетов зависимости константы равновесия от температуры нужно учитывать, что тепловой эффект химической реакции зависит от температуры. Подставляя в уравнение изобары формулу Кирхгофа (2.39), получим после интегрирования

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_1}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta d}{6R} T^2 + I, \quad (4.31)$$

где I — константа интегрирования, для нахождения которой надо знать K_p при какой-либо температуре. Кроме того, надо иметь информацию, необходимую для получения зависимости теплового эффекта от температуры, а именно зависимость c_p от T для участников реакции в интересующем интервале температур и величину ΔH при одной температуре. Температуры, для которых используют значения K_p и ΔH , должны быть в том же интервале температур.

РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Одним из важнейших результатов химической термодинамики является возможность расчета констант равновесия на основе табулирования свойств участников реакции. Исходным служит соотношение

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K.$$

Поскольку $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$, то, используя табличные значения $\Delta_f H_{298}^\circ$ и S_{298}° участников реакции, можно рассчитать $\Delta_r G_{298}^\circ$. Расчет величин $\Delta_r G_T^\circ$ и K для других температур можно проводить по уравнениям (2.95) или (2.96).

Расчеты существенно упрощаются, если использовать табулированные в термодинамических справочниках функции Φ и Φ' , называемые приведенными энергиями Гиббса:

$$\Phi' = -\frac{G_T - H_{298}}{T} = S_T - \frac{H_T - H_{298}}{T} \quad (4.32)$$

и

$$\Phi = -\frac{G_T - H_0}{T} = S_T - \frac{H_T - H_0}{T}. \quad (4.33)$$

Стандартное изменение функции Φ' при реакции определяется всеми слагаемыми правой части уравнений (2.95) или (2.96), кроме первого, деленными на T , а функции Φ — суммой экспериментально определяемых величин

$$\Delta_r \Phi^\circ = \frac{1}{T} \int_0^T \Delta C_p^\circ dT - \int_0^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT,$$

если участники реакции вплоть до температуры T не претерпевают фазовых превращений. При фазовых превращениях добавляются слагаемые $\Sigma \Delta H_{\Phi,п}$ и $T \Sigma \frac{\Delta H_{\Phi,п}}{T_{\Phi,п}}$ и учитываются изменения зависимости теплоемкостей от температуры.

С использованием приведенных энергий Гиббса можно записать

$$R \ln K_T = \Delta_r \Phi_T^\circ - \frac{\Delta_r H_0^\circ}{T} \quad (4.34)$$

и

$$R \ln K_T = \Delta_r \Phi_T^{\circ'} - \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{T}. \quad (4.35)$$

В справочниках приведены значения Φ° и $\Phi^{\circ'}$ для индивидуальных веществ при различных температурах с интервалом в 100 К, а также для 298 К.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия — раздел физической химии, изучающий связь между химическими процессами и электрическими явлениями. Она изучает также свойства расплавов и растворов электролитов. Здесь будут рассмотрены только растворы электролитов, т. е. растворы, способные проводить электрический ток посредством ионов.

Предметом электрохимии являются процессы электролиза и обратные им процессы, протекающие в гальванических элементах. Как в первом, так и во втором случае исследуемые системы включают в себя растворы (расплавы) электролитов и электроды (как правило, это металлические пластинки). Обычно границы между двумя растворами или между раствором и электродом по тем или иным причинам оказываются электрически заряженными. Поэтому можно принять определение электрохимии, данное австралийским электрохимиком Дж. Бокрисом, как науки, «изучающей свойства электролитов и заряженных поверхностей раздела».

Зарождение электрохимии связано с именами Л. Гальвани и А. Вольта. В 1791 г., изучая мышечную деятельность лягушки, Гальвани случайно получил электрохимическую цепь, которая состояла из двух металлов и лапки лягушки. Гальвани считал, что возникновение электричества возможно только в живых системах. В 1799 г. Вольта создал первую в истории науки батарею гальванических элементов — так называемый вольт столб, чем опроверг гипотезу «животного» электричества. Элементы батареи состояли из медных и цинковых пластинок, разделенных сукном, пропитанным раствором электролита.

В 1834 г. М. Фарадей сформулировал два закона электролиза, которые стали основой электрохимии и послужили мощным толчком к ее развитию. Основываясь на них, Дж. Стоней

предположил, что электричество, как и материя, имеет атомную структуру. В 1891 г. он предложил название «электрон» для элементарного электрического заряда.

Самостоятельной отраслью физической химии электрохимия стала в конце XIX в. после появления фундаментальных работ С. Аррениуса, Ф. Кольрауша, В. Оствальда и др.

Большой вклад в развитие электрохимии внесли отечественные ученые. Именно они во главе с академиком А. Н. Фрумкиным заложили основы нового раздела электрохимии — электрохимической кинетики.

I. Растворы электролитов

Вещества, подвергающиеся при взаимодействии с растворителем диссоциации на ионы и сообщающие раствору способность проводить электрический ток, называются электролитами¹⁾.

Иногда электролиты делят на ионогенные и ионофорные. Электролиты первого типа в чистом виде состоят из недиссоциированных молекул. Примером могут служить CH_3COOH , HCl и т. п. Ионофорными называют электролиты, которые еще до растворения состоят из ионов. К ним относится, например, большинство солей.

Если молекулы электролита полностью диссоциируют и каждая распадается на ν ионов, то число ионов в растворе будет равно $N\nu$, где N — число молекул электролита. Если же диссоциируют не все молекулы, а только определенная их доля α ($0 \leq \alpha \leq 1$), то число частиц в растворе будет больше, чем N , в i раз, где i — *изотонический коэффициент*, или коэффициент Вант-Гоффа.

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1). \quad (5.1)$$

Коэффициент α называется *степенью ионизации (диссоциации)* и определяется как отношение числа молекул, распавших-

¹⁾ В более широком смысле электролитами называют жидкие или твердые вещества и системы, в которых присутствуют в заметных концентрациях ионы, обуславливающие прохождение по ним электрического тока.

ся на ионы, к общему числу молекул электролита. Отсюда видно, что растворы электролитов должны обладать аномальными коллигативными свойствами.

Однако можно добиться совпадения расчетных и экспериментально определенных величин, если ввести изотонический коэффициент в уравнение, описывающее коллигативные свойства растворов неэлектролитов. Например,

$$\pi = icRT \quad \text{или} \quad \Delta T_{\text{зам}} = iKt.$$

Было установлено, что в разбавленных растворах электролитов при уменьшении концентрации $i \rightarrow \nu$. Это объясняется тем, что в соответствии с законом действия масс (см. ниже) при $c \rightarrow 0$ $\alpha \rightarrow 1$, т. е. при больших разбавлениях, диссоциация становится полной. С ростом концентрации раствора коэффициент i уменьшается.

Эти и другие факты, например отсутствие зависимости тепловых эффектов реакции нейтрализации сильных кислот сильными основаниями от природы реагирующих веществ, привели С. Аррениуса к созданию теории электролитической диссоциации (1887—1889 гг.). В отличие от господствовавшего в то время мнения о появлении заряженных частиц в растворе только под действием внешнего электрического поля, в теории Аррениуса утверждалось, что и без внешнего поля молекулы электролита распадаются в растворе на ионы, имеющие заряд. При этом распадаются не все молекулы, а некоторая часть, равная степени диссоциации. Свойства растворов определяются свойствами ионов. Процесс электролитической диссоциации подчиняется закону действия масс.

Аррениус не рассматривал причин электролитической диссоциации. Его теория не учитывала взаимодействия ионов с молекулами растворителя (ион-дипольные взаимодействия) и друг с другом (ион-ионные взаимодействия). Несмотря на это она была важным шагом вперед в понимании процессов в растворах электролитов, в частности она существенно упростила анализ ионных равновесий, что очень важно для аналитической химии.

Теорию Аррениуса долго не признавали. Было трудно объяснить, почему происходит резкое изменение свойств при переходе от атома к иону, откуда берется энергия, необходимая

для распада молекул на ионы, почему положительные и отрицательные ионы не соединяются в нейтральные частицы.

Ответ на первый вопрос был получен в результате развития теории строения атома. Стало ясно, что электронная структура, а следовательно, и свойства атома и иона различны.

Ответы на второй и третий вопросы связаны с необходимостью учета взаимодействия с молекулами растворителя (В. Нернст, И. А. Каблуков и др.). Раствор нельзя считать механической смесью ионов и молекул, как это предполагал Аррениус.

Переход ионов в раствор происходит в результате взаимодействия их с полярными молекулами растворителя вследствие образования связей между ионами и молекулами растворителя (сольватации ионов), в частном случае с молекулами воды (гидратация ионов).

Под действием электрических полей ионов полярные молекулы растворителя, например воды, притягиваются ионами, ориентируются около них и, в свою очередь, притягивая ионы к себе, ослабляют связь между ними. За счет энергии сольватации (главным образом) производится работа разъединения ионов при растворении. Сольватация ионов препятствует обратному соединению ионов в молекулы.

Степень сольватации зависит от размера иона. Об этом свидетельствуют, например, величины энтальпий гидратации ионов (табл. 5.1).

Энтальпией гидратации называется теплота процесса перевода 1 моль ионов из состояния идеального газа в бесконечно разбавленный раствор.

Рассмотрим роль гидратации в процессе растворения ионного кристалла. Энергию связи ионов в кристалле характеризуют величиной энергии кристаллической решетки, которая представляет собой энергию образования кристаллической решетки из идеальных ионных газов.

Для KCl эта величина составляет 711 кДж/моль. При растворении такое большое количество энергии получается главным образом за счет энергии гидратации ионов ($339 + 351 = 690$ кДж/моль). Разница в 21 кДж/моль покрывается за счет энергии теплового движения молекул. Растворение в этом случае сопровождается охлаждением раствора. В других

Энтальпии гидратации ионов (кДж/моль)

| Ион | Ионный радиус, Å | $-\Delta H_{298}$ | Ион | Ионный радиус, Å | $-\Delta H_{298}$ |
|-------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|-------------------|
| H ⁺ | — | 1109 | OH ⁻ | — | 510 |
| H ₃ O ⁺ | — | 460 | F ⁻ | 1,36 | 485 |
| Li ⁺ | 0,60 | 531 | Cl ⁻ | 1,81 | 351 |
| Na ⁺ | 0,95 | 423 | Br ⁻ | 1,95 | 318 |
| K ⁺ | 1,33 | 339 | NO ₃ ⁻ | — | 310 |
| Cs ⁺ | 1,69 | 280 | SO ₄ ²⁻ | — | 1109 |
| NH ₄ ⁺ | — | 326 | | | |
| Mg ²⁺ | 0,65 | 1954 | | | |
| Ag ⁺ | 1,13 | 490 | | | |

случаях энергия гидратации может превышать энергию кристаллической решетки (например, для LiCl). Тогда при растворении происходит нагревание раствора. Аналогичные явления наблюдаются при растворении электролитов в других полярных растворителях.

По способности к диссоциации электролиты условно разделяются на группы.

1. *Слабые электролиты.* В растворе диссоциирует на ионы незначительная часть молекул. К ним относятся большинство органических кислот, фенолы, аммиак и амины, угольная кислота, некоторые соли, например HgCl₂, Hg(CN)₂.

2. *Сильные электролиты.* В растворе диссоциирует на ионы большая часть молекул. К ним относятся сильные кислоты, сильные основания, большинство солей.

Более строгое различие между этими двумя группами будет проведено далее на основании анализа зависимости электропроводности от концентрации.

По величине степени диссоциации судить о силе электролита не очень удобно, так как α зависит от многих параметров, в частности от концентрации. Более удобно использовать величину *константы диссоциации (или ионизации)*.

Рассмотрим равновесие диссоциации слабого электролита (для простоты — бинарного, т. е. дающего при диссоциации один

катион и один анион):



Если один моль кислоты растворен в V литрах раствора ($V = \frac{1}{c}$ называют разведением раствора), то $c_{\text{H}^+} = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{\alpha}{V}$ и

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{1 - \alpha}{V}.$$

Тогда константа диссоциации

$$K = \frac{\alpha^2}{V(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (5.2)$$

Это выражение называют *законом разведения Оствальда* (1888 г.).

Очевидно, что чем больше K , тем при данной концентрации выше степень диссоциации. Таким образом, величина K может служить удобной мерой силы электролита. Как любая константа равновесия, константа диссоциации зависит от температуры. Поэтому сила электролита изменяется при изменении температуры.

Полученное выражение позволяет определять константу диссоциации по величине степени диссоциации α при данной концентрации c . С другой стороны, зная константу диссоциации, можно рассчитать α при любой концентрации.

Следует иметь в виду, что уравнение закона разведения (5.2) получено для бинарного электролита. Для электролитов других типов оно имеет более сложный характер (но связывает те же переменные α и c).

В табл. 5.2 приведены константы диссоциации некоторых органических кислот.

В растворах сильных электролитов наблюдаются значительные отклонения от закона разведения Оствальда. Сначала это считалось аномалией. Однако изучение вопроса показало, что причиной отклонений является полная диссоциация сильных электролитов. В растворах не слишком высоких концентраций сильные электролиты содержатся только в виде ионов. Таким образом, растворы сильных электролитов характеризуются значительно более высокой концентрацией ионов, чем растворы

Константы диссоциации кислот при 25°С

| Кислоты | $K \cdot 10^5$ | Кислоты | $K \cdot 10^5$ |
|-----------------------------------|----------------|----------------------------|----------------|
| CH_3COOH | 1,8 | CH_2ICOOH | 75 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ | 1,4 | CH_2BrCOOH | 138 |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ | 1,5 | CH_2ClCOOH | 155 |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ | 1,6 | CHCl_2COOH | 5140 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ | 6,3 | CCl_3COOH | 20000 |

слабых электролитов, и как результат этого — меньшими расстояниями между ионами и более сильным взаимодействием между ними.

К описанию равновесных свойств растворов электролитов и рассмотрению соответствующих экспериментальных данных мы вернемся после анализа вопроса об электропроводности растворов электролитов.

ПРОВОДНИКИ ПЕРВОГО И ВТОРОГО РОДА

Прохождение электрического тока через проводники первого рода не сопровождается переносом вещества в виде ионов. Примером могут служить металлы и полупроводники. Растворы электролитов являются проводниками второго рода. Прохождение через них электрического тока вызывает передвижение вещества в виде ионов и его химические превращения. Ток к проводникам второго рода подводится через проводники первого рода. При прохождении постоянного тока в местах, где изменяется механизм переноса электричества, ионы электролита разряжаются, а нейтральные атомы приобретают заряд. Это электродные процессы. Они подчиняются двум законам, сформулированным М. Фарадеем (1834 г.):

1) количества превращенных при электролизе веществ пропорциональны количеству электричества;

2) количества веществ, претерпевших превращения на электродах при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их химическим эквивалентам.

Количество вещества (в граммах), которое претерпевает превращение при прохождении через раствор одного кулона

электричества, называется электрохимическим эквивалентом. Отношение массы одного грамм-эквивалента к электрохимическому эквиваленту не зависит от природы вещества и называется *числом Фарадея* (F). Точно измеренное число Фарадея

$$F = 96484,56 \pm 0,27 \text{ Кл/моль.}$$

Это число равно заряду, который имеет один моль однозарядных ионов. Умножив его на z (число элементарных зарядов иона), получим количество электричества, которое несет один моль ионов. Разделив F на число Авогадро, получим заряд одного однозарядного иона, равный заряду электрона (или протона):

$$e = \frac{96484,56}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 4,8030 \cdot 10^{-10} \text{ эл. ст. ед. СГС.}$$

§ 1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ

Способность растворов электролитов проводить электрический ток зависит от подвижности ионов. Изучение этого явления позволяет получить информацию о многих важных свойствах раствора (о величинах степени диссоциации и константы диссоциации слабых электролитов, активности и коэффициента активности сильных электролитов) и определить изотонический коэффициент. Различия в подвижностях ионов используются для контроля за протеканием различных процессов.

Количество электричества, переносимое в растворе, является сложной функцией от количества ионов, их заряда и скорости. Скорость в свою очередь зависит от природы иона, вязкости раствора, градиента потенциала и температуры.

Способность вещества проводить ток характеризуется электропроводностью (или обратной ей величиной сопротивления). Электропроводность L рассчитывается по формуле

$$L = \frac{1}{R} = \kappa \frac{s}{l}, \quad (5.3)$$

где s — площадь поперечного сечения проводника, l — его длина, R — сопротивление, κ — удельная электропроводность,

т. е. электропроводность раствора, находящегося между электродами площадью 1 см^2 , которые отстоят друг от друга на 1 см . Размерность электропроводности — Ом^{-1} , размерность удельной электропроводности — $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а в системе СИ — $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См}/\text{м}$ (См — сименс).

По закону Ома $R = \frac{U}{I}$, где U — разность потенциалов, I — сила тока. Отсюда

$$\kappa = \frac{I/s}{U/l} = \frac{i}{X}, \quad (5.4)$$

где i — плотность тока $\text{А}/\text{см}^2$, X — градиент потенциала $\text{В}/\text{см}$.

Таким образом, κ характеризует количество электричества, проходящее за 1 с через 1 см^2 раствора при градиенте потенциала $1 \text{ В}/\text{см}$.

По величинам электропроводности растворы электролитов занимают промежуточное положение между веществами с электронной проводимостью (металлы, уголь) и диэлектриками (кварц, парафин).

Первые измерения электропроводности растворов электролитов были сделаны с использованием источников постоянного тока. Это привело к ошибочным результатам из-за так называемой «поляризации», обусловленной выделением газов на электродах. Был сделан ошибочный вывод о том, что проводники второго рода не подчиняются закону Ома.

В 1868 г. Ф. Кольрауш впервые использовал для измерений переменный ток. При частоте $1 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ направление тока изменяется так быстро, что эффект поляризации элиминируется, если переменный ток симметричен. Можно добиться полной компенсации всех изменений концентрации растворов в электродных пространствах, если поверхность электродов достаточно велика и хорошо адсорбирует выделяющиеся газы. Для этого гладкие платиновые электроды покрывают губчатой платиной, или платиновой чернью.

Для измерения электропроводности обычно используют тщательно очищенную воду, называемую водой для измерения электропроводности. О качестве такой воды можно судить по ее удельному сопротивлению. При $T = 298 \text{ К}$ удельная электропроводность абсолютно чистой воды, рассчитанная тео-

ретически, составляет $5,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($5,5 \cdot 10^{-6} \text{ См/м}$). Она обусловлена присутствием ионов H_3O^+ и OH^- в результате диссоциации молекул воды.

Для получения воды, электропроводность которой лишь на 15% выше этого значения, Кольрауш подвергал ее 42 последовательным перегонкам в серебряной посуде под вакуумом.

В настоящее время воду с такой электропроводностью можно получить пропусканием дистиллированной воды через колонку, содержащую ионообменные смолы (катионит в H^+ -форме и анионит в OH^- -форме), с последующей обработкой активированным углем для удаления органических веществ, вымытых из ионитов.

С такой водой работать неудобно, так как при соприкосновении с воздухом ее электропроводность резко увеличивается. Так называемая «равновесная», т. е. деионизованная, вода, находящаяся в равновесии с воздухом, прежде всего с CO_2 , характеризуется величиной κ , равной $(1 \div 4) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Электропроводность воды сильно увеличивается с ростом температуры.

Для исследования поведения ионов в растворе гораздо удобнее пользоваться не удельной, а эквивалентной электропроводностью (Λ). Она характеризует проводящую способность всех ионов, образующихся из 1 г-экв электролита в растворе данной концентрации, помещенном между двумя параллельными электродами одинаковой формы и площади, расстояние между которыми равно 1 см. Если между этими электродами находится объем раствора $V \text{ см}^3$, то площадь поверхности каждого электрода, соприкасающаяся с раствором, равна $V \text{ см}^2$. Тогда

$$\Lambda = \kappa \cdot V = \frac{\kappa \cdot 1000}{c}, \quad (5.5)$$

где c — концентрация раствора в гэкв/л.

При использовании молярных концентраций (M)

$$\Lambda = \frac{\kappa}{M \cdot z_+ \nu_+} = \frac{\kappa}{M |z_- \nu_-|},$$

где z_i — заряд иона, ν_i — количество ионов в молекуле.

Таким образом, эквивалентную электропроводность легко рассчитать, если известны удельная электропроводность и концентрация раствора. Размерность эквивалентной электропроводности — $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. В системе СИ концентрацию выражают в моль/м³. Поэтому размерность эквивалентной электропроводности будет $\text{м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} = \text{м}^2 \cdot \text{См} \cdot \text{г-экв}^{-1}$.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

В отсутствие взаимодействия между ионами удельная электропроводность должна линейно возрастать с ростом концентрации электролита, а эквивалентная электропроводность не должна зависеть от концентрации. Однако такая ситуация наблюдается только в предельно разбавленных растворах, где силами кулоновского взаимодействия можно пренебречь. Опыт показывает, что начиная с некоторой концентрации, зависящей от природы электролита, линейная зависимость $\kappa = f(c)$ нарушается.

На рис. 5.1 показана зависимость κ от c для различных электролитов. Наибольшей удельной электропроводностью обладают сильные кислоты, затем щелочи, далее идут соли, очень мала электропроводность растворов таких электролитов, как уксусная кислота или аммиак. Характерно прохождение удельной электропроводности через максимум. Такой вид кривых зависимости κ от c можно объяснить следующим образом. В очень разбавленных растворах межионные взаимодействия практически отсутствуют. Для сильных электролитов с увеличением концентрации увеличивается число ионов в единице объема и сначала наблюдается увеличение κ . Однако при дальнейшем увеличении концентрации раствора взаимодействие между ионами приводит к снижению скорости движения ионов, вследствие чего рост электропроводности замедляется. Наконец, взаимодействие между ионами с ростом концентрации начинает увеличиваться настолько сильно, что это приводит к уменьшению удельной электропроводности. В случае слабых электролитов скорость движения ионов почти не зависит от концентрации, однако по мере увеличения концентрации уменьшается степень диссоциации. Поэтому удельная электропро-

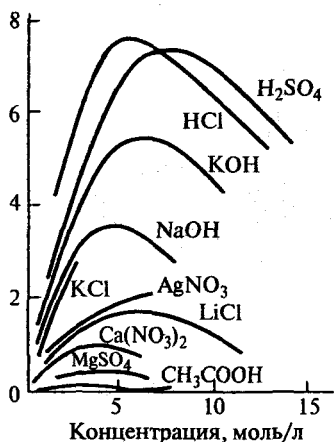


Рис. 5.1. Зависимость $\kappa = f(c)$.
По оси y : уд. электропроводность,
 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot 10^{-1}$

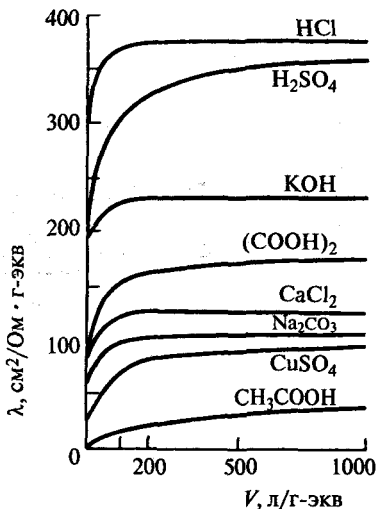


Рис. 5.2. Зависимость эквивалентной
электропроводности от разбавления
($t = 18^\circ\text{C}$)

водность слабых электролитов при одинаковой концентрации значительно меньше, чем в случае сильных электролитов.

Эквивалентная электропроводность как сильных, так и слабых электролитов возрастает с увеличением разбавления (рис. 5.2) и достигает некоторого предельного значения. При этом для сильных электролитов наблюдается сначала резкое увеличение Λ , затем электропроводность изменяется мало. Для слабых наблюдается медленный, но непрерывный рост эквивалентной электропроводности²⁾. Предельное значение эквивалентной электропроводности называется *электропроводностью при бесконечном разбавлении*, т. е. при бесконечно малой концентрации. Она обозначается Λ° .

Формально сильные электролиты отличаются от слабых тем, что в разбавленных растворах они подчиняются эмпирической формуле Кольрауша:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - A\sqrt{c}, \quad (5.6)$$

²⁾ Для слабых электролитов предельного значения Λ экспериментально достичь не удается.

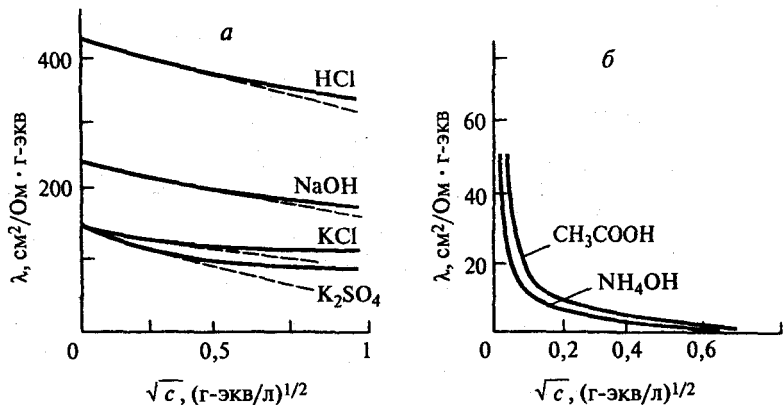


Рис. 5.3. Зависимость $\Lambda = f(\sqrt{c})$: а — сильные электролиты, б — слабые электролиты

в которой Λ и Λ° — эквивалентные электропроводности раствора при концентрации c и при бесконечном разбавлении соответственно, A — константа при данной температуре для данного электролита и растворителя, значение которой тем выше, чем больше заряд ионов, на которые распадается молекула электролита, и чем больше Λ° .

На рис. 5.3 показана эквивалентная электропроводность водных растворов некоторых электролитов в зависимости от квадратного корня из их концентрации.

В соответствии со сказанным в водном растворе HCl , NaOH , LiCl , KCl являются сильными, а CH_3COOH и NH_4OH — слабыми электролитами. Видно также, что, экстраполируя экспериментальную зависимость на нулевую концентрацию (предельное разбавление), для сильных электролитов в соответствии с (5.6) можно определить эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении, или предельную электропроводность Λ° . Для слабых электролитов такая экстраполяция невозможна. Расчет по данным, приведенным далее в табл. 5.3, дает

$$\Lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 390,7, \quad \Lambda^\circ_{\text{NH}_4\text{OH}} = 271,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Использование (5.6) позволило получить значения Λ° для различных сильных электролитов. Анализ этих данных привел Кольрауша к выводу о том, что каждый ион в бесконечно

разбавленном растворе вносит в общую электропроводность вполне определенный вклад, не зависящий от природы других ионов, составляющих раствор электролита. Согласно закону Кольрауша

$$\Lambda^{\circ} = \Lambda_{+}^{\circ} + \Lambda_{-}^{\circ}, \quad (5.7)$$

т. е. эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении равна сумме предельных электропроводностей ионов, называемых предельными подвижностями. В (5.7) Λ_{+}° и Λ_{-}° — предельные подвижности катиона и аниона. Они равны эквивалентным электропроводностям катиона и аниона соответственно при бесконечном разбавлении и выражаются в тех же единицах, что и Λ° .

СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СО СКОРОСТЯМИ ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ

Рассмотрим трубку с поперечным сечением s см², заполненную раствором бинарного одно-однозарядного электролита с концентрацией ионов $c_{+} = c_{-} = c_i$ (моль/см³). Обозначим через v'_{+} и v'_{-} скорости движения катионов и анионов (см/с), l — расстояние между электродами (см), U — разность потенциалов (В).

Под действием электрического поля в течение t с через рассматриваемое сечение по направлению к катоду переместятся все катионы, находящиеся на расстоянии, меньшем или равном $v'_{+}t$, т. е. $v'_{+}t \cdot c_{+}$ моль. Перенесенное ими количество электричества, т. е. сила тока (А), будет равно

$$I_{+} = v'_{+} \cdot s \cdot c_{+} \cdot F. \quad (5.8a)$$

Аналогично для анионов

$$I_{-} = v'_{-} \cdot s \cdot c_{-} \cdot F. \quad (5.8б)$$

Общая сила тока

$$I = I_{+} + I_{-} = c_i \cdot F \cdot s(v'_{+} + v'_{-}). \quad (5.9)$$

С другой стороны, по закону Ома

$$I = \frac{U}{R} = U \cdot L = \frac{U \cdot \kappa \cdot s}{l} = \frac{\Lambda \cdot c \cdot s}{1000} \cdot \frac{U}{l},$$

где c — концентрация электролита (г-экв/л).

Отсюда

$$\Lambda = (v'_+ + v'_-) \cdot \frac{l}{U} \cdot F \cdot \frac{c_i}{c} \cdot 1000 = (v_+ + v_-) \cdot F \cdot \frac{c_i}{c} \cdot 1000, \quad (5.10)$$

где $v_+ = v'_+ \cdot \frac{l}{U} = \frac{v'_+}{X}$ и $v_- = v'_- \cdot \frac{l}{U} = \frac{v'_-}{X}$, равные скоростям при градиенте напряжения 1 В/см, называются *абсолютными подвижностями ионов* (см²/с · В).

Произведения $v_+ \cdot F$ и $v_- \cdot F$ называют *подвижностями ионов* и обозначают через Λ_+ и Λ_- (размерность этих величин — Ом⁻¹ · см² · г-экв⁻¹).

Для не очень концентрированных растворов сильных электролитов $\frac{c_i}{c} \cdot 1000 = 1$, для слабых электролитов $\frac{c_i}{c} \cdot 1000 = \alpha$, поэтому для сильных электролитов

$$\Lambda = \Lambda_+ + \Lambda_-, \quad (5.11)$$

а для слабых

$$\Lambda = (\Lambda_+ + \Lambda_-) \cdot \alpha. \quad (5.12)$$

При бесконечном разбавлении оба уравнения переходят в

$$\Lambda^\circ = \Lambda_+^\circ + \Lambda_-^\circ, \quad (5.7)$$

где Λ_+° и Λ_-° — называются *предельными подвижностями ионов*.

В растворах сильных электролитов Λ_+ и Λ_- зависят от концентрации раствора. При высоких концентрациях они меньше, чем Λ_+° и Λ_-° , из-за межионных взаимодействий. Отношение Λ/Λ° в растворах сильных электролитов является мерой электростатических взаимодействий. Его обозначают буквой « f » и называют *коэффициентом электропроводности*.

В растворах слабых электролитов межионные взаимодействия гораздо слабее. Поэтому, если пренебречь различиями между Λ_- и Λ_-° , а также между Λ_+ и Λ_+° , получим, поделив (5.12) на (5.7):

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^\circ} = \alpha. \quad (5.13)$$

Это соотношение называется *уравнением Аррениуса*, который получил его, считая, что все отличия Λ от Λ° обусловлены только неполной диссоциацией электролита.

Уравнение Аррениуса позволяет определить степень диссоциации слабых электролитов из измерений электропроводности.

Подставляя (5.3) в (5.2), получим

$$K = \frac{c\Lambda^2}{\Lambda^\circ(\Lambda^\circ - \Lambda)}. \quad (5.14)$$

Это уравнение, как и (5.2), называют *законом разведения Оствальда*. Измеряя Λ для растворов слабого электролита различной концентрации, можно определить предельную эквивалентную электропроводность и константу диссоциации. Для этого (5.4) преобразуют в одно из уравнений:

$$c\Lambda = -K\Lambda^\circ + \frac{K(\Lambda^\circ)^2}{\Lambda} \quad (5.15)$$

или

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^\circ} + \frac{1}{K(\Lambda^\circ)^2} \cdot c\Lambda. \quad (5.16)$$

Построив зависимость

$$c\Lambda = f\left(\frac{1}{\Lambda}\right) \quad (5.17a)$$

или

$$\frac{1}{\Lambda} = f(c\Lambda), \quad (5.17b)$$

получают прямые, из наклона которых и из отрезков, отсекаемых ими на оси ординат, рассчитывают K и Λ° .

Однако определение Λ° путем экстраполяции зависимостей (5.17a) или (5.17b) является очень неточным. Поэтому при

расчетах K по (5.14) используют значения Λ° , найденные как суммы предельных подвижностей Λ_+° и Λ_-° катиона и аниона, на которые диссоциирует исследуемый электролит.

Предельные подвижности различных ионов в водных растворах приведены в справочниках. Их рассчитывают из предельных электропроводностей сильных электролитов, определенных по закону Кольрауша, с использованием чисел переноса.

ЧИСЛА ПЕРЕНОСА

Числом переноса данного иона называется доля тока, переносимая им. Для бинарного электролита из соотношений (5.7)—(5.11) получаем

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{\Lambda_+}{\Lambda_+ + \Lambda_-}, \quad (5.18)$$

$$t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{\Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-}, \quad (5.19)$$

где t_+ и t_- — числа переноса катиона и аниона.

Если в растворе присутствуют несколько электролитов, то

$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{\Lambda_i c_i}{\sum \Lambda_i c_i} = \frac{v_i c_i}{\sum v_i c_i} \quad \text{и} \quad \sum t_i = 1.$$

Числа переноса зависят от концентрации раствора. Для бесконечно разбавленного раствора получаем предельные числа переноса, которые для бинарного электролита равны

$$t_+^\circ = \frac{\Lambda_+^\circ}{\Lambda^\circ}; \quad t_-^\circ = \frac{\Lambda_-^\circ}{\Lambda^\circ}.$$

Известен ряд методов определения чисел переноса. Мы остановимся на двух из них.

Метод Гитторфа основан на измерении изменения концентраций ионов в катодном и анодном пространствах электролизера, вызванного прохождением через него постоянного тока. Пусть электролизер заполнен раствором AgNO_3 , а электродами служат две серебряные пластинки. При прохождении одного фарадея электричества на катоде из раствора катодного отделения выделится один моль металлического серебра, а в анодном

отделении один моль Ag^+ перейдет в раствор. В растворе ток переносится ионами в соответствии с их числами переноса. Поэтому t_+ фарадея перенесут ионы Ag^+ , а t_- — ионы NO_3^- .

Таким образом, в изменение концентрации ионов в катодном и анодном отделениях электролизера вносят вклад не только электродные процессы, но и перенос ионов электрическим током (электромиграция). Так, из катодного отделения выделится на электрод 1 моль ионов Ag^+ и t_+ моль Ag^+ будет перенесено электрическим током. Убыль числа ионов Ag^+ в катодном пространстве составит $1 - t_+ = t_-$ моль. Из этого же отделения электрическим током будет перенесено в анодное пространство t_- моль ионов NO_3^- . Общее количество AgNO_3 в катодном пространстве уменьшится на t_- моль. Точно так же можно показать, что количество AgNO_3 в анодном пространстве увеличится на t_- моль.

Во втором методе — методе движущейся границы — определяют скорость движения границы между двумя растворами различной плотности с одним общим ионом под действием постоянного электрического тока.

Граница между растворами отчетливо видна, когда один из них окрашен или отличается от второго показателем преломления.

Пусть нужно определить числа переноса M^+ и A^- в растворе MA . Можно поместить раствор MA в вертикальную трубку между двумя другими растворами ($M'A$ и MA'), которые называются индикаторными. Более плотный раствор должен находиться снизу; менее подвижные ионы (M и A') — позади границы, а более подвижные — впереди.

На рис. 5.4 показана схема определения чисел переноса ионов в растворе KCl с использованием в качестве индикаторных растворов LiCl и CH_3COOK . Если сверху расположен анод, граница между K^+ и Li^+ будет передвигаться вниз со скоростью движения ионов K^+

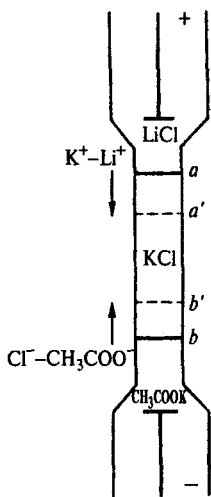


Рис. 5.4. Схема определения чисел переноса методом движущейся границы

в растворе KCl от исходного положения (a) до a' , а граница $\text{Cl}^- - \text{CH}_3\text{COO}^-$ передвинется вверх от b до b' . Скорость ее движения равна скорости движения Cl^- в растворе KCl. Число переноса иона K^+ равно отношению расстояния, пройденного границей $\text{K}^+ - \text{Li}^+$, к сумме расстояний, пройденных обеими границами за одно и то же время при одном и том же градиенте напряжения:

$$t_+ = \frac{aa'}{aa' + bb'}$$

Точно так же

$$t_- = \frac{bb'}{aa' + bb'}$$

Числа переноса можно определить и по скорости движения одной границы, например границы между Li^+ и K^+ , если измерить количество электричества Q , прошедшее через систему. Пусть V — объем раствора между сечениями a и a' , а c — концентрация KCl. Тогда количество электричества, перенесенное катионами K^+ , равно cVF и число переноса K^+ будет $t^+ = cVF/Q$.

Для того чтобы границы не размывались, исследуемые ионы должны двигаться с такой же скоростью, что и индикаторные. Этого можно достичь, несмотря на различие в абсолютных скоростях движения ионов, подбором соответствующих концентраций растворов, что приведет к различной напряженности поля в исследуемом и индикаторном растворах. После достижения стационарного движения концентрация индикаторного раствора позади границы устанавливается автоматически и отвечает соотношению Кольрауша: $\frac{t}{c} = \frac{t_{\text{инд}}}{c_{\text{инд}}}$, где t и c — соответственно число переноса и концентрация иона в исследуемом растворе.

Число переноса характеризует ион в данном электролите. Оно изменяется при переходе к электролиту с другим ионом противоположного знака. Например, предельные числа переноса Cl^- в водных растворах различных электролитов при 298 К имеют следующие величины:

| | HCl | LiCl | NaCl | KCl |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| $t_{\text{Cl}^-}^0$ | 0,170 | 0,664 | 0,604 | 0,510 |

Абсолютные скорости v ($\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) и предельные подвижности Λ° ионов в водных растворах при 25°C

| Катион | $v_+ \cdot 10^4$ | Λ_+° | Анион | $v_- \cdot 10^4$ | Λ_-° |
|------------------------|------------------|-------------------|---------------------------|------------------|-------------------|
| H_3O^+ | 36,2 | 349,82 | OH^- | 20,5 | 198,1 |
| Li^+ | 3,9 | 38,69 | Cl^- | 7,9 | 76,34 |
| Na^+ | 5,2 | 50,11 | NO_3^- | 7,4 | 71,44 |
| K^+ | 7,6 | 73,52 | CH_3COO^- | 4,0 | 40,9 |
| NH_4^+ | 7,6 | 73,55 | $1/2\text{SO}_4^{2-}$ | 8,4 | 79,8 |
| Ag^+ | 6,4 | 61,90 | | | |
| $1/2\text{Mg}^{2+}$ | 5,5 | 53,06 | | | |

Таким образом, определяя Λ° сильных электролитов по Кольраушу и зная числа переноса, можно найти Λ_+° и Λ_-° для различных ионов.

Подвижность — важнейшая характеристика ионов. В водных растворах (табл. 5.3) все ионы, кроме H_3O^+ и OH^- , обладают подвижностью одного порядка ($40\text{--}80 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$). Значит, скорости движения ионов v'_+ и v'_- , равные абсолютным скоростям при градиенте потенциала 1 В/см , также являются величинами одного порядка ($1,5\text{--}2,5 \text{ см/ч}$), только для OH^- $v'_- = 7,2 \text{ см/ч}$, а для H_3O^+ $v'_+ = 13 \text{ см/ч}$.

ПРИЧИНЫ РАЗЛИЧИЙ В ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ

В отсутствие внешнего поля катионы и анионы в растворе движутся беспорядочно. Поэтому в единицу времени через контрольную поверхность в растворе переходит одинаковое количество каждого из ионов в двух противоположных направлениях. Суммарное количество электричества, перенесенное через такую поверхность, равно нулю. Постоянное электрическое поле вызывает движение катионов и анионов в противоположных направлениях. Некоторое время ($10^{-13}\text{--}10^{-14} \text{ с}$) они движутся с ускорением. Это время (время релаксации) настолько мало, что ускоренное движение ионов невозможно детектировать, и экспериментально определенная электропроводность раствора оказывается постоянной величиной, не зависящей от времени. Отсюда следует, что ионы под действием электрического поля

движутся с постоянной скоростью, а это означает, что на ион действует сила трения (F_f). Стационарное состояние наступает, когда электрическая сила (F_e) и сила трения (F_f), действующие на ион, станут одинаковыми:

$$F_e = F_f. \quad (5.20)$$

Если заряд иона ze , где e — заряд протона, то

$$F_e = zeX, \quad (5.21)$$

где X (В/см) — напряженность электрического поля. Сила трения пропорциональна скорости движения иона:

$$F_f = f \cdot v, \quad (5.22)$$

где f — коэффициент пропорциональности. В бесконечно разбавленном растворе F_f — единственная сила, тормозящая движение иона. С ростом концентрации возникают электрофоретические и релаксационные силы торможения (см. с. 234, 235). По Стоксу, для сферических частиц в непрерывной среде

$$f = 6\pi\eta r, \quad (5.23)$$

где η — вязкость среды (г/см · с), а r — радиус частицы. Для стационарного движения катиона, радиус которого r_+ , учитывая (5.20)–(5.23), можно записать

$$v'_+ = \frac{zeX}{6\pi\eta r_+}. \quad (5.24)$$

А так как $v'_+ = v_+X$, то

$$v_+ = \frac{ze}{6\pi\eta r_+}. \quad (5.25)$$

Отсюда

$$\Lambda_+^{\circ} = v_+F = \frac{zeN_{\text{Ae}}}{6\pi\eta r_+} = \frac{ze^2N_{\text{A}}}{6\pi\eta r_+} = \frac{zF^2}{N_{\text{A}} \cdot 6\pi\eta r_+}. \quad (5.26)$$

Соотношение (5.26) не является строгим. Формула Стокса описывает движение сферы в непрерывной среде, а растворитель для не очень больших ионов нельзя считать непрерывной

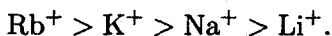
средой, поскольку размеры этих ионов сопоставимы с размерами молекул растворителя. Поэтому выводы, вытекающие из (5.26), носят лишь качественный характер. Вычисленные по (5.26) из измеренных значений Λ_+ радиусы гидратированных ионов, получившие название стоксовских радиусов, оказались для некоторых ионов меньше кристаллографических.

Опыт показывает, что в соответствии с (5.26) подвижность иона уменьшается с ростом вязкости растворителя. Этим можно объяснить и рост электропроводности растворов электролитов с повышением температуры.

Понятно также, почему в расплавленных солях ионы щелочных металлов располагаются по величине подвижности в ряд:



а в водных растворах —

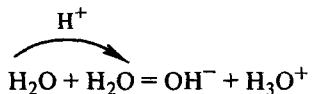


Плотность заряда этих ионов тем больше, чем меньше их радиус. Чем выше плотность заряда, тем больше дипольных молекул воды притягивает ион, тем сильнее он гидратирован. По величине стоксовских радиусов ионов щелочные металлы располагаются поэтому в ряд, обратный ряду кристаллографических радиусов.

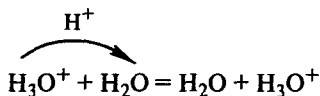
Эстафетная проводимость в растворах, содержащих ионы гидроксония и гидроксила

Аномально высокую подвижность ионов водорода раньше объясняли тем, что их радиус очень мал. Затем было установлено, что в растворе негидратированные протоны из-за высокой плотности заряда существовать не могут. Ионы гидроксония H_3O^+ , как и гидроксильные ионы, гидратированы, и их эффективные радиусы сопоставимы с этими величинами для других ионов. Кроме того, аномально высокой подвижностью ионы H_3O^+ и OH^- обладают только в водных растворах или в растворителях, содержащих гидроксильные группы. В остальных неводных растворителях подвижность этих ионов имеет тот же

порядок, что и для других однозарядных ионов. В настоящее время считают, что диссоциация H_2O протекает по схеме

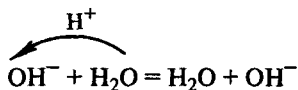


т. е. процесс сводится к передаче протона от одной молекулы к другой. Образовавшиеся ионы гидроксония непрерывно обмениваются протонами с окружающими молекулами воды:



Для того чтобы перескок протона стал возможным, ион гидроксония должен подойти к молекуле воды на достаточно близкое расстояние. Вновь получившийся ион гидроксония передает свой протон следующей молекуле воды и т. д.

Точно так же можно представить перемещение в растворе иона OH^- :



Согласно обеим схемам перенос электричества осуществляется за счет перескока протона от одной частицы к другой. Такой механизм получил название *эстафетной проводимости*. Поскольку протон в молекуле воды связан сильнее, чем в H_3O^+ , подвижность ионов гидроксония выше, чем подвижность гидроксильных ионов.

ВЛИЯНИЕ МЕЖИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Понижение эквивалентной электропроводности слабых электролитов с увеличением концентрации раствора обусловлено главным образом уменьшением степени диссоциации электролита. Сильные электролиты в растворах диссоциированы полностью при всех концентрациях. Для них уменьшение Λ с концентрацией выражено слабее и объясняется межйонным взаимодействием.

Согласно теории Дебая—Гюккеля, которую мы потом рассмотрим подробнее, каждый ион в растворе можно считать окруженным «атмосферой», в которой преобладают ионы противоположного знака. Как же возникает эта атмосфера? Поскольку расстояния между ионами невелики, между ними действуют кулоновские силы притяжения (в случае противоположно заряженных ионов) и отталкивания (для одноименно заряженных ионов).

Вследствие этого концентрация положительных ионов вблизи отрицательных несколько выше, чем вблизи положительных, а концентрация отрицательных ионов несколько ниже. Появляется определенная упорядоченность в расположении ионов (в тех пределах, в которых не мешает тепловое движение). Вокруг каждого иона существует ионная атмосфера, состоящая главным образом из ионов противоположного знака. При этом каждый из ионов, составляющих ионную атмосферу, в свою очередь является центром ионной атмосферы, которая окружает его.

Молекулы растворителя располагаются в пространстве между ионами. Как следует из закона Кулона, эффекты взаимодействия больше для ионов с большими зарядами и в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью.

Релаксационное торможение иона

Ионная атмосфера обладает сферической симметрией до тех пор, пока отсутствует внешнее электрическое поле или другая сила, стремящаяся вызвать движение иона относительно растворителя (например, гравитационное поле в ультрацентрифуге). Но как только ион начинает двигаться под действием электрического поля, симметрия ионной атмосферы нарушается. Если бы можно было проследить за движением центрального иона, то можно было бы увидеть, что этот ион в результате своего перемещения оказывается в области, где около него ионная атмосфера еще не успела сформироваться. Зато в том месте, откуда ушел центральный ион, его ионная атмосфера не успела разрушиться полностью.

Время, за которое ионная атмосфера образуется на новом месте и исчезает на старом, можно охарактеризовать величиной, получившей название *времени релаксации ионной атмосферы*.

Существование конечного времени релаксации означает, что ионная атмосфера, окружающая движущийся ион, несимметрична и плотность заряда позади иона больше, чем перед ним. Таким образом, позади движущегося под действием поля иона имеется избыточный заряд противоположного знака. В результате центральный ион испытывает эффект торможения, который получил название релаксационного эффекта.

Электрофоретическое торможение

Наряду с указанными причинами движение иона тормозится еще и вследствие того, что входящие в ионную атмосферу ионы противоположного знака заряда движутся в противоположном направлении и при этом передают часть своей кинетической энергии молекулам растворителя. Центральный ион оказывается в локальном встречном потоке растворителя, т. е. он находится под действием дополнительной тормозящей силы, эквивалентной увеличению вязкости среды. Этот эффект торможения, имеющий гидродинамическую природу, называется *электрофоретическим эффектом*.

Плотность ионной атмосферы увеличивается с ростом концентрации электролита, поэтому оба эффекта торможения увеличиваются с ростом концентрации. Теория электрофоретического и релаксационного эффектов была разработана Л. Онзагером (1927 г.)³⁾. Она количественно связывает эквивалентную электропроводность с концентрацией и позволяет вычислить как электрофоретический, так и релаксационный эффекты. Для водных растворов 1—1-зарядных электролитов уравнение Онзагера имеет вид

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - (a + b)\sqrt{c},$$

где

$$a = \frac{8,2 \cdot 10^5 \Lambda^{\circ}}{(\epsilon T)^{3/2}}; \quad b = \frac{82,4}{(\epsilon T)^{1/2} \eta},$$

ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя; η — его вязкость; T — температура; c — концентрация. Первое слагаемое

³⁾ Электрофоретический эффект впервые был рассмотрен П. Дебаем и Е. Гюккелем в 1923 г. Л. Онзагер в 1927 г. сделал более простой теоретический анализ его. Тогда же он проанализировал релаксационный эффект и вывел уравнение, получившее его имя. Саму теорию часто называют теорией Дебая—Гюккеля—Онзагера.

(а) является коэффициентом пропорциональности перед \sqrt{c} для релаксационного торможения, второе (b) учитывает электрофоретическое торможение. Анализ этого уравнения показывает, что в водных растворах при 298 К электрофоретическое торможение составляет $\sim 2/3$ от общего эффекта понижения электропроводности.

Теоретическое уравнение Онзагера согласуется с опытными данными по зависимости электропроводности от концентрации для разбавленных растворов (до 0,001 моль/л).

Доказательством правильности представлений о существовании ионной атмосферы являются эффекты Вина и Дебая—Фалькенгагена.

Эффект Дебая—Фалькенгагена (дисперсия электропроводности при высоких частотах)

Если к раствору электролита приложить поле высокой частоты, то электропроводность будет выше, чем низкочастотная электропроводность или электропроводность на постоянном токе. П. Дебай и Г. Фалькенгаген объясняли это явление следующим образом. Если частота переменного тока такова, что период колебания центрального иона меньше времени релаксации, ионная атмосфера не успевает разрушиться и ее симметрия сохраняется. Следовательно, увеличение частоты переменного тока должно уменьшать эффект торможения, вызываемый асимметрией ионной атмосферы. Центральный ион совершает колебания внутри своей ионной атмосферы, поэтому электрофоретический эффект при этом сохраняется. Частота, при которой следует ожидать исчезновения релаксационного эффекта, равна $1/\tau$, где τ — время релаксации. Дебай и Фалькенгаген показали, что для бинарных электролитов время релаксации ионной атмосферы

$$\tau = \frac{71,3 \cdot 10^{-10}}{cz\Lambda},$$

где c — концентрация раствора, моль/л. Чем меньше концентрация, тем больше время релаксации и тем при меньшей частоте будет снижаться релаксационное торможение иона. Для большинства электролитов $\Lambda \approx 100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. Для

0,1 М раствора 1—1-зарядных электролитов эффект Дебая—Фалькенгагена проявляется при частоте $\sim 10^9 \text{ с}^{-1}$.

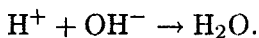
Электропроводность при высоких градиентах потенциала (эффект Вина)

Если на ионы электролита действует электрическое поле напряженностью порядка 200 000 В/см, они начинают двигаться со скоростью порядка 1 м/с. В таких условиях ионная атмосфера отстает от центрального иона и не успевает возникнуть на новом месте. Движущийся ион фактически свободен от ионной атмосферы. Поэтому при достаточно высоких градиентах потенциала исчезают оба эффекта торможения — релаксационный и электрофоретический. Эффект Вина проявляется сильнее в тех случаях, когда имеется сильное межионное взаимодействие. Значит, чем выше заряды ионов и чем больше их концентрация, тем сильнее будет проявляться эффект Вина. При увеличении напряженности электрического поля $\Lambda \rightarrow \Lambda^\circ$, так как в уравнении Онзагера релаксационный член a и электрофоретический член b исчезают при $X \rightarrow \infty$.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

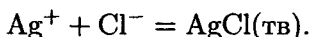
Измерение электропроводности можно использовать для определения концентрации электролита. Особенно удобно применять его в случае разбавленных растворов, а также когда электролит является микрокомпонентом в присутствии большого количества неэлектролитов, в частности в неводных средах. Определения можно проводить и в окрашенных, мутных и совсем непрозрачных растворах.

Титрование, в котором для контроля за ходом процесса и установления точки эквивалентности используют измерения электропроводности раствора, называют *кондуктометрическим титрованием*. Если между электролитами протекает химическая реакция, на кривой кондуктометрического титрования обычно появляется излом, указывающий на завершение реакции. Пусть к раствору сильной кислоты (HCl) добавляют сильное основание (NaOH):



На каждый эквивалент добавленной щелочи исчезает один эквивалент ионов водорода. Таким образом, высокоподвижный ион H^+ заменяется на ион Na^+ , подвижность которого примерно в 7 раз ниже. Это приводит к уменьшению электропроводности раствора (рис. 5.5). Уменьшение продолжается до точки эквивалентности (т. э.), в которой раствор содержит только соль ($NaCl$). При дальнейшем добавлении $NaOH$ электропроводность возрастает за счет роста концентрации ионов Na^+ и OH^- . Точку эквивалентности можно найти как точку излома на кривой кондуктометрического титрования, т. е. как пересечение нисходящей и восходящей линий на зависимости $\kappa = f(V)$, где κ — удельная электропроводность, V — объем титранта.

Пусть теперь раствор $AgNO_3$ титруют раствором $NaCl$:



В этом случае ион Na^+ замещает ион Ag^+ в растворе. Эта замена лишь немного уменьшает электропроводность раствора, поэтому сначала график зависимости $\kappa = f(V)$ идет почти параллельно оси объемов. После достижения точки эквивалентности электропроводность резко возрастает вследствие добавления свободных ионов Na^+ и Cl^- . Последний до достижения точки эквивалентности прочно связывался с образованием $AgCl$. В обоих случаях точка эквивалентности легко определяется.

При титровании слабой кислоты (CH_3COOH) сильным основанием ($NaOH$) электропроводность сначала слабо уменьшается, поскольку исчезает то небольшое количество ионов водорода, которое образовалось при диссоциации слабой кислоты. Дальнейшее добавление $NaOH$ приводит к образованию ацетата натрия, и кривая выглядит так, как если бы в раствор добавляли CH_3COONa . В точке эквивалентности электропроводность резко возрастает за счет появления в растворе свободных ионов OH^- , обладающих аномально высокой подвижностью. Кривая кондуктометрического титрования уксусной кислоты раствором $NaOH$ приведена на рис. 5.6.

Кривую кондуктометрического титрования можно построить теоретически, рассчитав электропроводность в каждой точке титрования. Например, при титровании HCl раствором $NaOH$

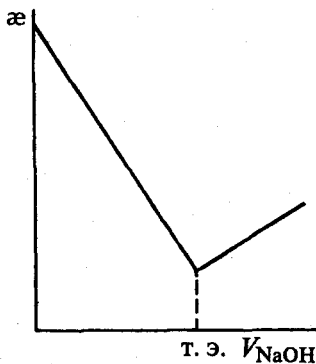


Рис. 5.5. Кондуктометрическое титрование сильной кислоты сильным основанием

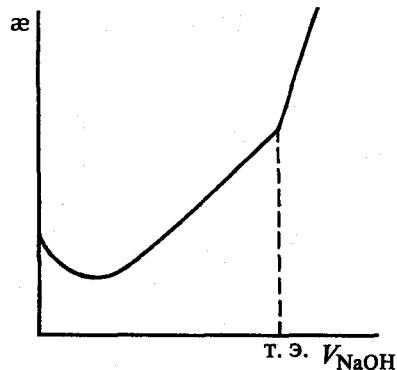


Рис. 5.6. Кондуктометрическое титрование уксусной кислоты раствором NaOH

удельную электропроводность раствора можно рассчитать, пренебрегая отличием эквивалентных электропроводностей ионов при данной концентрации от предельных электропроводностей (Λ_i°), которые приводятся в таблицах.

$$\kappa = 10^3 (c_{\text{H}^+} \Lambda_{\text{H}^+}^\circ + c_{\text{Cl}^-} \Lambda_{\text{Cl}^-}^\circ + c_{\text{Na}^+} \Lambda_{\text{Na}^+}^\circ + c_{\text{OH}^-} \Lambda_{\text{OH}^-}^\circ).$$

Из этого уравнения видно, что из зависимости $\kappa = f(c)$, где c — концентрация в титруемом растворе того иона титранта, который не участвует в реакции, можно получить информацию о поведении ионов титранта в растворе, поскольку наклон кривой в этих координатах $\text{tg } \alpha = 10^{-3} \sum_i \Lambda_i^\circ$, где Λ_i° — предельные подвижности либо ионов титранта (после точки эквивалентности), либо иона титранта и заменяемого им иона титруемого электролита.

На следующих рисунках (рис. 5.7–5.9) приведены различные кривые титрования и объяснены наклоны отдельных участков этих кривых.

Анализ кривых кондуктометрического титрования растворов биополимеров дает полезную информацию о связывании ионов титранта. Для этого сравнивают экспериментально определенные наклоны кривых в координатах $\kappa = f(c)$ с теоретическими

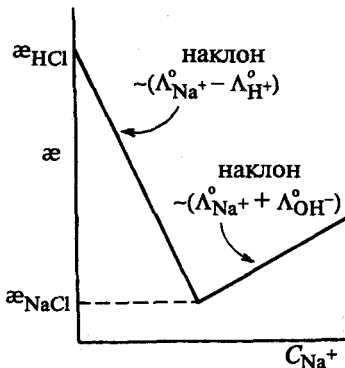


Рис. 5.7. Титрование HCl раствором NaOH

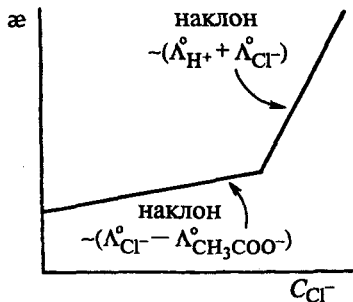


Рис. 5.8. Титрование CH_3COONa раствором HCl

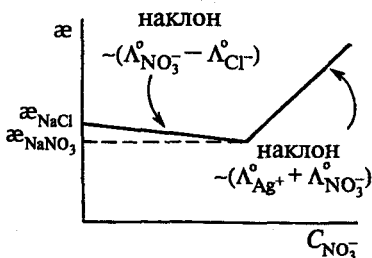


Рис. 5.9. Титрование NaCl раствором $AgNO_3$

наклонами, рассчитанными для случая отсутствия взаимодействия титранта с биополимером.

ДРУГИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Контроль за ходом процессов и качеством веществ. Во многих случаях для характеристики уровня содержания электропроводящих примесей используют удельную электропроводность или так называемое остаточное сопротивление (равное $1/\kappa$). Например, высокочистая вода для микроэлектронной (и в ряде случаев фармацевтической) промышленности должна иметь электропроводность не более $6 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C . Электропроводность воды, используемой в качестве теплоносителя и замедлителя в ядерных реакторах, не должна превышать $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Жидкокристаллические вещества,

используемые в электрооптических приборах, должны обладать чрезвычайно высоким остаточным электросопротивлением — порядка 10^{11} Ом · см и выше.

По величине электропроводности оценивают общее содержание электролита, например устанавливают степень засоленности почв.

С другой стороны, поскольку электропроводность полиэлектролитов зависит от степени гидратации ионогенных групп, появляется возможность по электропроводности определить содержание воды в веществах (это применяется в специальных приборах — электровлагомерах).

Определение растворимости труднорастворимых солей. Определение основано на использовании уравнения (5.5), связывающего удельную и эквивалентную электропроводности:

$$c = \frac{\kappa \cdot 1000}{\Lambda}. \quad (5.5a)$$

Вследствие малой растворимости исследуемой соли ее можно считать полностью диссоциированной и эквивалентную электропроводность раствора принять равной Λ° . Значения Λ° находятся по табличным величинам подвижностей катиона и аниона.

§ 2. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АКТИВНОСТЕЙ К РАСТВОРАМ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При термодинамическом описании свойств растворов электролитов широко используется метод активностей, введенный Г. Льюисом (1908 г.). Идея заключается в следующем. Электростатическое взаимодействие между ионами приводит к связыванию ионов (например, замедляет их движение) и к изменению свойств раствора в направлении, аналогичном уменьшению степени диссоциации слабых электролитов. Создается впечатление, что ионов меньше, чем их есть на самом деле. По мере увеличения концентрации электролита эти эффекты усиливаются. Поэтому вместо концентрации вводится активность, т. е. кажущаяся, или эффективная, концентрация. Подстановка активности вместо концентрации в термодина-

Коэффициенты активности некоторых электролитов в водном растворе (25°C)

| Концентрация раствора (m) | Коэффициенты активности | | | |
|-------------------------------|-------------------------|-------|-------|--------------------------------|
| | HCl | NaOH | NaCl | H ₂ SO ₄ |
| 1,0 | 0,811 | 0,656 | 0,667 | 0,131 |
| 0,1 | 0,798 | 0,778 | 0,759 | 0,266 |
| 0,01 | 0,906 | 0,903 | 0,899 | 0,545 |
| 0,005 | 0,930 | 0,928 | 0,929 | 0,643 |
| ... | ... | ... | ... | ... |
| 0 | 1 | 1 | 1 | 1 |

мические уравнения, действительные для идеальных систем, делает их применимыми к рассматриваемым растворам.

Связь активности с концентрацией дается выражением

$$a = \gamma m,$$

где γ — коэффициент активности. Величина его зависит от концентрации (табл. 5.4).

Коэффициент активности можно рассматривать как меру различия поведения электролита в данном растворе и в растворе, который принимается за идеальный. В сильно разбавленных растворах, когда межмолекулярное взаимодействие становится весьма малым, активность раствора приближается к его концентрации, а величина коэффициента активности — к единице, т. е. по мере разбавления раствора при $m \rightarrow 0$ $a \rightarrow m$ и $\gamma \rightarrow 1$.

Наблюдаемые изменения коэффициента активности с повышением концентрации отражают суммарное влияние на свойства раствора эффектов взаимного притяжения ионов, их гидратации, образования агрегатов ионов, неполной диссоциации (если она имеет место) и т. д.

Поскольку концентрацию растворенного электролита выражают различными способами, надо подробнее остановиться на выборе стандартного состояния.

Естественно, что химический потенциал компонента в растворе данного состава при фиксированных p и T не зависит от способа выражения концентрации компонента.

Для решения практических задач интерес представляет зависимость химического потенциала от состава раствора. Поэтому обычно используют разницу между химическим потенциалом компонента в данном растворе и значением его в выбранном стандартом состоянии $\mu - \mu^\circ$. Выбор стандартного состояния произволен.

Мы видели уже, что для растворов неэлектролитов в качестве стандартного состояния выбирают либо чистый компонент, либо гипотетическое состояние, в котором компонент, будучи чистым веществом, ведет себя так же, как в бесконечно разбавленном растворе во втором компоненте.

Первый из этих способов применяют и для растворителя в растворе электролитов. Однако для электролитов такой способ неудобен, так как в чистом состоянии растворенное вещество очень сильно отличается от раствора. Кроме того, концентрацию раствора обычно выражают не через молярные доли.

В качестве стандартного состояния для электролита выбирают состояние гипотетического раствора единичной концентрации в определенной шкале при температуре и давлении, равных температуре и давлению исходного раствора.

Химический потенциал стандартного состояния определяется используемой шкалой концентраций.

Для растворенного электролита можно записать

$$\begin{aligned}\mu &= \mu^\ominus(m) + RT \ln a(m) = \mu^\ominus(c) + RT \ln a(c) = \\ &= \mu^\ominus(N) + RT \ln a(N).\end{aligned}\quad (5.27)$$

Здесь записанные в скобках m , c , N подчеркивают зависимости соответствующих величин от способа выражения концентрации (моляльность, молярность, молярная доля).

Активности $a(m)$ и $a(c)$ имеют размерность моляльности и молярности соответственно. Поэтому химические потенциалы $\mu^\ominus(m)$ и $\mu^\ominus(c)$ содержат слагаемые $RT \ln (1 \text{ моль/кг})$ и $RT \ln (1 \text{ моль/л})$, или, что то же самое, под логарифмами в (5.27) должны быть записаны отношения активности к единичной концентрации в соответствующей концентрационной шкале.

Из соотношения (5.27) видно, что μ^\ominus должны иметь разную величину для разных концентрационных шкал.

Далее активности записываются как произведения концентрации на коэффициент активности:

$$a(m) = \gamma_m \cdot m; \quad a(c) = \gamma_c \cdot c; \quad a(N) = \gamma_N \cdot N, \quad (5.28)$$

где γ_m , γ_c и γ_N называются моляльным, молярным и рациональным коэффициентами активности соответственно.

Учитывая, что по мере уменьшения концентрации раствора $\gamma \rightarrow 1$, можно пояснить физический смысл стандартных состояний как гипотетических состояний с единичной концентрацией в выбранной шкале, в которых $\gamma = 1$, т. е. электролит ведет себя так же, как в бесконечно разбавленном растворе.

В частности, такие характеристики электролита, как парциальные молярные энтальпии, теплоемкости и объемы, имеют такую же величину, как в бесконечно разбавленном растворе.

Переход от одной концентрационной шкалы к другой осуществляется следующим образом (рассмотрим на примере γ_m и γ_c).

На основании соотношения (5.28) запишем

$$\mu^\ominus(c) + RT \ln c + RT \ln \gamma_c = \mu^\ominus(m) + RT \ln m + RT \ln \gamma_m. \quad (5.29)$$

Для бесконечно разбавленного раствора

$$\gamma_m \rightarrow 1, \quad \gamma_c \rightarrow 1 \quad \text{и} \quad \mu^\ominus(m) = \mu^\ominus(c) + RT \ln \frac{c}{m} = \mu^\ominus(c) + RT \ln d_0, \quad (5.30)$$

где d_0 — плотность растворителя⁴⁾.

Подставив (5.30) и (5.29), получим

$$\frac{\gamma_m}{\gamma_c} = \frac{c}{m d_0}. \quad (5.31)$$

Коэффициенты активности, а следовательно, и сами активности определяют экспериментально по измерениям различных свойств раствора: давления пара растворителя, $T_{\text{кип}}$, $T_{\text{зам}}$,

⁴⁾ То, что для бесконечно разбавленного раствора $(c/m) = d_0$, следует из переходного соотношения от моляльности к молярности: $m = \frac{1000 c}{1000d - cM}$, где d — плотность раствора, M — молекулярная масса растворенного вещества.

Коэффициенты активности водных растворов KCl (25°C)

| Концентрация раствора (m) | Метод определения | | |
|-------------------------------|-------------------------|--------------------|-------|
| | $\Delta T_{\text{зам}}$ | электропроводность | ЭДС |
| 0,1 | 0,779 | 0,772 | 0,764 |
| 0,05 | 0,821 | 0,817 | 0,815 |
| 0,01 | 0,903 | 0,902 | 0,899 |
| 0,005 | 0,940 | 0,913 | 0,926 |
| ... | ... | ... | ... |
| 0 | 1 | 1 | 1 |

осмотического давления или из измерения электродвижущей силы гальванического элемента. В табл. 5.5 приведены коэффициенты активности растворов KCl, определенные различными методами.

Указанными методами определяют a — активность всего электролита, или мольную активность. Соответственно рассчитывают γ — коэффициент активности электролита.

Рассмотрим связь этих величин с соответствующими величинами для ионов.

Для сильного электролита химический потенциал должен равняться сумме химических потенциалов ионов.

Если электролит бинарный и при диссоциации дает однозарядный катион и однозарядный анион (1—1-электролит)



то $\mu_{MA} = \mu_{M^+} + \mu_{A^-}$, или

$$\mu_{MA}^{\circ} + RT \ln a_{MA} = \mu_{M^+}^{\circ} + RT \ln a_{M^+} + \mu_{A^-}^{\circ} + RT \ln a_{A^-}. \quad (5)$$

Так как $\mu_{MA}^{\circ} = \mu_{M^+}^{\circ} + \mu_{A^-}^{\circ}$, то

$$a_{MA} = a_{M^+} \cdot a_{A^-}. \quad (5.32)$$

Методов определения активности катиона a_+ и аниона a_- нет. Поэтому вводят понятие о *средней ионной активности*

⁵⁾ В монографиях и учебниках по электрохимии стандартное состояние растворенного электролита обозначается верхним индексом $^{\circ}$. Поэтому далее в этой главе будут использованы такие же обозначения.

сти a_{\pm} . Для 1—1-электролита она связана с активностями ионов формулой

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-}. \quad (5.33)$$

В общем случае для электролита, при диссоциации которого из одной молекулы образуется ν_+ катионов и ν_- анионов,

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}}, \quad (5.34)$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Активность электролита связана со средней ионной активностью соотношением

$$a = (a_{\pm})^{\nu}. \quad (5.35)$$

Соответственно получаются уравнения для *среднего ионного коэффициента активности*. Для 1—1-электролитов

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-},$$

а в общем случае

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}}. \quad (5.36)$$

Аналогично определяют *среднюю ионную моляльность*:

$$m_{\pm} = \sqrt[\nu]{m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}} = \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-} \cdot m}. \quad (5.37)$$

В результате экспериментальных исследований оказалось, что коэффициенты активности ионов в данном растворе зависят от зарядов и концентраций всех ионов в этом растворе. Для количественной характеристики влияния этих факторов Дж. Льюис (1921 г.) предложил использовать ионную силу I :

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2.$$

Ионной силой называется полусумма произведений концентрации каждого иона на квадрат его заряда⁶⁾. Для 1—1-электролитов (при отсутствии других ионов) $I = m$. Для других случаев

⁶⁾ В концентрированных и неводных растворах различают ионные силы I_m , I_c , I_N , соответствующие разным концентрационным шкалам.

ионная сила не совпадает с моляльностью. Например, если в 1000 г воды растворены 0,01 моль K_2SO_4 и 0,1 моль $MgCl_2$, то

$$I = 1/2(0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 1^2) = 0,33.$$

Опытным путем был установлен закон ионной силы (Льюис и Рендал), согласно которому коэффициент активности электролита, а следовательно, и коэффициенты активности его ионов зависят от ионной силы, но не зависят от вида остальных ионов в данном растворе (т. е. коэффициенты активности электролита или его ионов одинаковы в растворах равной ионной силы независимо от того, какие еще ионы есть в растворе).

Закон ионной силы хорошо выполняется в разбавленных растворах до $I \approx 0,05$.

§ 3. ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В растворах электролитов наряду с силами Ван-дер-Ваальса, силами ион-дипольного взаимодействия и другими короткодействующими силами (т. е. силами, действующими на близких расстояниях) проявляются еще дальнедействующие силы притяжения и отталкивания между заряженными частицами.

В выражении для химического потенциала иона

$$\mu_i(N) = \mu_i^o(N) + RT \ln N_i + RT \ln \gamma_{N,i} \quad (5.38)$$

первые два слагаемых дают парциальную энергию Гиббса одного моля идеального раствора ионов i , а третье слагаемое характеризует избыточную энергию Гиббса по сравнению с энергией Гиббса в растворе, который принимается за идеальный. Расчет этой избыточной энергии является основной задачей теории растворов электролитов.

В общем случае задача весьма сложна. Поэтому используют определенные упрощающие модельные представления.

Основой современных теорий растворов электролитов является теория П. Дебая и Э. Гюккеля (1923 г.). Авторы исходили из того, что электролиты в растворе полностью диссоциированы, растворитель представляет собой непрерывную

среду с диэлектрической проницаемостью ϵ и все отклонения активности от концентрации обусловлены только кулоновскими взаимодействиями между ионами. Они ввели представление об ионной атмосфере. Причем вследствие теплового движения ионов и связанного с ним некоторого «размазывания» зарядов они рассматривали ионную атмосферу как систему с непрерывно уменьшающейся по мере удаления от центрального иона плотностью заряда.

Это дало возможность использовать для нахождения полного⁷⁾ потенциала φ_m в точке ионной атмосферы, находящейся на расстоянии r от центрального иона, уравнение Пуассона

$$\Delta\varphi_m = -\frac{4\pi}{\epsilon}\rho, \quad (5.39)$$

где Δ — оператор Лапласа ($\Delta\varphi_m = \frac{\partial^2\varphi_m}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi_m}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi_m}{\partial z^2}$); ρ — объемная плотность электрического заряда, равная $\sum_i n_i z_i e$; n_i — локальная концентрация ионов вида i ; $z_i e$ — заряд одного иона.

Чтобы проинтегрировать уравнение (5.39), надо выразить плотность заряда через потенциал φ_m . Для этого Дебай и Гюккель приняли, что локальные концентрации n_i связаны со средними \bar{n}_i уравнением Больцмана

$$n_i = \bar{n}_i \exp\left(-\frac{z_i e \varphi_m}{k_B T}\right). \quad (5.40)$$

Далее экспоненту разлагали в ряд и для $z_i e \varphi_m \ll k_B T$ ограничивались двумя первыми членами (что справедливо для разбавленных растворов).

В результате для объемной плотности заряда было получено выражение

$$\rho = -\frac{e^2 \varphi_m}{k_B T} \sum_i \bar{n}_i z_i^2,$$

подстановка которого в (5.39) приводит к уравнению Пуассона—Больцмана:

$$\Delta\varphi_m = \kappa^2 \varphi_m, \quad (5.41)$$

⁷⁾ Термин «полный» означает здесь, что потенциал определяется как центральным ионом, так и ионной атмосферой.

где

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon k_B T} \sum_i \bar{n}_i z_i^2. \quad (5.42)$$

Уравнение (5.41) после перехода к сферическим координатам и учета сферической симметрии ионной атмосферы можно решить при дополнительных условиях:

$$\begin{aligned} \varphi_m &= 0 \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty, \\ \varphi_m &= \frac{ez}{\epsilon r} \quad \text{при} \quad r \rightarrow 0, \quad \text{когда} \quad \kappa \rightarrow 0. \end{aligned}$$

Решение имеет вид

$$\varphi_m = \frac{z_i e}{\epsilon r} e^{-\kappa r}. \quad (5.43)$$

Сравнение (5.43) с выражением для потенциала изолированного центрального иона

$$\varphi_i = \frac{z_i e}{\epsilon r} \quad (5.44)$$

показывает, что наличие ионной атмосферы понижает потенциал вблизи центрального иона.

Эффективность такого экранирования потенциала тем выше, чем больше величина κ . При 298 К в водных растворах

$$\kappa = 0,33\sqrt{I} \text{ (}\text{\AA}^{-1}\text{)}. \quad (5.45)$$

Явление экранирования сильно влияет на свойства биополимеров. Так, стабилизацию вторичной структуры ДНК с ростом ионной силы можно объяснить увеличением степени экранирования заряженных фосфатных групп ее комплементарных цепей ионными атмосферами.

Далее на основании принципа аддитивности электрических полей находили потенциал φ_a , создаваемый только ионной атмосферой. Для этого из потенциала φ_m вычитали потенциал φ_i , создаваемый изолированным центральным ионом в той же точке (в отсутствие ионной атмосферы). Предел этого выражения при $r \rightarrow 0$ дает величину потенциала, создаваемого ионной атмосферой в месте расположения центрального иона:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \varphi_a = -\frac{z_i e \kappa}{\epsilon}. \quad (5.46)$$

Сравнивая (5.46) с (5.44), можно сделать заключение, что влияние суммарного поля ионной атмосферы таково, как если бы весь ее заряд ($-z_i e$) был распределен по сферической поверхности радиуса $1/\kappa$. Поэтому $1/\kappa$ можно рассматривать как *эффективный радиус ионной атмосферы*. Из (5.42) видно, что эта величина уменьшается с увеличением заряда ионов и их концентрации. В результате взаимодействия с ионной атмосферой электростатическая энергия центрального иона уменьшается на величину, равную произведению его заряда $z_i e$ на потенциал φ_a , создаваемый в месте его расположения. Если применить такое рассуждение к каждому иону раствора, то каждый ион будет учтен дважды — один раз как центральный и один раз — как элемент ионной атмосферы.

Следовательно, изменение электростатической энергии иона в результате взаимодействия с остальными ионами в расчете на 1 г-ион равно

$$\Delta G_{i,эл} = -\frac{z_i^2 e^2 \kappa N_A}{2\varepsilon}. \quad (5.47)$$

Эта величина и равна третьему слагаемому в формуле (5.38). Аналогично проводится расчет для ионов противоположного знака.

Далее, используя соотношение (5.36), можно найти выражение для среднего ионного коэффициента активности электролита:

$$\ln \gamma_{\pm}(N) = -\frac{1,8246 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} z_+ \cdot z_- \sqrt{I} = -Az_+ \cdot z_- \sqrt{I}. \quad (5.48)$$

Выражение (5.48) называется предельным законом Дебая—Гюккеля. При его выводе пренебрегали собственными размерами ионов. Для водных растворов 1—1-электролитов при 298 К из (5.48) следует

$$\ln \gamma_{\pm} = -0,509\sqrt{c}. \quad (5.49)$$

Таким образом, по теории Дебая—Гюккеля в разбавленных растворах коэффициенты активности зависят от зарядов ионов, ионной силы, диэлектрической проницаемости и температуры. Кроме того, все однозарядные ионы (как положительные, так и

отрицательные) в одном и том же растворе должны иметь одинаковый коэффициент активности независимо от их природы.

Рассчитанные по (5.48) или (5.49) величины коэффициентов активности можно сопоставить с экспериментально определенными величинами. В разбавленных растворах (при $I \leq 0,01$) различиями в коэффициентах активности в разных концентрационных шкалах можно пренебречь.

Экспериментальные данные для водных растворов 1—1-электролитов при концентрациях $c \leq 0,01$ М хорошо описываются эмпирической формулой Брэнстеда

$$\ln \gamma_{\pm}(m) = -0,5\sqrt{c},$$

что соответствует уравнению (5.49). Уравнение (5.48) согласуется с законом ионной силы и правильно передает зависимость коэффициентов активности в разбавленных растворах от валентного типа электролита и температуры.

Вместе с тем с повышением концентрации раствора наблюдаются все увеличивающиеся отклонения экспериментальных величин от предельного закона. Это связано с тем, что упрощающие предположения, использованные в простейшей модели, перестают соответствовать реальной ситуации. Так, при увеличении концентрации начинают влиять размеры ионов. Учет этого влияния сделан во втором приближении теории Дебая и Гюккеля, в котором получено выражение

$$\ln \gamma_{\pm}(N) = -\frac{Az_+ \cdot z_- \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}, \quad (5.50)$$

где $B = \frac{5,03 \cdot 10^{11}}{(\epsilon T)^{1/2}} \text{ м}^{-1} \cdot (\text{л/моль})^{1/2} \cdot \text{К}^{1/2}$; a — эмпирический параметр, соответствующий расстоянию между центрами максимально приблизившихся друг к другу ионов.

Уравнение (5.50) неплохо описывает экспериментальные результаты вплоть до концентраций, соответствующих $I = 0,1$.

Однако, как это видно, например, из данных, приведенных на рис. 5.10, при более высоких концентрациях уравнение (5.50) уже не годится. Оно не может описать прохождение зависимости $\ln \gamma_{\pm}$ от \sqrt{I} через минимум и последующее увеличение коэффициента активности.

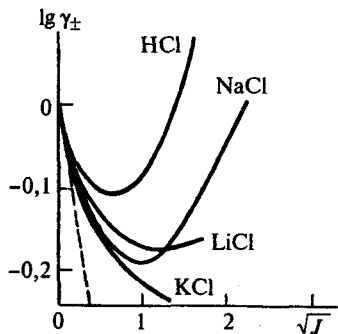


Рис. 5.10. Зависимость $\lg \gamma_{\pm} = f(\sqrt{I})$

Физическими причинами этого явления могут быть, например, возрастание роли сил отталкивания, изменение ион-дипольных взаимодействий, изменение диэлектрической проницаемости. Однако теоретическим путем на основе представлений Дебая и Гюккеля учесть влияние этих факторов пока не удалось, и для описания экспериментальных результатов используют зависимость

$$\ln \gamma_{\pm}(N) = -\frac{Az_+ \cdot z_- \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI, \quad (5.51)$$

в которую входит эмпирическое слагаемое CI . При использовании этого уравнения параметры a и C подбирают из сравнения (5.51) с экспериментальными кривыми.

Другой подход к описанию свойств растворов сильных электролитов основан на представлении о таких растворах как о неких квазикристаллических структурах с определенным упорядоченным расположением ионов. Среднее расстояние между ионами равно в этом случае корню кубическому из объема раствора, приходящегося на один ион. Отсюда следует, что энергия взаимодействия пропорциональна $c^{1/3}$ (или для разбавленных растворов $m^{1/3}$).

И действительно, еще до работ Дебая и Гюккеля было показано (Н. Бьеррум — 1908 г., А. Нойес, К. Фальк — 1910 г.), что экспериментальные зависимости логарифма коэффициента активности от концентрации в области низких концентраций наряду с формулой Брэнстеда неплохо описываются зависимо-

стями типа

$$\ln \gamma_{\pm}(m) = -A \cdot c^{1/3},$$

где множитель A зависит от типа электролита (для 1—1-электролитов $A = 0,7$). Теоретически такая зависимость была впервые обоснована Ч. Гхошем (1918—1920 гг.).

В последующее тридцатилетие теория растворов электролитов развивалась главным образом на основе представлений Дебая и Гюккеля, и лишь во второй половине 20-го столетия появился ряд теоретических работ, развивающих концепцию о квазикристаллической структуре растворов электролитов. Были получены формулы, позволяющие без использования подгоночных коэффициентов рассчитать коэффициенты активности для области малых концентраций (т. е. дана расшифровка множителя A через фундаментальные константы, температуру, диэлектрическую проницаемость и характеристики типа электролита).

Для более высоких концентраций проведен учет сил отталкивания с использованием представлений об изменении диэлектрической проницаемости вблизи ионов. Получено уравнение

$$\ln \gamma_{\pm}(c) = -Ac^{1/3} + Bc$$

или аналогичное уравнение с использованием моляльностей, где A и B выражаются через указанные выше параметры, но B , кроме того, содержит подгоночный множитель. Такие уравнения хорошо описывают экспериментальные данные вплоть до концентраций (3—4) m .

Для описания свойств растворов с еще большей концентрацией предложено учитывать поляризуемость ионов.

Наиболее удачное уравнение, описывающее свойства большого круга электролитов в широком диапазоне концентраций, было получено Е. М. Кузнецовой. Оно имеет вид

$$\ln \gamma_{\pm}(m) = -Am^{1/3} + B \left(d_0^2 - \frac{\psi}{d_0} \right) m + C\psi m^{4/3},$$

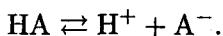
где A , B и C рассчитываются по значениям фундаментальных констант, диэлектрической проницаемости, температуры и характеристик типа электролита, $\psi = \frac{\alpha_+ \nu_+}{\nu_-} + \frac{\alpha_- \nu_-}{\nu_+}$, α_+ и α_- —

поляризуемости катиона и аниона, d_0 — расстояние, на котором происходит компенсация сил притяжения и отталкивания. Для получения численных значений d_0 для различных групп электролитов требуется привлечение минимального количества экспериментальных данных.

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА КОНСТАНТУ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Межионные взаимодействия проявляются не только в растворах сильных электролитов, но влияют также и на свойства слабых электролитов.

Рассмотрим диссоциацию слабой одноосновной кислоты НА:



Термодинамическую константу диссоциации следует записать так:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{НА}}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{НА}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{НА}}} = K \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\text{НА}}}. \quad (5.52)$$

Поскольку НА — незаряженная частица, отклонения от идеальности начинаются для нее при более высоких концентрациях, чем для ионов, и для разбавленных растворов можно считать, что $\gamma_{\text{НА}} = 1$. Поэтому из (5.52) получим

$$\lg K_a = \lg K + 2 \lg \gamma_{\pm}.$$

Применяя (5.49) и учитывая, что для слабых 1—1-электролитов $I = \alpha c$, получим

$$\lg K = \lg K_a + \sqrt{\alpha c}. \quad (5.53)$$

Такая зависимость действительно наблюдается в разбавленных растворах слабых электролитов. Используя ее, можно определить константу диссоциации K_a .

Кроме того, из соотношения (5.52), введя степень диссоциации, можно получить для тех случаев, когда $\alpha \ll 1$, что $K_a \simeq \gamma_{\pm}^2 \alpha^2 c$, откуда $\alpha = \left(\frac{K_a}{c}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\gamma_{\pm}}$.

Если бы межйонные взаимодействия отсутствовали, $\gamma_{\pm} = 1$ и $\alpha_0 = \left(\frac{K}{c}\right)^{1/2}$. Отсюда

$$\alpha = \alpha_0/\gamma_{\pm}. \quad (5.54)$$

Из предельного закона (5.49) следует, что $\gamma_{\pm} < 1$. Следовательно, из-за наличия межйонных взаимодействий степень диссоциации слабого электролита в реальном растворе больше, чем в идеальном.

Если в растворе слабой кислоты НА присутствует большое количество инертного электролита, не содержащего ни H^+ , ни A^- , то это оказывает существенное влияние на диссоциацию.

Рассмотрим раствор слабой кислоты в 0,1 н. NaCl. Средние ионные коэффициенты активности γ_{\pm} для 0,1 н. раствора 1—1-электролита близки к 0,8. На основании правила ионной силы эту величину и используем для оценки α . Из (5.54) получаем

$$\alpha = \alpha_0/0,8 = 1,25\alpha_0.$$

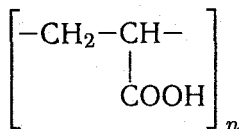
Аналогичным образом можно показать, что растворимость труднорастворимой соли увеличивается с ростом ионной силы раствора в результате прибавления инертного электролита.

§ 4. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

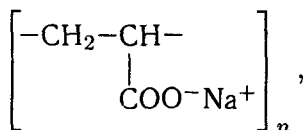
Полиэлектролитами называются высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат фиксированные, т. е. ковалентно связанные, и способные ионизироваться в полярных растворителях группы. Эти группы нейтрализованы низкомолекулярными ионами, или противоионами.

В растворе полиэлектролита может присутствовать низкомолекулярная соль, которая называется *поддерживающим электролитом*. Ионы этой соли, имеющие одинаковый знак заряда с фиксированными группами, называются *коионами*.

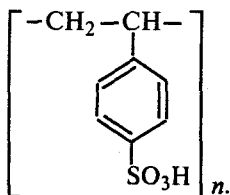
Известны синтетические и природные полиэлектролиты. К первым относятся, например, полиакриловая кислота



или ее соль, полиакрилат натрия



сульфированный полистирол



Белки, нуклеиновые кислоты (ДНК и РНК), полисахариды являются биологическими полиэлектролитами. В водном растворе NaCl ДНК находится в виде двойной спирали, состоящей из двух закрученных относительно друг друга полинуклеотидных цепей. Полиэлектролитные свойства ДНК обусловлены наличием фосфатных групп. Эти группы нейтрализованы противоионами — ионами Na^+ . Коионами являются ионы Cl^- . Из-за высокой плотности зарядов фосфатных групп в двухспиральной ДНК доля диссоциированных противоионов равна $\approx 0,24$. Разрушение двойной спирали (денатурация) сопровождается уменьшением плотности заряда. При этом доля диссоциированных противоионов существенно увеличивается.

Двухспиральная (нативная) ДНК связывает противоионы (за исключением гидроксония и некоторых других ионов) сильнее, чем денатурированная. Поэтому добавление поддерживающего электролита укрепляет вторичную структуру ДНК и повышает температуру ее денатурации.

Из коллигативных свойств для растворов полиэлектролитов наиболее интересно осмотическое давление.

Пусть концентрация полиэлектролита — c , моль/л; каждая молекула содержит ν ионогенных групп $\nu \gg 1$. Тогда концентрация частиц в растворе будет $c + \nu c$, а так как $\nu \cdot c \gg c$, то $\pi_{\text{ид}} = \nu c RT$. Однако реально измеренное осмотическое давление в растворе полиэлектролита π всегда отличается

от $\pi_{ид}$; обычно π меньше, чем $\pi_{ид}$. Поэтому используют уравнение Вант-Гоффа, вводя в него *практический осмотический коэффициент* Φ , учитывающий все отклонения от идеальности, связанные с противоионами. Величина $\Phi = \pi/\pi_{ид}$ служит одной из самых основных характеристик полиэлектролитов.

Для полимеров с достаточно высокой молекулярной массой Φ не зависит от последней, а следовательно, и от длины цепи полиэлектролита и лишь в очень малой степени зависит от концентрации полиэлектролита. При этом иногда даже наблюдается уменьшение Φ с разбавлением раствора.

Главным фактором, определяющим величину Φ , является плотность электрических зарядов вдоль цепи полимера. Причем с увеличением плотности зарядов Φ резко уменьшается. Все это означает, что противоионы не могут далеко отходить от фиксированных ионов. Сильное электрическое поле, возникающее при удалении противоионов от фиксированных ионов, препятствует их равномерному распределению по объему раствора.

Вклад в перенос электричества в растворах полиэлектролитов вносят как противоионы, так и полиион. Интересной особенностью полиэлектролитов является то, что при условиях, когда их можно считать свободно проникаемыми для растворителя клубками, их электропроводность не зависит от молекулярной массы. Так, подвижность полииона ДНК не зависит от молекулярной массы в интервале от $2 \cdot 10^5$ до $1,3 \cdot 10^8$ а. е. м. и при 298 К равна $2,15 \cdot 10^{-4}$ см²/В · с, т. е., например, в 2 раза меньше, чем подвижность иона Li⁺.

Это можно объяснить тем, что подвижность полииона сопоставима с подвижностью мономерной единицы (сегмента), для которой

$$v' = \frac{e}{f},$$

где e — заряд, f — коэффициент трения. С ростом количества сегментов в полиэлектролите растет как заряд, так и коэффициент трения, а их отношение остается постоянным.

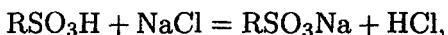
Интересную группу составляют ионообменные смолы — полиэлектролиты, обладающие прочным пространственным каркасом. В воде они не растворяются, а только набухают.

Еще более высокая, чем у растворимых полиэлектролитов, пространственная концентрация зарядов (концентрация обмен-

ных групп 3—10 М) приводит к тому, что все противоионы локализуются около фиксированных групп. Никакие аналитические методы не позволяют обнаружить противоионы в растворителе, окружающем зерна ионообменника.

Растворитель вследствие осмоса проникает внутрь зерен. При равновесии осмотическое давление (которое может достигать десятков и сотен атмосфер) уравнивается упругими силами каркаса.

Все полиэлектролиты обладают способностью обменивать имеющиеся в их составе ионы на ионы раствора, т. е. способны вступать в реакции типа



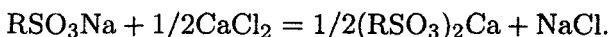
где R — полимерная часть полиэлектролита.

В результате ионного обмена изменяются как свойства растворов, так и свойства полиэлектролита. Последнее очень важно при исследовании биополимеров. Например, замена противоионов в нуклеиновых кислотах приводит к изменению температуры денатурации, вязкости растворов и т. д.

Если привести в контакт ионообменник, содержащий противоионы одного вида, с раствором электролита, содержащего ионы другого вида, то через некоторое время установится равновесие, при котором в растворе и в ионообменнике будут находиться противоионы обоих видов. Равновесное распределение может быть охарактеризовано величиной константы равновесия, которая обычно отличается от единицы. Это означает, что один вид противоионов удерживается ионитом сильнее, чем другой.

Избирательное поглощение ионов ионообменниками может быть использовано для разделения смесей электролитов хроматографическими методами. Из других задач, решаемых с помощью ионообменников, можно отметить следующие.

1. Замена ионов одного вида на ионы другого. Например, при ионообменном умягчении воды происходит реакция

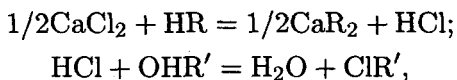


В результате двухзарядные катионы раствора заменяются на ионы натрия.

2. Извлечение и концентрирование ценных веществ, удаление вредных веществ. Например, в технологии получения золота его цианистые комплексы извлекают из раствора на анионообменной смоле. При концентрировании цветных металлов их можно извлечь из разбавленных растворов с помощью катионообменников в Н-форме и получить концентрированный раствор, обработав ионообменник концентрированным раствором кислоты.

3. Деионизация, или обессоливание, веществ.

Для решения этой задачи раствор обрабатывают или последовательно катионообменником в Н-форме и анионитом в ОН-форме или сразу смесью этих ионообменников. Если обрабатываемое вещество содержало, например, CaCl_2 , то происходят реакции



в результате которых молекулы электролита заменяются водой.

Такого рода процессы можно использовать для очистки различных неэлектролитов, а также растворимых полиэлектролитов от примесей низкомолекулярных электролитов.

Например, фильтрованием растворов белков через смешанный слой ионитов получают изоионные растворы белков, т. е. растворы, которые не содержат никаких простых ионов, кроме ионов гидроксония и гидроксила. Из-за большого размера макромолекулы не поглощаются ионитами.

II. Электродные процессы.

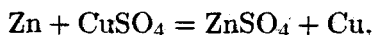
Электродвижущие силы

Химические превращения в растворах или расплавах на электродах из проводников первого рода, при которых происходит перенос заряда через границу между электродом и электролитом, называются *электродными процессами*. Эти процессы можно разделить на две группы, тесно связанные друг с другом. Во-первых, это возникновение разности потенциалов

и электрического тока в гальванических элементах. Во-вторых, обратные им химические процессы, которые имеют место при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав, называемые электролизом.

§ 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Многие химические реакции являются окислительно-восстановительными. Например, при погружении цинковой пластинки в раствор сульфата меди самопроизвольно протекает реакция



в результате которой атомы цинка окисляются, а ионы меди восстанавливаются. При таком проведении процесса энергия химической реакции превращается в тепловую энергию, но если провести процессы окисления и восстановления отдельно и осуществить передачу электронов через внешнюю цепь, можно использовать энергию химической реакции для совершения работы. В этом случае электрохимическая цепь действует как источник тока.

С другой стороны, используя электрохимические цепи, можно при подводе электрической энергии извне провести на электродах химические реакции в том направлении, в котором они самопроизвольно не идут. Например, провести реакцию растворения меди и выделения цинка.

Далее в основном будут рассматриваться такие электрохимические цепи, которые дают возможность получать ток за счет самопроизвольно протекающих в обычных условиях химических реакций. Такие цепи называются гальваническими элементами.

Одним из наиболее простых гальванических элементов является элемент Даниэля, или элемент Якоби, состоящий из двух электродов — цинкового и медного, погруженных в соответствующие растворы сульфатов цинка и меди, которые разделены пористой перегородкой (рис. 5.11). Цинковый электрод заряжа-

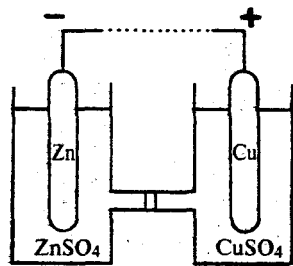
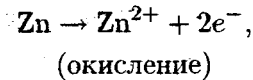
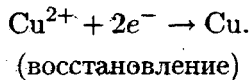


Рис. 5.11. Схема элемента Даниэля

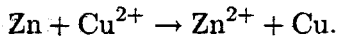
ется отрицательно по отношению к медному. При замыкании внешней цепи цинк растворяется. Происходит реакция



а на медном электроде выделяется медь

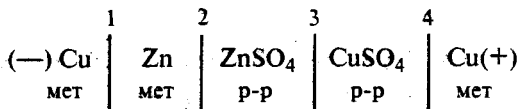


Общий процесс является суммой процессов, протекающих на отдельных электродах:



Коротко рассмотрим вопрос о причинах возникновения разности потенциалов.

Принята следующая форма записи электрохимической цепи:



Отрицательный электрод (анод) принято писать слева. Разность потенциалов гальванического элемента определяется суммой четырех скачков потенциала. Цифры на схеме указывают границы раздела фаз, на которых имеют место соответствующие скачки потенциала: 1 — контактный потенциал, 2 и 4 — скачки потенциала на границе металл—раствор его соли, 3 — диффузионный потенциал. Наибольший интерес представляют скачки потенциала на границе металл—раствор его соли.

СКАЧОК ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ—РАСТВОР ЕГО СОЛИ

При погружении металлической пластинки в воду некоторая часть ионов металла с поверхности пластинки в результате взаимодействия с молекулами воды переходит в раствор, прилегающий к поверхности пластинки. Металл заряжается отрицательно, и возникающие электростатические силы препятствуют дальнейшему течению этого процесса. В системе устанавливается равновесие. Указанные процессы приводят к возникновению двойного электрического слоя и скачка потенциала между отрицательно заряженной пластинкой и слоем положительно заряженных ионов в растворе. При погружении металла в раствор его соли наблюдается аналогичная картина, но равновесие наступает при другом скачке потенциала, зависящем не только от свойств металла, но и от концентрации (точнее, от активности) ионов в растворе. Толщина двойного электрического слоя в разбавленных растворах составляет сотни ангстрем, а в концентрированных уменьшается до нескольких ангстрем.

Условием равновесия в системах с заряженными частицами (ионами или электронами) при постоянных p и T является равенство электрохимических потенциалов $\tilde{\mu}_i$ каждого сорта частиц (i) в контактирующих фазах I и II.

Поскольку $\tilde{\mu}_i^I = \mu_i^I + z_i F \varphi^I$ и $\tilde{\mu}_i^{II} = \mu_i^{II} + z_i F \varphi^{II}$, то в равновесии

$$\tilde{\mu}_i^I - \tilde{\mu}_i^{II} = \mu_i^I - \mu_i^{II} + z_i F (\varphi^I - \varphi^{II}) = 0. \quad (5.55)$$

Отсюда скачок потенциала между фазами

$$\Delta\varphi = \varphi^{II} - \varphi^I = \frac{\mu_i^I - \mu_i^{II}}{z_i F}. \quad (5.56)$$

Для скачка потенциала на границе металл—раствор соли химический потенциал иона в металле (μ_i^{II}) можно считать постоянным:

$$\Delta\varphi = \frac{\mu_i^{\circ} - \mu_i^{II}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i = \Delta\varphi^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i, \quad (5.57)$$

где $\Delta\varphi^{\circ}$ — скачок потенциала при $a_i = 1$.

Таким образом, величина и знак скачка потенциала на границе металл—раствор соли зависят от природы металла, активности ионов в растворе и температуры. Поэтому металл может

заряжаться относительно раствора как положительно, так и отрицательно. При концентрациях растворов, используемых в элементе Даниэля (1 М), цинковая пластинка заряжается отрицательно, а медная — положительно (в последнем случае часть ионов из раствора переходит на металл и около поверхности пластины имеется некоторое избыточное количество анионов). Но если очень сильно уменьшить концентрацию ионов меди в растворе, например, связав в комплексы путем добавления KCN, то знаки заряда электродов изменятся на противоположные. В этом случае при работе элемента окисляться будет медь, а восстанавливаться — ионы Zn^{2+} .

КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ

Контактный потенциал, или *контактная разность потенциалов*, возникает на границе металл—металл и определяется разностью работ выхода электрона, которая может иметь значительную величину (до нескольких вольт). Контактный потенциал можно определить из независимых измерений. Учет контактной разности потенциалов необходим, так как правильно разомкнутая электрохимическая цепь должна заканчиваться одинаковыми металлами. Обычно так получается в результате подключения к обоим электродам медных проводов.

Из общего условия равновесия (5.56) следует, что равновесная контактная разность потенциалов

$$\Delta\varphi_{M_1|M_2} = \frac{\mu_e^{M_1} - \mu_e^{M_2}}{F}, \quad (5.58)$$

где μ_e — химический потенциал электрона.

Из этого соотношения видно, что включение в цепь между двумя металлическими проводниками третьего не изменит разности потенциалов на концах цепи, так как добавятся два взаимно компенсирующихся скачка потенциала.

ДИФФУЗИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Диффузионный потенциал возникает на поверхности раздела двух растворов электролитов, различающихся либо по виду электролита, либо по концентрации. Причиной возник-

новения диффузионного потенциала является различие в подвижностях ионов электролита. Ионы, обладающие большей подвижностью, диффундируют в более разбавленный раствор с большей скоростью, поэтому поверхность соприкосновения двух растворов заряжается положительно со стороны более разбавленного раствора, если катион движется быстрее аниона. Образуется диффузный двойной электрический слой с соответствующим скачком потенциала. Эта разность потенциалов ускоряет медленно перемещающийся ион и замедляет более подвижный, пока не наступит состояние, при котором скорости ионов сравняются. Результирующий ток через границу станет теперь равным нулю. Таким образом, дальнейшее взаимное удаление зарядов прекращается. Стационарная разность потенциалов в пограничном слое между растворами называется диффузионным потенциалом.

Для диффузионного потенциала, возникающего на границе двух растворов одного и того же 1—1-зарядного электролита разной концентрации, справедлива частная форма уравнения Гендерсона—Планка

$$\varphi_d = \frac{v_+ - v_-}{v_+ + v_-} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (5.59)$$

где v_+ и v_- — подвижности катиона и аниона соответственно; a_1 и a_2 — активности электролита в двух граничащих друг с другом растворах.

Для диффузионного потенциала на границе двух разных растворов существуют более сложные и менее согласующиеся с экспериментом формулы.

Диффузионный потенциал влияет на разность потенциалов гальванического элемента, и хотя обычно его вклад невелик, но все же его желательно уменьшить или устранить совсем. Для этой цели применяют так называемые солевые мостики, т. е. соединяют электродные растворы трубкой с концентрированным раствором электролита, не участвующего в электродных процессах. Подвижности катиона и аниона этого электролита должны иметь близкие величины (KCl , NH_4NO_3). Уменьшение диффузионного потенциала объясняется тем, что ионы концентрированного раствора проводят почти весь ток в зонах соприкосновения, а подвижности катиона и аниона практически одинаковы.

В записи электрохимической цепи устранение диффузионного потенциала отражается двойной чертой на границе двух растворов.

ОБРАТИМЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Электрохимическая цепь находится в равновесии, если на всех межфазных границах достигнуто равновесие и исключен диффузионный потенциал. В этом случае разность потенциалов между концами проводников первого рода, присоединенных к электродам, называется электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента.

Прохождение электрического тока через гальванический элемент выводит электроды из состояния равновесия. Такие *электроды*, потенциал которых отличается от равновесного, называются *поляризованными*.

Поэтому ЭДС нужно измерять при условиях, когда электрический ток, проходящий через гальванический элемент, можно считать бесконечно малым. Проще всего этого можно добиться путем компенсации ЭДС гальванического элемента внешней, противоположно направленной разностью потенциалов, которая отличается от ЭДС гальванического элемента на бесконечно малую величину.

В этом случае бесконечно малого изменения внешней разности потенциалов достаточно для того, чтобы электродные процессы стали протекать в обратном направлении. Это означает, что при указанных условиях как электродные процессы, так и реализуемая в гальваническом элементе химическая реакция проводятся обратимо.

Сказанное относится к обратимым электрохимическим цепям. Существуют и необратимые цепи, например



В ней самопроизвольно протекает та же реакция, что и в элементе Даниэля. Однако при обратном процессе на катоде выделяется не цинк, а медь. Далее будут рассматриваться только обратимые цепи.

Проведение химической реакции в обратимых условиях дает возможность экспериментально определять термодинамические характеристики токообразующего процесса. Прохождение электрического тока через электрохимическую ячейку сопровождается переносом ионов. Затраченная на это электрическая работа равна произведению перенесенного заряда на разность потенциалов. Если перенесен 1 моль ионов электролита, то электрическая работа $A = UzF$. Если процесс проводится обратимо при постоянных p и T , то эта работа равна убыли энергии Гиббса токообразующего процесса, а $U = E$, где E — ЭДС гальванического элемента:

$$-\Delta G_{p,T} = EzF. \quad (5.60)$$

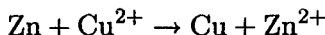
Запишем процессы, происходящие на границах фаз, для элемента Даниэля и соответствующие им скачки потенциала:

$$1) \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-(\text{Zn}), \quad \Delta\varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{2F}[\mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Zn}^{2+}} - 2\mu_{e(\text{Zn})}].$$

$$2) 2e^-(\text{Zn}) \rightarrow 2e^-(\text{Cu}), \quad \Delta\varphi_{\text{Zn}|\text{Cu}} = \frac{1}{F}[\mu_{e(\text{Zn})} - \mu_{e(\text{Cu})}].$$

$$3) \text{Cu}^{2+} + 2e^-(\text{Cu}) \rightarrow \text{Cu}, \quad \Delta\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \frac{1}{2F}[\mu_{\text{Cu}^{2+}} + 2\mu_{e(\text{Cu})} - \mu_{\text{Cu}}].$$

Суммируя, получаем, что реакции



соответствует сумма

$$\Delta\varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} + \Delta\varphi_{\text{Zn}|\text{Cu}} + \Delta\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E.$$

Таким образом, ЭДС гальванического элемента полностью определяется величиной $-\Delta G_{p,T}$ химической реакции, протекающей в гальваническом элементе. Измеряя E , можно найти ΔG , и, наоборот, по табличным значениям ΔG° можно рассчитать ЭДС соответствующего гальванического элемента.

Измерение ЭДС при различных температурах позволяет рассчитать ΔH и ΔS реакции. Для этого надо подставить (5.60) в уравнение Гиббса—Гельмгольца (см. с. 117):

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

Получим $zFE = -\Delta H_{p,T} + TzF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$. Здесь $zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \Delta S$.

Пусть в гальваническом элементе при обратимом протекании реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ перенесено zF электричества. Подставим (5.60) в уравнение изотермы химической реакции:

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} = \frac{RT}{zF} \left(\ln K_a - \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right), \quad (5.61)$$

где a_i — активности участников реакции.

Если все участники реакции находятся в стандартных состояниях, т. е. $a_A = a_B = a_C = a_D = 1$, то соответствующее значение ЭДС называется *стандартным* и обозначается через E° :

$$E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_a. \quad (5.62)$$

Таким образом, по стандартной ЭДС можно рассчитать константу равновесия и наоборот. Используя (5.62), можно переписать (5.61):

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}. \quad (5.63)$$

Полученное соотношение, называемое *формулой Нернста*, связывает ЭДС гальванического элемента с активностями участников протекающей в элементе реакции.

§ 2. ТИПЫ ПОЛУЭЛЕМЕНТОВ (ЭЛЕКТРОДОВ)

Гальванический элемент состоит из двух электродов, или полуэлементов. В каждом из них происходит окислительно-восстановительный процесс. Принято эти процессы записывать так, чтобы слева была окисленная форма, справа восстановленная (например: $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$), а для скачка потенциала на основании (5.56) используют запись

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{восст}}}, \quad (5.64)$$

где под знаком логарифма стоит отношение активностей окисленной и восстановленной форм.

Электроды различают по химической природе веществ, участвующих в электродном процессе, и характеру достигаемых равновесий. В электродах *первого рода* имеет место равновесие между электронейтральными частицами (например, атомами металла или молекулами газа) и соответствующими ионами в растворе. В катионных электродах *первого рода* восстановленной формой является металл, а окисленной — ион этого металла. Примером могут служить цинковый и медный электроды. Эти электроды обратимы по катиону, т. е. $\Delta\varphi$ является функцией активности катиона⁸⁾:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}.$$

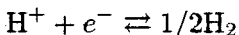
Известны и обратимые по аниону электроды 1-го рода, например селеновый электрод, в котором протекает реакция $Se + 2e^- \rightleftharpoons Se^{2-}$. В этом случае $\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{Se^{2-}}$.

К этой же группе относятся и амальгамные электроды, в которых восстановленной формой является амальгама — раствор металла в ртути. Примером может служить амальгамный кадмиевый электрод (применяемый в элементе Вестона). В нем протекает реакция $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$. Активность Cd в амальгаме зависит от концентрации амальгамы, и поэтому

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}}.$$

К электродам 1-го рода можно отнести многие *газовые электроды*. Они состоят из металла, который сам в электродном процессе не участвует, но обладает способностью адсорбировать газ. В электродном процессе участвуют адсорбированный газ и соответствующие ионы раствора.

Наиболее важен водородный электрод (рис. 5.12). В нем пластинка из платины, покрытая платиновой чернью, погружена в раствор кислоты, через которую пробулькивается газообразный водород. Для электродной реакции



⁸⁾ Здесь и далее при записи зависимости скачков потенциала от активностей учитывается, что если в электродных процессах участвуют твердые или жидкие индивидуальные вещества (а не компоненты раствора), то их активности равны единице.

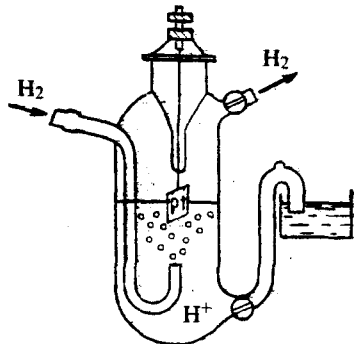


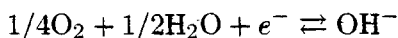
Рис. 5.12. Водородный электрод

скачок потенциала

$$\Delta\varphi = \frac{\mu_{\text{H}^+}^{\circ} - 1/2\mu_{\text{H}_2}^{\circ}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

зависит как от активности ионов водорода, так и от давления газообразного водорода. Водородный электрод обратим по отношению к катиону.

Примером газового электрода, обратимого по аниону, является кислородный электрод. В нем платинированная пластина погружена в раствор щелочи, через который пропускается кислород. В кислородном электроде протекает реакция



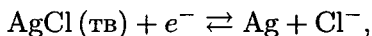
и

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/4}}{a_{\text{OH}^-}}$$

Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли, погруженного в раствор хорошо растворимой соли с этим же анионом.

В таких электродах устанавливаются два равновесия: одно — между атомами металла и катионом труднорастворимой соли, другое — между анионом труднорастворимой соли и анионом в растворе. Окисленной формой является труднорастворимая соль, восстановленной — атомы металла и анион раствора. Примером может служить хлорсеребряный электрод — серебряная

проволока, покрытая AgCl и погруженная в раствор хорошо растворимого хлорида. Электродная реакция может быть записана так:

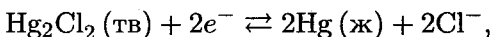


а скачок потенциала

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

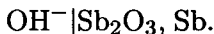
Другим часто используемым электродом второго рода является каломельный, в котором паста из ртути и каломели Hg_2Cl_2 помещена в раствор KCl определенной концентрации.

На нем протекает процесс

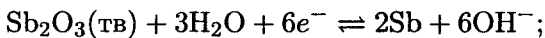


а электродный потенциал записывается так же, как для хлор-серебряного электрода.

К электродам второго рода можно отнести металлоксидные электроды. В роли анионов труднорастворимого соединения в них выступают ионы гидроксидов. Примером может служить *сурьмяный электрод*.



Уравнения для электродной реакции и скачка потенциала:



$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}.$$

Используя ионное произведение воды, скачок потенциала можно записать как

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ - \frac{RT}{F} \ln K_w + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \Delta\varphi^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}.$$

Сурьмяный электрод используется при определениях рН в интервале значений $\text{pH} = 4 - 12$.

Окислительно-восстановительными, или *редокс-электродами*, называют такие полуэлементы, в которых материал электрода в реакциях не участвует, а является лишь переносчиком электронов для протекающей в растворе реакции между окисленной и восстановленной формами. Например: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ или $\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$.

Потенциал, который принимает индифферентный электрод при погружении в данную окислительно-восстановительную систему, называется редокс-потенциалом. Из общего соотношения (5.64) следует, что редокс-потенциал $\Delta\varphi$ зависит от температуры, отношения активностей окисленной и восстановленной форм и от природы системы ($\Delta\varphi^\circ$).

При исследовании биологических объектов часто приходится иметь дело со сложными редокс-системами, в которых присутствуют окисленные и восстановленные формы различных соединений.

§ 3. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

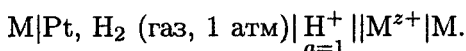
Еще Гиббс указывал на то, что невозможно измерить экспериментально разность электрических потенциалов между двумя точками, находящимися в разных фазах, например между металлом и раствором его соли. То, что фактически измеряется, — это разность потенциалов между двумя точками с одинаковым составом. Такими точками являются две клеммы потенциометра. Разность потенциалов между двумя фазами нельзя также рассчитать теоретически, поскольку неизвестны абсолютные значения химических потенциалов.

В этом, однако, нет необходимости, поскольку, как увидим далее, всю необходимую для расчетов информацию можно получить, измеряя ЭДС гальванических элементов, составленных из различных электродов.

Для сведения в единую систему многочисленных экспериментальных данных и сравнения различных электродов удобно выбрать потенциал одного из них за начало отсчета и сравнивать ЭДС цепей, состоящих из этого электрода и других.

В качестве такого электрода при любой температуре выбирается стандартный водородный электрод, т. е. водородный электрод, в котором $a_{H^+} = 1$ и $p_{H_2} = 1$.

Для любого электрода можно измерить потенциал относительно стандартного водородного электрода, составив цепь



ЭДС такой цепи называется *электродным потенциалом*.

Электродный потенциал E_M определяется суммой трех скачков потенциала:

$$E_M = \Delta\varphi_{M|Pt} + \Delta\varphi_{H_2|H^+}^\circ + \Delta\varphi_{M^{z+}|M},$$

где $\Delta\varphi_{M^{z+}|M}$ можно заменить по формуле (5.64):

$$E_M = \Delta\varphi_{M|Pt} + \Delta\varphi_{H_2|H^+}^\circ + \Delta\varphi_{M^{z+}|M}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ок}}{a_{восст}}.$$

Если активности окисленной и восстановленной форм равны единице, то $E_M = E_M^\circ$, где

$$E_M^\circ = \Delta\varphi_{M|Pt} + \Delta\varphi_{H_2|H^+}^\circ + \Delta\varphi_{M^{z+}|M}^\circ \quad (5.65)$$

— стандартный электродный потенциал данного электрода.

Таким образом,

$$E_M = E_M^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ок}}{a_{восст}}. \quad (5.66)$$

Эта формула дает зависимость электродного потенциала от активностей окисленной и восстановленной форм электрода. Ее называют формулой Нернста для электродного потенциала.

Соотношение (5.65) показывает, что стандартный электродный потенциал отличается от скачка потенциала на границе электрод—раствор на величину скачка потенциала стандартного водородного электрода $\Delta\varphi_{H_2|H^+}^\circ$ и величину контактного потенциала $\Delta\varphi_{M|Pt}$.

Принята следующая система знаков электродных потенциалов.

Электродный потенциал считается положительным, если при работе в качестве источника тока в паре со стандартным водородным электродом на исследуемом электроде происходит восстановление, и отрицательным, если на нем происходит окисление.

При измерениях электрод с большим положительным потенциалом присоединяют к положительной клемме потенциометра.

При применении такой системы знаков стандартный электродный потенциал цинкового электрода $E_{Zn}^\circ = -0,763$ В, а

**Стандартные электродные потенциалы некоторых электродов
в водных растворах при 25°C**

| Электрод | Электродный процесс | E° , В |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| $\text{Na}^+ \text{Na}$ | $\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$ | -2,714 |
| $\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$ | $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ | -0,763 |
| $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$ | $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ | -0,440 |
| $\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$ | $\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$ | -0,403 |
| $\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$ | $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$ | -0,126 |
| $\text{H}^+ \text{H}_2$ | $\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2$ | 0,000 |
| $\text{Ag} \text{AgCl}, \text{Cl}^-$ | $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$ | +0,2224 |
| $\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-$ | $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ | +0,2678 |
| $\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$ | $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ | +0,337 |
| $\text{OH}^- \text{O}_2$ | $1/4\text{O}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{OH}^-$ | +0,401 |
| $\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$ | $\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$ | +0,789 |
| $\text{Ag}^+ \text{Ag}$ | $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ | +0,799 |
| $\text{Au}^{3+} \text{Au}$ | $\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$ | +1,50 |

стандартный электродный потенциал медного электрода $E_{\text{Cu}}^\circ = +0,337$ В.

Все электроды можно расположить в ряд по величинам стандартных электродных потенциалов. Обычно в таблицах приводятся данные для 298 К (табл. 5.6).

Величины стандартных электродных потенциалов можно использовать для расчетов ЭДС гальванических элементов.

При расчете руководствуются двумя правилами.

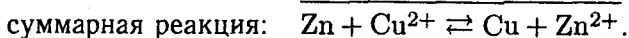
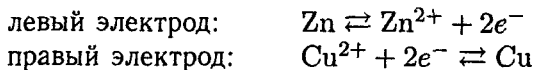
1. ЭДС элемента равна электродному потенциалу правого электрода минус электродный потенциал левого:

$$E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}}.$$

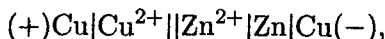
Так, для элемента Даниэля (см. с. 266) стандартная ЭДС (т. е. ЭДС при активностях $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ и $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$) при 25°C

$$E^\circ = E_{\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}}^\circ = 0,337 - (-0,763) = 1,100 \text{ В.}$$

2. Реакция, протекающая на левом электроде, записывается как реакция окисления, а реакция, протекающая на правом, — как реакция восстановления. Сумма этих реакций дает суммарную реакцию в гальваническом элементе. Для элемента Даниэля



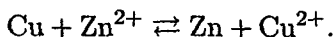
Если правый и левый электроды поменять местами, т. е. записать электрохимическую цепь



то расчет стандартной ЭДС даст

$$E^{\circ'} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{Cu}}^{\circ} = -1,100 \text{ В},$$

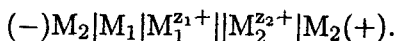
а соответствующая суммарная реакция будет



Поскольку $E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{zF}$, то знак минус у $E^{\circ'}$ означает, что при стандартных условиях последняя реакция самопроизвольно не может протекать.

Из сказанного также следует, что электрохимическая цепь будет источником тока, если ее ЭДС положительна.

Вернемся теперь к расчету ЭДС гальванического элемента. Пусть имеем элемент



Если электродные потенциалы обозначить через E_1 и E_2 , то ЭДС этого элемента

$$\begin{aligned} E &= E_2 - E_1 = E_2^{\circ} + \frac{RT}{z_2F} \ln a_{\text{M}_2^{z_2+}} - E_1^{\circ} - \frac{RT}{z_1F} \ln a_{\text{M}_1^{z_1+}} = \\ &= E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{M}_2^{z_2+}}^{1/z_2}}{a_{\text{M}_1^{z_1+}}^{1/z_1}}. \end{aligned} \quad (5.67)$$

Если $z_1 = z_2 = z$, то

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}_2^{z+}}}{a_{\text{M}_1^{z+}}}. \quad (5.67a)$$

Соотношения (5.67) и (5.67а) являются разновидностями уже известной нам формулы Нернста для гальванического элемента (5.63).

Поскольку $E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ$, то, используя (5.65), получим

$$E^\circ = \Delta\varphi_{M_1|M_2} + \Delta\varphi_{M_2}^\circ - \Delta\varphi_{M_1}^\circ. \quad (5.68)$$

ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ

Основным электродом сравнения является *водородный электрод*. Его электродный потенциал зависит от концентрации ионов H^+ в растворе и от давления водорода в газовой фазе. При $p_{H_2} = 1$ атм

$$E_{H^+,H_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = -2,303 \frac{RT}{F} pH.$$

Для $T = 298$ К:

$$E_{H^+,H_2} = 0,059 \lg a_{H^+} = -0,059 pH.$$

Однако водородный электрод обладает рядом недостатков: он очень чувствителен к «ядам», отравляющим поверхность платины, к изменению давления. Поэтому в качестве электродов сравнения в повседневной практике чаще используют другие, менее капризные в работе, электроды сравнения, для которых электродный потенциал хорошо воспроизводим и точно измерен. Измерив потенциал по отношению к такому электроду, легко рассчитать электродный потенциал исследуемого электрода.

Обычно в качестве электродов сравнения используют каломельный и хлорсеребряный электроды (с. 269—270). Потенци-

ТАБЛИЦА 5.7

Электродные потенциалы каломельного и хлорсеребряного электродов

| Концентрация КСl, н | Электродный потенциал, В | |
|---------------------|--------------------------|----------------|
| | каломельный | хлорсеребряный |
| 0,1 | +0,3358 | +0,290 |
| 1,0 | +0,2810 | +0,238 |
| насыщенный (~ 3,5) | +0,2420 | +0,201 |

алы этих электродов определяются активностью ионов хлора; их значения при 25°C приведены в табл. 5.7.

§ 4. ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Гальванические элементы разделяют по двум признакам.

1. По характеру суммарного процесса, лежащего в основе действия гальванического элемента. Это может быть или химическая реакция, или процесс выравнивания концентраций двух растворов одного и того же электролита. По этому признаку элементы делятся на *химические* и *концентрационные*.

2. По наличию или отсутствию жидкостного соединения между двумя растворами гальванического элемента. При наличии жидкостного соединения гальванический элемент (или цепь) называется *цепью с переносом*.

Если жидкостное соединение отсутствует, имеем *цепь без переноса*.

ХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

Отметим одно важное обстоятельство, связанное с преобразованием энергии химической реакции в электрическую. Величина $-\Delta G_{p,T}$ определяет верхний предел превращения энергии химической реакции в полезную работу. Этот предел может быть реализован при проведении реакции равновесным способом в гальваническом элементе. Коэффициент полезного действия

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

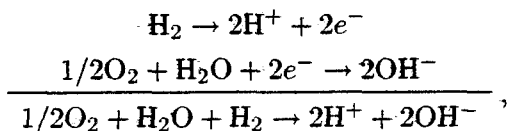
в этом случае зависит от знака и величины ΔS , от температуры и в принципе может быть и больше единицы.

Вспомним, что в обычных способах производства электроэнергии, например на ТЭЦ, где используются реакции окисления топлива, процесс состоит из нескольких этапов: энергия химической реакции $\xrightarrow{\text{I}}$ теплота $\xrightarrow{\text{II}}$ механическая работа $\xrightarrow{\text{III}}$ электрическая энергия. Потери на I и III этапах можно свести к минимуму, а на этапе II коэффициент полезного действия

$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ в самых эффективных тепловых машинах не превышает 45–50%.

Таким образом, в гальваническом элементе энергия химической реакции может быть использована более эффективно, чем в тепловых машинах.

Рассмотрим в качестве примера реакцию окисления водорода кислородом, для которой при получении H_2O (ж) $\Delta G_{298}^\circ = -56,7$ ккал и $\Delta H_{298}^\circ = -68,3$ ккал. Та же реакция протекает и в гальваническом элементе, состоящем из водородного и кислородного электродов:



ЭДС этого элемента

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/4} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}$$

Если учесть, что при 25°C $E^\circ = E_{\text{O}_2, \text{OH}^-}^\circ = 0,4$ В и $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, то $E = 1,23 + 0,03 \lg p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}$ и $-\Delta G^\circ = 1,23 \cdot 2 \cdot 96500 = 237000$ Дж = 56,7 ккал.

Таким образом, коэффициент полезного действия для этой реакции составляет ~ 83%.

Электрохимические устройства для непрерывного превращения химической энергии системы топливо—окислитель в электрическую при непрерывном подводе реагентов называются *топливными элементами*. В водород-кислородном топливном элементе электроды из пористого графита погружают в концентрированный раствор щелочи (6–10 М КОН) и через один из них барботируют кислород, через другой — водород.

Для реакций окисления многих органических веществ различия ΔG и ΔH еще меньше, чем для реакции окисления водорода, и, следовательно, термодинамический КПД больше. Так, для окисления глюкозы $\Delta H^\circ = -670$ ккал/моль (с. 54); $\Delta G^\circ = -687$ ккал/моль (с. 113).

Помимо практического использования в качестве источников тока химические цепи применяют при изучении термодинами-

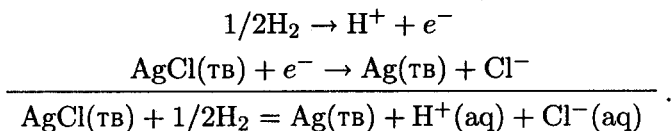
ческих характеристик химических реакций и растворов электролитов.

Важную группу составляют элементы без переноса. Такие элементы используются для определения коэффициентов активности электролитов. При этом электроды выбираются так, чтобы один был обратим по катиону, другой — по аниону исследуемого электролита.

Пусть требуется определить активность HCl в водном растворе. Для этого можно составить гальванический элемент из водородного и хлорсеребряного электродов:



В этом элементе на левом электроде окисляется водород, на правом — восстанавливается AgCl:



ЭДС элемента, очевидно, равна

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag} \cdot a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}}{a_{AgCl} \cdot a_{H_2}^{1/2}}.$$

Учитывая, что активности твердых участников реакции равны единице (они не образуют раствора), и выбирая такое давление водорода, что $a_{H_2} = 1$ (для идеального газа $p = 1$ атм), получим уравнение

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} a_{Cl^-}. \quad (5.69)$$

Очевидно, что такое же уравнение можно получить сразу из уравнений для электродных потенциалов хлорсеребряного и водородного электродов.

Учитывая, что $a_+ \cdot a_- = (a_{\pm})^2$, $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$ и что для HCl $m_{\pm} = m$, получим

$$E = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} m. \quad (5.70)$$

Экспериментально измеряемые величины переносим в левую часть:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}.$$

Согласно предельному закону Дебая—Гюккеля и многочисленным экспериментальным данным в разбавленных растворах $\ln \gamma_{\pm}$ должен быть пропорционален \sqrt{m} . Поэтому экспериментальные результаты измерения ЭДС в элементе с растворами HCl разной концентрации представляют в виде зависимости левой части этого уравнения от \sqrt{m} . Поскольку при $m \rightarrow 0$ $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ экстраполяция к $m = 0$ дает величину E° . При 298 К $E^\circ = 0,2224$ В. Далее по соотношению (5.70) рассчитывают γ_{\pm} при разных концентрациях раствора. Например, для 0,1 М раствора $E = 0,3524$ В. Подстановка в уравнение (5.70) дает $\gamma_{\pm} = 0,798$.

Отметим еще, что E° является не только ЭДС рассматриваемого элемента при активности соляной кислоты, равной единице, но также и стандартным электродным потенциалом хлорсеребряного электрода, так как второй электрод — водородный при $p_{\text{H}_2} = 1$ и $a_{\text{HCl}} = 1$.

В большинстве химических цепей электролиты двух электродов различаются. Поэтому имеется либо непосредственный контакт растворов двух электролитов, либо соединение через солевой мостик.

По разности электродных потенциалов можно лишь оценить величины ЭДС таких цепей, поскольку вместо активностей ионов приходится использовать средние ионные активности или даже концентрации.

Разность потенциалов на концах цепи с переносом точно рассчитать тоже нельзя, так как нельзя точно определить диффузионный потенциал.

Если, например, взять элемент Даниэля, то при 298 К, как было показано, $E^\circ = 1,100$ В. Если растворы сульфатов меди и цинка имеют одинаковую концентрацию, то можно принять, что слагаемые с логарифмами активности имеют одинаковую величину. Оценка диффузионного потенциала дает $\varphi_d = -1 \cdot 10^{-4}$ В, т. е. в этом случае разность потенциалов на концах

элемента Даниэля

$$U = 1,100 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\pm \text{CuSO}_4}^2}{\gamma_{\pm \text{ZnSO}_4}^2} + \varphi_d \approx 1,100 \text{ В.}$$

Очень малая величина диффузионного потенциала в данном случае объясняется близкими значениями подвижностей ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} ($\Lambda_{\text{Cu}}^\circ = 53,6$; $\Lambda_{\text{Zn}}^\circ = 52,8$).

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В таких элементах материал обоих электродов имеет одинаковую природу, но различаются концентрации участников электродных процессов⁹⁾.

Поскольку стандартные электродные потенциалы электродов таких элементов одинаковы, выражение для ЭДС упрощается и возможен расчет ЭДС по активностям участников реакции:

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2^{1/z_2}}{a_1^{1/z_1}}.$$

Кроме того, из измерений ЭДС такой цепи и известной активности компонента в одном электроде можно рассчитать активность компонента в другом электроде.

Это широко используется для определения активности ионов водорода (или рН раствора). В этом случае

$$\frac{E_{\text{конц}}}{0,059} - \lg a_2 = -\lg a_1 = \text{рН.}$$

Рассмотрим цепь, состоящую из двух водородных электродов, в которых $p_{\text{H}_2} = 1$ атм, а активности ионов водорода различаются:

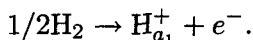


$$a_1 < a_2$$

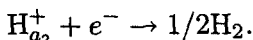
⁹⁾ Мы не будем здесь рассматривать такие элементы, в которых в один и тот же раствор погружены электроды с различной активностью компонента реакции, например два водородных электрода с различным давлением газообразного водорода или два амальгамных электрода с разной концентрацией одного и того же металла в амальгаме.

В такой цепи ток возникает за счет работы выравнивания концентраций раствора. Где активность HCl в растворе больше, там больше ионов переходит из раствора на электрод. Если в электродных процессах участвуют катионы, то положительно заряжается электрод, погруженный в раствор с большей активностью. На нем возникает недостаток электронов по сравнению с другим электродом.

В результате левый электрод будет анодом, и на нем протекает реакция окисления



На правом электроде (катоде) идет процесс восстановления



Если бы в такой цепи отсутствовал диффузионный потенциал, то равновесная разность потенциалов на ее концах равнялась бы ЭДС. Однако наличие жидкостной границы приводит к изменению разности потенциалов.

В растворе ток переносят ионы H^+ и Cl^- , причем вклад каждого из них можно оценить, зная числа переноса. Если гальванический элемент произвел один фарадей электричества, количество ионов водорода в растворе с активностью a_1 возросло за счет окисления на аноде на 1 моль. Поскольку t_+ фарадея перенесено ионами водорода к катоду, их количество в растворе с активностью a_1 уменьшится на t_+ моль.

Таким образом, в растворе с активностью a_1 увеличение количества ионов водорода равно $1 - t_+ = t_-$ моль. В этот же раствор из раствора с активностью a_2 будет принесено электрическим током t_- моль Cl^- -ионов.

Точно так же можно показать, что количество HCl в растворе с активностью a_2 уменьшится на t_- моль на каждый фарадей электричества.

Изменение энергии Гиббса в этом процессе можно записать так:

$$\Delta G = t_- [\mu_{a_1}^{\text{HCl}} - \mu_{a_2}^{\text{HCl}}],$$

где μ^{HCl} — химический потенциал HCl в растворах с активностью a_1 и a_2 соответственно. Это уравнение можно переписать

в виде

$$\Delta G = -zFE_t = t_- RT \ln \frac{(a_{\text{HCl}})_1}{(a_{\text{HCl}})_2}, \quad (5.71)$$

так как $\mu^{\text{HCl}} = \mu_{\text{HCl}}^\circ + RT \ln a_{\text{HCl}}$, а стандартные химические потенциалы в обоих растворах одинаковы. Из уравнения (5.71) можно найти E_t , т. е. разность потенциалов на концах концентрационного гальванического элемента с переносом:

$$E_t = t_- \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{HCl}})_2}{(a_{\text{HCl}})_1} = 2t_- \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}. \quad (5.72)$$

Очевидно, этот потенциал складывается из разности потенциалов между двумя электродами $\Delta\varphi$ и диффузионного потенциала (φ_d).

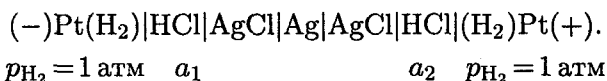
Поскольку $\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$, то диффузионный потенциал

$$\varphi_d = [2t_- - 1] \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}. \quad (5.73)$$

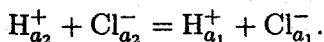
Подставляя t_- , получим формулу Гендерсона—Планка (5.59) для диффузионного потенциала.

Концентрационные элементы без переноса

Составим сложную цепь, которая фактически является комбинацией двух элементов, состоящих из водородного и хлорсеребряного электродов:



Этот элемент не содержит жидкостного соединения между растворами с активностью a_1 и a_2 . Поэтому он представляет собой концентрационный элемент без переноса. В самом деле, суммарный процесс в нем, очевидно, является суммой процессов, происходящих в каждом из составляющих элементов:



Видно, что элемент работает за счет переноса HCl из раствора с большей активностью a_2 в раствор с активностью a_1 . При прохождении одного фарадея электричества будет перенесен 1 моль HCl .

Для этого элемента

$$\Delta G_{p,T} = G_1 - G_2 = \Delta \mu_{\text{HCl}}.$$

Поэтому

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{HCl}})_2}{(a_{\text{HCl}})_1} = 2 \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}. \quad (5.74)$$

Здесь E — ЭДС концентрационного элемента без переноса.

Из сопоставления E и E_t видно, что даже при $t_- = t_+ = 0,5$, т. е. при отсутствии диффузионного потенциала $E_t \neq E$.

Отметим также, что $\frac{E_t}{E} = t_-$.

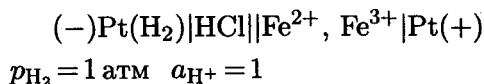
На этом основано определение чисел переноса методом ЭДС.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ЦЕПИ

Важным частным случаем химических цепей являются цепи, в которых хотя бы один из электродов является окислительно-восстановительным.

Гальванические элементы такого типа называются *окислительно-восстановительными*, или *редокс-элементами*.

Если в качестве второго электрода использовать стандартный водородный электрод, то ЭДС, например, элемента



равна электродному потенциалу редокс-электрода:

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Здесь E° — стандартный электродный потенциал редокс-электрода, равный его потенциалу при $a_{\text{Fe}^{2+}} = a_{\text{Fe}^{3+}}$. Величины E° для ряда систем приведены в табл. 5.8.

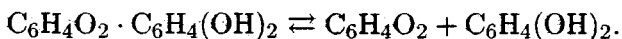
**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
в водных растворах при 25°С**

| Элек- трод | Система | Реакции | E° , В |
|---------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Pt | $\text{Cr}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ | -0,400 |
| Pt | $\text{Sn}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ | $\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ | 0,153 |
| Pt | $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ | 0,167 |
| Pt | $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ | $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ | 0,771 |
| Pt | $\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+}$ | $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ | 1,61 |
| Pt | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | 0,356 |
| Pt | гидрохинон + хинон | $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ | 0,699 |

Величина редокс-потенциала системы характеризует ее окислительно-восстановительную способность. Количественная мера этой способности — ΔG реакции между окисленной и восстановленной формами. Система с более низким потенциалом не может самопроизвольно окислить систему с более высоким потенциалом. При этом надо помнить, что потенциал зависит не только от природы системы (E°), но и от отношения концентраций $[\text{ox}]/[\text{red}]$.

Иногда в окислительно-восстановительных равновесиях участвуют ионы H^+ . Одним из примеров может служить органическая система, образованная хиноном и гидрохиноном, которая используется в хингидронном электроде.

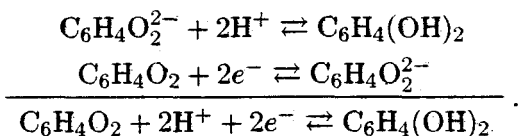
Хингидрон — это эквимолекулярное соединение хинона и гидрохинона, плохо растворимое в воде (концентрация в насыщенном растворе $\sim 0,005$ М). При растворении хингидрон диссоциирует на эквивалентные количества хинона и гидрохинона:



Благодаря существованию этого равновесия при избытке твердого хингидрона обеспечивается постоянство отношения концентраций хинона и гидрохинона в растворе.

Гидрохинон, являясь слабой кислотой, диссоциирует с отщеплением водородных ионов, а образующийся двухзарядный

анион способен обмениваться электронами с хиноном:



Суммарная реакция показывает, что равновесие зависит от концентрации ионов водорода.

Если в раствор хинон—гидрохинон погрузить платиновую (или золотую) пластинку, получим *окислительно-восстановительный электрод*. Его потенциал

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] a_{\text{H}^+}^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}$$

При избытке твердого хингидрона отношение концентраций хинона и гидрохинона является величиной постоянной. Тогда

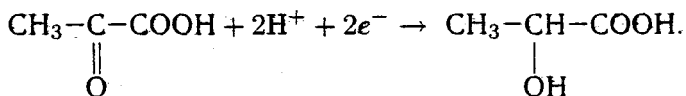
$$E = E_{\text{хг}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+} = E^\circ - 0,059 \text{ рН.}$$

Насыпав в исследуемый раствор немного хингидрона, опустив в него платиновую пластинку и сопоставив полученный полуэлемент с электродом сравнения, можно в результате измерения ЭДС быстро определить рН. E° определяется при использовании в хингидронном электроде раствора с известным рН.

Хингидронный электрод просто изготовить, он дает хорошо воспроизводимые результаты и широко используется для измерения рН растворов.

Однако его нельзя применять в щелочных средах (при рН > 8), а также в присутствии других окислителей и восстановителей и некоторых солей.

Окислительно-восстановительные реакции с участием ионов H^+ часто встречаются в биохимических процессах. Например, восстановление пировиноградной кислоты до молочной идет по реакции



Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых важных биологических сопряженных восстановительно-окислительных пар (данные для двухэлектронного переноса при $pH = 7$ и $t = 25-37^\circ C$)

| Восстановитель | Окислитель | E° , В |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------|
| Ацетальдегид | Ацетат | -0,60 |
| H_2 | $2H^+$ | -0,42 |
| Изоцитрат | α -Кетоглутарат + CO_2 | -0,38 |
| $НАД \cdot H + H^+$ | $НАД^+$ | -0,32 |
| $НАДФ \cdot H + H^+$ | $НАДФ^+$ | -0,32 |
| Лактат | Пируват | -0,19 |
| $НАД \cdot H$ -дегидрогеназа (восстановленная) | $НАД \cdot H$ -дегидрогеназа (окисленная) | -0,11 |
| Цитохром <i>b</i> [Fe(II)] | Цитохром <i>b</i> [Fe(III)] | 0,00 |
| Цитохром <i>c</i> [Fe(II)] | Цитохром <i>c</i> [Fe(III)] | +0,26 |
| H_2O | $1/2O_2$ | +0,82 |

Сокращения: НАД — никотинамидадениндинуклеотид;
НАДФ — никотинамидадениндинуклеотидфосфат.

Такой перенос ($2H^+ + 2e^-$) имеет место в большинстве биохимических окислительно-восстановительных процессов. Для таких систем

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Обычно биохимическую систему характеризуют величиной E° $E^{\circ} = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$, включающей зависимость от pH . При сравнении различных окислительно-восстановительных систем при одинаковых pH сопоставление E° имеет тот же смысл, что и сопоставление E° .

Обычно сравнение биохимических систем проводят при pH 7,0 и $t = 30^\circ C$. При этих условиях потенциал водородного электрода при $p_{H_2} = 1$ атм равен $-0,420$ В. Некоторые примеры приведены в табл. 5.9.

Колориметрическое определение редокс-потенциалов

Помимо потенциометрического метода измерения величин E и E° часто используют колориметрический метод, наблю-

дая изменение окраски специальных редокс-индикаторов в исследуемом растворе. Редокс-индикатор представляет собой окислительно-восстановительную систему, в которой окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску. Обычно редокс-индикаторы в восстановленном состоянии бесцветны, в окисленном — окрашены. Для каждого индикатора зона перехода окраски связана с характерной для него величиной E° . Редокс-потенциал индикатора выражается формулой

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}.$$

Соотношение между редокс-потенциалом среды и стандартным редокс-потенциалом индикатора определяет соотношение между концентрациями окисленной и восстановленной форм индикатора и, следовательно, окраску раствора.

Если $E_{\text{ср}} > E_{\text{инд}}^\circ$, то $[\text{ox}] > [\text{red}]$ и раствор примет соответствующую окраску.

Если $E_{\text{ср}} < E_{\text{инд}}^\circ$, то $[\text{ox}] < [\text{red}]$ и раствор останется бесцветным.

При определении в ряд пробирок с исследуемым раствором добавляют индикаторы с различными величинами стандартных редокс-потенциалов E_I° , E_{II}° , E_{III}° и т. д. ($E_I^\circ > E_{II}^\circ > E_{III}^\circ > \dots$). Если окраска в пробирках I и II не изменилась, а в III изменилась, то редокс-потенциал исследуемой системы находится между величинами E_{II}° и E_{III}° .

Такой метод часто применяется для измерения редокс-потенциала в живых клетках, для чего применяют так называемые *витальные редокс-индикаторы*, не нарушающие нормальной жизнедеятельности клетки.

§ 5. МЕМБРАННОЕ РАВНОВЕСИЕ И МЕМБРАННАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ

При рассмотрении осмотических явлений мы уже имели дело с одним из частных случаев мембранного равновесия.

Теперь рассмотрим более общий случай равновесия между двумя растворами, разделенными мембраной, которая проницаема и для растворителя и для большинства растворенных веществ, но непроницаема для некоторых из ионов, на которые

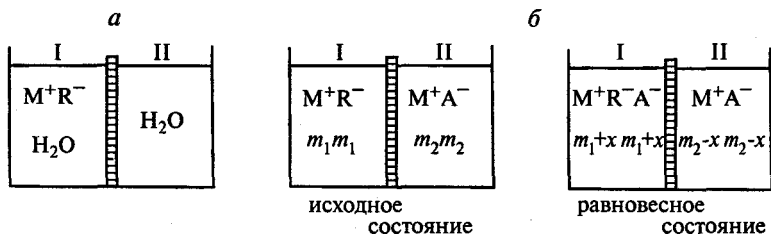


Рис. 5.13. Системы с полупроницаемой мембраной: *а* — равновесие вода—раствор электролита MR, анионы которого не проходят через мембрану; *б* — распределение низкомолекулярного электролита, проникающего через мембрану

диссоциируют растворенные вещества, например для больших органических ионов.

Равновесие, устанавливающееся в такой системе, называется мембранным. Оно характеризуется не только разностью гидростатических давлений, но и разностью электрических потенциалов по обе стороны мембраны, а также различием концентраций электролитов по обе стороны мембраны.

Начнем с простого случая, когда мембрана разделяет растворитель и раствор электролита MR, анионы которого не могут проникать через мембрану (рис. 5.13, *а*).

В результате перехода некоторой части катионов M⁺ через мембрану образуются противоположно заряженные диффузионные слои по обе стороны мембраны и возникает разность потенциалов φ_{мб}, называемая *мембранным потенциалом*.

При равновесии величина мембранного потенциала будет равна

$$\varphi_{\text{мб}} = \frac{\mu_{+(I)} - \mu_{+(II)}}{F} = \frac{\mu_{+(I)}^{\circ} - \mu_{+(II)}^{\circ}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{+(I)}}{a_{+(II)}}. \quad (5.75)$$

Поскольку давление в отделениях (I) и (II) отличается на величину осмотического давления π, то, учитывая, что

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_j} = \bar{V}_i \quad \text{и} \quad \Delta \mu_i = \int_p^{p-\pi} \bar{V}_i dp = -\pi \bar{V}_i.$$

получим

$$\varphi_{\text{мб}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{+(I)}}{a_{+(II)}} - \frac{\pi \bar{V}_+}{F}. \quad (5.76)$$

где \bar{V}_+ — парциальный мольный объем катиона.

Теперь рассмотрим более сложный случай, когда раствор в отделении «II» первоначально содержит электролит МА, ионы которого могут проникать через мембрану. Исходное и равновесное состояния изображены на рис. 5.13, б.

При расчете мембранного потенциала в этом случае необходимо учитывать активность всех ионов M^+ . Величина осмотического давления также будет иной.

Уравнение, описывающее распределение ионов при мембранном равновесии, можно получить исходя из равенства химических потенциалов МА в растворах по обе стороны мембраны:

$$\mu_{\text{МА}(I)} = \mu_{\text{МА}(II)}.$$

Отсюда, учитывая наличие осмотического давления, получим

$$\ln \frac{a_{\text{МА}(I)}}{a_{\text{МА}(II)}} = \ln \frac{a_{+(I)} \cdot a_{-(I)}}{a_{+(II)} \cdot a_{-(II)}} = \frac{\pi \bar{V}_{\text{МА}}}{RT}. \quad (5.77)$$

Для разбавленных растворов можно перейти к концентрациям

$$\ln \frac{m_{+(I)} \cdot m_{-(I)}}{m_{+(II)} \cdot m_{-(II)}} = \frac{\pi \bar{V}_{\text{МА}}}{RT}.$$

Расчет показывает, что правая часть равенства — величина очень малая. Действительно, если принять, что $\pi \simeq \Delta(im)RT$, где $\Delta(im)$ — разность концентраций ионов в отделениях, и учесть, что для большинства электролитов парциальные молярные объемы лежат в пределах 15—40 см³/моль, получим (для $\Delta(im) \sim 0,1-0,01$ моль/л)

$$\frac{\pi \bar{V}_{\text{МА}}}{RT} \simeq \Delta(im) \cdot \bar{V}_{\text{МА}} \simeq 10^{-3} - 10^{-4}.$$

Поэтому для нахождения равновесных концентраций катионов и анионов, если пренебречь изменением объема растворов в отделениях и считать их равными, можно применять соотношение

$$(m_1 + x)x = (m_2 - x)^2.$$

Полученные зависимости можно использовать для расчета мембранного потенциала.

Учитывая, что

$$\ln \frac{a_{+(I)}}{a_{+(II)}} = -\ln \frac{a_{-(I)}}{a_{-(II)}} + \frac{\pi \bar{V}_{MA}}{RT}$$

и

$$\bar{V}_{MA} = \bar{V}_+ + \bar{V}_-,$$

получим еще одно уравнение для $\varphi_{мб}$:

$$\varphi_{мб} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{-(I)}}{a_{-(II)}} + \frac{\pi \bar{V}_-}{F}. \quad (5.78)$$

Здесь \bar{V}_+ и \bar{V}_- — парциальные мольные объемы ионов. В разбавленных растворах

$$\varphi_{мб} = \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 + x}{m_2 - x} - \frac{\pi \bar{V}_+}{F}$$

или

$$\varphi_{мб} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{x}{m_2 - x} + \frac{\pi \bar{V}_-}{F}. \quad (5.79)$$

Обычно последнее слагаемое в правой части равенства очень мало по сравнению с первым, и им можно пренебречь.

Мембранная разность потенциалов равна в таком случае ЭДС концентрационной цепи относительно катионов или анионов, проникающих сквозь мембрану.

В общем случае, когда имеются разнообразные частицы, способные проникать через мембрану, если пренебречь слагаемым, связанным с осмотическим давлением, то для каждого вида заряженных частиц, способных проникать через мембрану,

$$\varphi_{мб} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_i^{(I)}}{a_i^{(II)}}. \quad (5.80)$$

Мембранные явления играют значительную роль в физиологических процессах. Например, обусловленное ими неравномерное распределение ионов между внутренней частью клетки и внешней средой приводит к появлению так называемого *потенциала покоя*. Для большинства клеток величина потенциала покоя лежит в пределах 60—90 мВ, причем внутренний раствор заряжается отрицательно.

Стеклянный электрод

В 1906 г. М. Кремер обнаружил существование разности потенциалов между двумя растворами с разной концентрацией водородных ионов, разделенными тонкой стеклянной перегородкой. Это явление было подробно исследовано Ф. Габером и З. Клименцевичем. В их опытах стеклянный шарик с толщиной стенок порядка сотых долей миллиметра наполнялся раствором с известным рН и погружался в измеряемый раствор. Оба раствора соединялись с каломельными электродами.

Оказалось, что разность потенциалов такой цепи пропорциональна разности рН разделенных стеклянной перегородкой растворов. Таким образом характер изменения разности потенциалов в зависимости от рН был таким же, как в гальваническом элементе, составленном из двух водородных электродов.

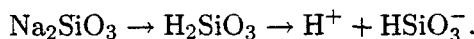
Из этих наблюдений был сделан вывод, что поверхность стекла обладает способностью приобретать потенциал, величина которого зависит от рН раствора.

Обычно стеклянный электрод изготавливают в виде стеклянной трубки с выдутым на одном конце стеклянным шариком с очень тонкими стенками (рис. 5.14). Шарик заполняют раствором HCl определенной концентрации, в который погружают хлорсеребряный электрод, т. е. серебряную проволочку, покрытую хлористым серебром.

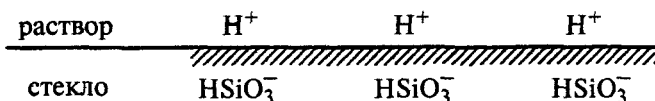


Рис. 5.14. Схема стеклянного электрода

При подготовке к работе стеклянный электрод предварительно выдерживается в воде в течение достаточно длительного времени. При этом происходит гидролиз силиката натрия в поверхностном слое стекла:

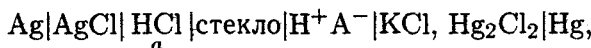


Ионы водорода, получающиеся при диссоциации кремниевой кислоты, частично переходят в раствор. Образуется двойной электрический слой у поверхности стекла



Скачок потенциала на внутренней поверхности стеклянной мембраны имеет постоянную величину, а на внешней меняется в зависимости от активности ионов H^+ . Сама стеклянная мембрана способна проводить ток. Переносчиками зарядов являются катионы.

Если внешний раствор соединить с электродом сравнения, например с каломельным или хлорсеребряным, то получится гальванический элемент



ЭДС которого линейно зависит от рН раствора:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}.$$

Прежде чем использовать для измерения рН неизвестного раствора, стеклянный электрод калибруют по буферному раствору с известным значением рН.

Достоинствами стеклянного электрода являются быстрое установление потенциала, возможность работы в широком интервале значений рН (от 1 до 11) и то, что он не подвержен действию окислителей, восстановителей и веществ, отравляющих поверхность платины в водородном электроде.

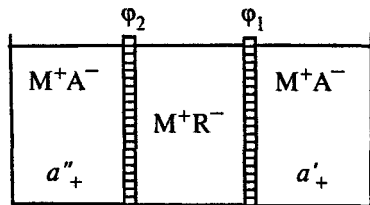


Рис. 5.15. Система с жидкостной мембраной

Возникновение мембранной разности потенциалов можно использовать для измерения активности (или концентрации) ионов.

Работы в этом направлении в последние десятилетия привели к созданию новой области физико-химического исследования, называемой *ионометрией*. Большие заслуги в развитии теории ионометрии принадлежат российским ученым — академиком Б. П. Никольскому и М. М. Шульцу.

Рассмотрим схему, представленную на рис. 5.15.

Полупроницаемые мембраны отделяют раствор электролита MR с непроникающим через них анионом R^- от растворов электролита MA с разной активностью¹⁰⁾. Если в левое и правое отделения поместить одинаковые электроды сравнения, то разность потенциалов такой цепи будет равна

$$U = \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_d.$$

Если пренебречь диффузионным потенциалом, то

$$U = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_+}{a''_+}, \quad (5.81)$$

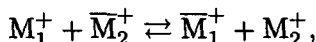
т. е. разность потенциалов равна ЭДС концентрационной цепи относительно катионов.

Гальваническая цепь такого типа используется, например, при измерении активности ионов водорода и рН со стеклянным электродом.

¹⁰⁾ Среднее отделение представляет собой так называемую жидкостную мембрану. Аналогичным механизмом действия обладают мембраны на основе ионообменных смол, стекла, моно- и поликристаллов.

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Пусть в системе, аналогичной представленной на рис. 5.13, б, через мембрану может проникать не один катион, а два: M_1^+ и M_2^+ . Через некоторое время установится равновесное распределение этих ионов между отделениями. При достаточно высокой концентрации аниона R^- анионы A^- будут содержаться в отделении II в очень малых количествах. Суммарная концентрация катионов будет равна концентрации анионов R^- , и процесс перераспределения ионов может быть записан в виде обменной реакции



где черта сверху показывает, что соответствующие величины относятся к отделению II.

Для равновесных активностей можно записать

$$K_2^1 = \frac{\overline{a}_1 \cdot a_2}{\overline{a}_2 \cdot a_1}. \quad (5.82)$$

Обозначив $\overline{a}_1 + \overline{a}_2 = \overline{c}$, получим из (5.82)

$$\overline{a}_1 = \overline{c} \cdot \frac{a_1}{a_1 + \frac{a_2}{K}}. \quad (5.83)$$

Используя соотношение (5.80), получим

$$U = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{\overline{c}} \left(a_1 + \frac{1}{K} a_2 \right). \quad (5.84)$$

Рассмотрим теперь случай, когда два катиона распределяются в системе, представленной на рис. 5.15, т. е. когда жидкостная (или твердая) ионообменная мембрана разделяет два раствора, содержащие соли двух катионов.

Если обозначить активности компонентов в растворах через a'_1 , a'_2 , a''_1 , a''_2 , то, применяя к каждой границе мембраны соотношение (5.84), получим

$$\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_1 + \frac{a'_2}{K}}{a''_1 + \frac{a''_2}{K}}. \quad (5.85)$$

В стеклянном электроде $a_2'' = 0$, $a_1'' = \text{const}$ (индекс 1 относится к H^+ , 2 — к другому иону, например Na^+). Тогда

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \left(a_1' + \frac{a_2'}{K} \right).$$

Для обмена на поликремниевой кислоте в кислых, нейтральных и слабощелочных растворах $K_{\text{Na}}^{\text{H}} \gg 1$. Поэтому до значений $\text{pH} < 11$ вторым слагаемым можно пренебречь. В щелочных растворах вторым слагаемым пренебречь нельзя и потенциал стеклянного электрода зависит от активности других катионов.

Таким образом, при $K_2^1 \gg 1$ мембранный потенциал определяется активностями иона M_1 , при $K_2^1 \ll 1$ — активностями иона M_2 .

Выбирая соответствующим образом состав мембраны (т. е. ион R^-), можно получать электроды, селективные к различным ионам.

Для определения pH сильнощелочных растворов применяются стеклянные электроды специальных составов, например содержащие в стекле оксид лития вместо оксида натрия. Если в составе стекла заменить оксид двухвалентного металла на оксид трехвалентного (например, CaO на Al_2O_3), коэффициент селективности по натрию существенно увеличивается, в результате чего стеклянный электрод в широком интервале pH становится натрий-селективным. Например, электрод из стекла состава 11% Na_2O , 18% Al_2O_3 и 71% SiO_2 позволяет при $\text{pH} < 6$ определять активность ионов натрия при более чем 1000-кратном избытке ионов калия.

Кроме стеклянного электрода нашли применение и другие электроды на основе твердых материалов, которые содержат фиксированные ионообменные группы. Мембраной в них является слой твердого электролита. Примером может служить *фторлантановый электрод*, использующийся для определения концентраций фторидов.

Широкое применение находят ионоселективные электроды с жидкими мембранами. Принцип их действия был проиллюстрирован при объяснении рис. 5.15.

Обычно в качестве мембраны используют нерастворимую в воде органическую фазу, введенную в пленку или пластину с пористой или гелевой структурой (например, в пористый

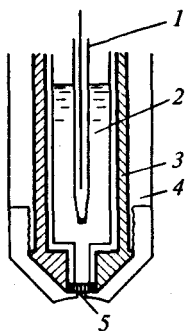


Рис. 5.16. Ионоселективный электрод с жидкой мембраной: 1 — внутренний электрод сравнения; 2 — внутренний раствор; 3 — резервуар с ионообменным раствором; 4 — корпус электрода; 5 — мембрана из пористого материала, пропитанного ионообменным раствором

тефлон или поливинилхлорид). В этой органической фазе растворен электролит M^+R^- , один из ионов которого, например анион R^- , не может переходить в водную фазу. Если этот ион обладает способностью избирательно связывать катион M^+ , то изготовленная указанным способом мембрана может служить основой селективного к M^+ электрода. Обычно мембрана находится в контакте с сосудом, заполненным тем раствором, который введен в пленку или пластину. Это позволяет избежать ошибок, связанных с растворением органической фазы в анализируемом растворе (схема показана на рис. 5.16).

Как пример можно привести *кальциевый электрод*. В нем ионообменной группой служит ион диалкилфосфата с алкильными цепями C_8-C_{10} , а растворителем — диоктилфенилфосфонат $C_6H_5PO(OC_8H_{17})_2$.

Очень важная группа ионоселективных электродов с жидкими мембранами основана на использовании особого класса комплексообразующих реагентов — ионных переносчиков, или ионофоров. Так в *калиевом электроде* используют макроциклический антибиотик — валиномицин, образующий прочный комплекс с калием, и гидрофобный анион тетрафенилбората. Такой электрод чувствует калий даже при избытке натрия в 10^4 раз.

§ 6. ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Измерение ЭДС гальванических элементов позволяет решать ряд научных и прикладных задач. Некоторые из них

уже были описаны. Это определение констант равновесия и изменений термодинамических характеристик токообразующей реакции (с. 266); коэффициентов активности электролитов (с. 278—279); чисел переноса (с. 283); величин рН и концентраций ионов; мембранных и редокс-потенциалов.

Кроме того, измерение ЭДС позволяет определять конечные точки титрования ионов, участвующих в электродном процессе. Используется цепь, состоящая из электрода сравнения и электрода, в котором осуществляется титрование. При последовательном добавлении одинаковых порций титранта наиболее резкие изменения ЭДС наблюдаются вблизи точки эквивалентности. Метод может быть применен при окислительно-восстановительном титровании, при титровании комплексообразующими реагентами, а также по методу осаждения.

Наиболее часто потенциометрический способ используется в кислотно-основном титровании. В титруемый раствор опускают стеклянный электрод и электрод сравнения и измеряют значения ЭДС цепи при добавлении кислоты или щелочи. По результатам строят график зависимости ЭДС (или линейно связанной с ней величины рН) от количества добавленного титранта. Перегиб на кривой соответствует точке эквивалентности.

Результаты титрования позволяют определять константы диссоциации слабых кислот и оснований, в том числе полифункциональных. По этой причине потенциометрический метод является одним из важнейших методов изучения полиэлектролитов, в том числе и биополимеров, таких как белки, полипептиды, нуклеиновые кислоты.

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика изучает закономерности протекания во времени и механизм химических реакций, а также зависимость скорости реакций от различных факторов: концентрации реагирующих веществ, температуры, давления, присутствия катализаторов, воздействия проникающего излучения и др. Целью такого изучения является установление механизма реакции, т. е. совокупности элементарных реакций, ведущих от исходных веществ к продуктам, и выяснение возможности регулирования скорости их протекания. Задачи эти весьма сложны, ибо даже в случае сравнительно простых реакций выявление «элементарного акта» может представлять значительные трудности.

Вопросы, решаемые химической кинетикой, исключительно важны для биологических систем. Биологические системы являются неравновесными. Однако многие реакции в них, которые в соответствии с термодинамикой должны протекать самопроизвольно, идут с пренебрежимо малыми скоростями только из-за кинетических ограничений (например, гидролиз нуклеиновых кислот, полисахаридов, белков). Кинетические исследования позволяют понять механизмы регулирования скорости биопроцессов, действия ферментов и ингибиторов, протекания фотохимических и цепных реакций.

Материал этого раздела излагается в следующем порядке. Сначала рассматривается зависимость скорости реакции от концентрации и далее (для реакций с так называемой термической активацией) зависимость от температуры; кратко рассматриваются теории химической кинетики. Затем разбираются особенности цепных реакций и реакций с нетермическим характером активации, некоторые особенности гетерогенных реакций и каталитические реакции.

Закономерности протекания реакций в однородной среде (гомогенные реакции) и в неоднородной (гетерогенные реакции) различны. Далее в основном будут рассматриваться гомогенные реакции. При этом будем считать, что в реакционном пространстве концентрации участников реакции и температура одинаковы, т. е. не являются функциями геометрических координат.

§ 1. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

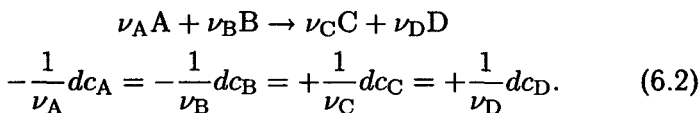
Скоростью реакции называется изменение количества одного из реагирующих веществ за единицу времени в единице объема, а для реакций при постоянном объеме — изменение концентрации одного из реагирующих веществ за единицу времени. Мы будем рассматривать реакции при постоянном объеме.

Различают *среднюю* (\bar{w}) и *истинную* (w) скорости, которые определяются соответственно выражениями

$$\bar{w} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad \text{и} \quad w = \pm \frac{dc}{dt}, \quad (6.1)$$

где c — концентрация реагирующего вещества, t — время. Знак этих выражений зависит от того, измеряется ли скорость по убыли концентрации одного из исходных веществ или по возрастанию концентрации одного из продуктов реакции. Скорость всегда является величиной положительной. Поэтому в первом случае ставится минус, во втором — плюс. Если измерять концентрации в молях на литр, а время в секундах, то размерность скорости будет: моль/л · с.

Следует иметь в виду, что изменения концентраций участников реакции пропорциональны друг другу, поскольку количества взаимодействующих исходных веществ и продуктов связаны уравнением химической реакции. Поэтому, например, для реакции



Это означает, что скорость реакции может быть определена по изменению концентрации любого участника реакции. Можно ввести понятие о *скорости реакции в целом* — w :

$$w = \frac{1}{\nu_A} w_A = \frac{1}{\nu_B} w_B = \frac{1}{\nu_C} w_C = \frac{1}{\nu_D} w_D, \quad (6.3)$$

где w_A, w_B, \dots — скорости реакции по веществам А, В и т. д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ

Исходными данными для кинетического анализа служат полученные в опыте кинетические кривые, отражающие зависимость концентрации исходных веществ или продуктов реакции от времени, а также рассчитанные из этих данных зависимости скорости реакции от времени. Схематически эти зависимости показаны на рис. 6.1.

Обычно измерение скорости реакции проводят при постоянной температуре. Сосуд с реагирующими веществами термостатируют и создают условия, необходимые для быстрого выравнивания концентраций и температуры. Через определенные промежутки времени отбирают пробы. Путем быстрого охлаждения или химическими способами резко замедляют протекающие в них реакции и проводят анализ. Иногда реакцию начинают одновременно в нескольких термостатированных сосудах. Через различные промежутки времени сосуды поочередно охлаждают и анализируют состав смеси.

Особенно удобны физические методы контроля, поскольку они не нарушают течения реакции. Например, контроль за ходом процесса можно проводить по поглощению света определенной длины волны, по вращению плоскости поляризации, по электропроводности. Если реакция идет в газовой фазе и сопровождается изменением числа молей реагентов, то необходимые сведения можно получить из измерений давления.

Наряду с использованием замкнутого сосуда часто оказывается удобным проводить реакции в проточном реакторе, как это делается в большинстве промышленных процессов. В этом случае измерение количества реагирующих веществ относят к времени пребывания реакционной смеси в реакторе.

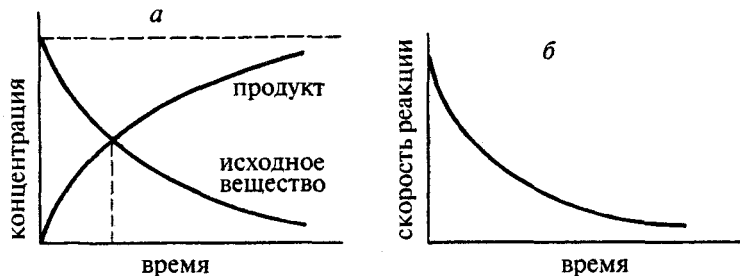


Рис. 6.1. Кинетические кривые (а) и зависимости скорости реакции от времени (б)

Указанные методы изучения скорости применимы к сравнительно медленно протекающим реакциям, в которых заметные количества продукта образуются за времена порядка секунд, минут или часов. Для изучения скоростей быстрых реакций, завершающихся в течение миллисекунд или быстрее, используются специальные методы (релаксации, импульсного фотолиза, струйные методы).

ОСНОВНОЙ ПОСТУЛАТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

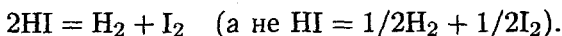
Количественная зависимость скорости реакции от концентрации реагентов описывается кинетическим уравнением, которое может быть достаточно сложным, поскольку очень часто стехиометрическое уравнение реакции не передает механизма процесса.

При кинетическом анализе используется следующий постулат: *скорость элементарной реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.*

Это правило было выражено в несколько иной форме впервые Н. Н. Бекетовым (1865 г.), а затем К. Гульбергом и П. Вааге (1867 г.). Его также называют *законом действия масс* (как и выражение для константы равновесия).

Элементарной называют реакцию, протекающую в одну стадию, механизм которой передается стехиометрическим уравнением. При этом стехиометрическое уравнение должно быть

записано так, чтобы коэффициенты перед формулами реагентов были бы минимальными целыми числами. Например, для разложения иодоводорода надо записать



В соответствии с основным постулатом для элементарной реакции



можем записать

$$w = k \cdot c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}. \quad (6.4)$$

Коэффициент пропорциональности k для каждой реакции при постоянной температуре является величиной постоянной. Он называется *константой скорости реакции* и численно равен скорости при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

Если реакция протекает в несколько стадий, то соотношение (6.4) выполняется для каждой стадии.

При известном механизме сложной реакции это дает систему дифференциальных уравнений типа (6.4), решение которой при дополнительном условии (задание начальных концентраций $c_{i,0}$ при $t = 0$) и уравнениях материального баланса позволяет найти уравнение зависимости скорости сложной реакции от концентраций ее участников¹⁾. Это так называемая прямая задача химической кинетики.

Более сложными являются обратные задачи — по экспериментальной зависимости скорости реакции от концентраций восстановить механизм. Они обычно имеют несколько решений, и для нахождения истинного механизма требуются дополнительные данные.

Очень часто скорость сложных химических реакций описывается похожим на (6.4) уравнением

$$w = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = k c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B}, \quad (6.4a)$$

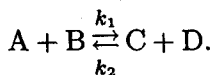
¹⁾ Для сложных реакций скорости накопления продуктов могут отличаться от скоростей расходования исходных веществ, и соотношения (6.2) и (6.3) справедливы отдельно для исходных веществ и отдельно для продуктов всей совокупности элементарных реакций.

где n_A , n_B и т. д. не равны стехиометрическим коэффициентам. Они могут быть как целыми, так и дробными, как положительными, так и отрицательными. Сумма показателей степеней $n = n_A + n_B + \dots$ называется *порядком реакции*, а величины n_A , n_B , \dots — порядком реакции по веществам А, В и др. соответственно.

Коэффициент пропорциональности k , так же как и для элементарных реакций, называют *константой скорости*. Размерность константы скорости $[k] = \text{время}^{-1} \cdot \text{конц}^{1-n}$.

С точки зрения учения о кинетике все химические реакции обратимы, т. е. превращения протекают как в прямом, так и в обратном направлениях, но с разными скоростями. Когда скорости прямой и обратной реакций станут равными друг другу, наступает состояние химического равновесия. На этом основан кинетический вывод уравнения для константы равновесия.

Рассмотрим реакцию



Пусть механизм процесса точно соответствует уравнению реакции; тогда скорость взаимодействия А + В описывается уравнением $w_1 = k_1 \cdot c_A \cdot c_B$, а скорость обратного процесса описывается уравнением

$$w_2 = k_2 \cdot c_C \cdot c_D.$$

Изменение концентрации любого участника реакции происходит в результате как *прямой*, так и *обратной* реакции. Поэтому

$$w = w_1 - w_2 = k_1 c_A c_B - k_2 c_C \cdot c_D.$$

При равновесии $w_1 = w_2$ и

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = K, \quad (6.5)$$

где K — константа равновесия.

Однако при определенных условиях (например, когда продукты выводятся из сферы реакции) реакции могут протекать только в одном направлении — до практически полного

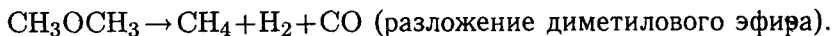
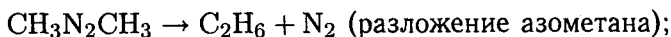
исчезновения исходных веществ. Такие реакции называются *необратимыми*, или *односторонними*.

При описании зависимости скорости реакции от концентрации мы в основном ограничимся этой группой реакций.

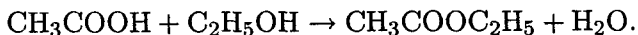
Молекулярность и порядок реакции

Для характеристики элементарных реакций используют понятие о молекулярности.

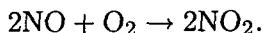
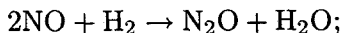
Молекулярность определяется числом частиц, одновременно взаимодействующих в элементарном акте. Для простых реакций, идущих в одну стадию, молекулярность равна числу молекул исходных веществ, определяемому стехиометрическим уравнением. Если реакция идет в несколько стадий, то молекулярность приписывают каждой из них. Таким образом, для определения молекулярности необходимо знать механизм химической реакции. Известны моно-, би- и тримолекулярные реакции. Примером мономолекулярных реакций могут служить реакции изомеризации (внутримолекулярной перегруппировки), термического разложения:



Примеры бимолекулярных реакций:



Тримолекулярных реакций известно немного. Это, например, реакции

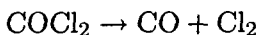


Реакции более высокой молекулярности неизвестны. Причина заключается в крайне малой вероятности столкновения четырех или более молекул.

В отличие от молекулярности *порядок реакции* — понятие формальное, поскольку в большинстве случаев не отражает

механизма реакции. Однако, зная порядок, можно судить о соответствии ему предполагаемого механизма процесса (т. е. совокупности промежуточных элементарных реакций). Если предполагаемый механизм приводит к иному порядку, чем экспериментально наблюдаемый, то он неверен. Правда, иногда бывает возможным предложить несколько механизмов, приводящих к одному и тому же порядку. В этом случае для выбора истинного механизма требуются дополнительные сведения.

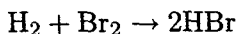
Порядок реакции может быть равным молекулярности или быть меньше ее. Он может быть не только целым, но и дробным и даже отрицательным. Так, скорость реакции разложения фосгена



при температурах от 80 до 180°C описывается уравнением

$$w = -\frac{dc_{\text{COCl}_2}}{dt} = k \cdot c_{\text{COCl}_2} \cdot c_{\text{Cl}_2}^{1/2},$$

а скорость реакции взаимодействия брома с водородом



описывается еще более сложным уравнением:

$$w = \frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{k c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k' \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}}.$$

Кинетическое уравнение отражает лишь конечный результат совокупности элементарных реакций, протекающих по сложному механизму. Поэтому обычно, особенно для сложных реакций, стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции ничего общего с порядком реакции не имеют.

Иногда невозможно подобрать n_i в широких пределах изменения концентраций. Это означает, что по мере расходования исходных веществ порядок меняется.

Наряду с реакциями, скорость которых описывается уравнениями типа 6.4а или более сложными уравнениями типа

$$w = \frac{\sum k_i c_i^{n_i}}{\sum k_j c_j^{n_j}},$$

известны также сложные реакции, протекающие в колебательном режиме. Примером может служить разложение перекиси водорода в присутствии окислительно-восстановительной пары иод—иодид или окисление лимонной кислоты броматом калия в присутствии пары $\text{Ce}^{4+}-\text{Ce}^{3+}$ (реакция Белоусова—Жаботинского).

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ОДНОСТОРОННИХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим некоторые примеры реакций, порядок которых дается целым числом.

В реакциях *нулевого порядка* скорость реакции от концентрации не зависит:

$$w = k \quad \text{или} \quad -\frac{dc}{dt} = k. \quad (6.6)$$

Это имеет место в тех случаях, когда убыль вещества в результате протекания химической реакции восполняется поставкой его из другой фазы. Примером может служить омыление водой малорастворимых в воде сложных эфиров в присутствии эфирного слоя.

Нулевой порядок наблюдается также, если скорость процесса лимитируется подачей энергии, необходимой для активации реагирующих молекул. Например, при фотохимических реакциях определяющим фактором может служить количество поглощенного света, а не концентрация веществ.

Часто в каталитических реакциях скорость определяется концентрацией катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Для реакций *первого порядка*

$$w = kc \quad \text{или} \quad -\frac{dc}{dt} = kc. \quad (6.7)$$

Уравнением первого порядка могут описываться скорости мономолекулярных реакций (изомеризация, термическое разложение и др.), а также ряда реакций с более сложным механизмом, например гидролиза сахарозы с образованием глюкозы и фруктозы. Эта реакция бимолекулярная, однако из-за

наличия большого избытка воды скорость зависит только от концентрации сахарозы.

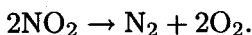
Скорость реакций *второго порядка* описывается уравнением

$$w = k \cdot c_1 \cdot c_2, \quad (6.8)$$

а при $c_1 = c_2$ — уравнением

$$w = kc^2. \quad (6.8a)$$

Примерами реакций, скорость которых описывается уравнением второго порядка, являются: взаимодействие иода с водородом с образованием йодистого водорода, разложение йодистого водорода, омыление ацетоуксусного эфира щелочью, а также разложение диоксида азота



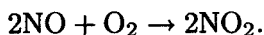
Для реакций *третьего порядка*

$$w = kc_1c_2c_3. \quad (6.9)$$

В простейшем случае при $c_1 = c_2 = c_3$

$$w = kc^3. \quad (6.9a)$$

По третьему порядку идет, например, реакция окисления оксида азота до диоксида:



Для получения зависимости концентрации от времени для реакций нулевого, первого и более высоких порядков при $c_A = c_B = \dots$ надо проинтегрировать дифференциальные уравнения для скорости реакции при начальном условии: $c = c_0$ при $t = 0$.

Реакции нулевого порядка. Интегрирование (6.6) дает

$$c_0 - c = kt, \quad (6.10)$$

откуда видно, что концентрация реагирующего вещества линейно убывает со временем. Размерность константы скорости совпадает с размерностью скорости. Подставляя в (6.10) $c = c_0/2$,

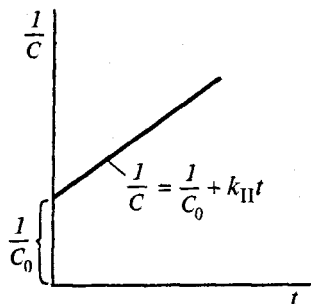
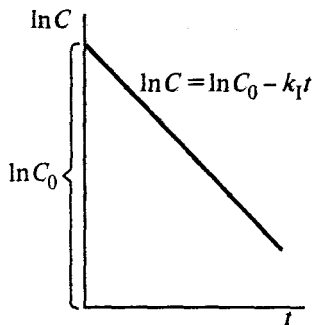


Рис. 6.2. Зависимость $\ln c = f(t)$ для реакции первого порядка

Рис. 6.3. Зависимость $\frac{1}{c} = f(t)$ для реакции второго порядка

найдем время, за которое прореагирует половина исходного вещества, $\tau_{1/2}$ (время полупревращения):

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k_0}.$$

Реакции первого порядка. Интегрирование (6.7) дает

$$\ln \frac{c_0}{c} = k_1 t. \quad (6.11)$$

Видно, что константа скорости имеет размерность, обратную времени (обычно с^{-1}), и не зависит от единиц концентрации.

Подставляя в (6.11) $c = c_0/2$, найдем время полупревращения:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}.$$

Время полупревращения не зависит от исходной концентрации реагирующего вещества.

Характерной для реакций первого порядка является следующая из (6.11) линейная зависимость логарифма концентрации от времени (рис. 6.2), которую можно использовать для определения константы скорости из экспериментальных данных.

Реакции второго порядка (при $c_A = c_B$). Интегрируя (6.8a), получим

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_{II} t. \quad (6.12)$$

В этом случае от времени линейно зависит $\frac{1}{c}$ (рис. 6.3).

Видно, что размерность константы скорости (время⁻¹ · конц⁻¹) зависит от единиц концентрации. Если время выражено в секундах, а концентрация в молях на литр, то размерность k_{II} — литр/моль · с.

Время полупревращения в случае реакций второго порядка

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{c_0 k_{II}}$$

обратно пропорционально начальной концентрации.

Полученные результаты сведены в табл. (6.1), где также даны решения и вытекающая из них информация для реакций третьего и произвольного n -го порядка при $n \neq 1$. Легко убедиться, что все соотношения для реакций различного порядка, кроме первого, могут быть получены из результатов, приведенных в последней графе таблицы при подстановке соответствующих значений n .

Приведенный материал показывает, что константы скорости реакций разных порядков являются разными физическими величинами. Они имеют разную размерность ($[k] = \text{конц}^{1-n} \times \text{время}^{-1}$). Поэтому их сопоставление смысла не имеет. Сравнить надо скорости реакций.

В общем случае, когда концентрации участников реакции и стехиометрические коэффициенты неодинаковы, для получения зависимости концентрации от времени удобно перейти от концентраций к количествам веществ, прореагировавших в единице объема. Из равенства (6.2) для конечных изменений концентрации следует

$$\frac{c_{0A} - c_A}{\nu_A} = \frac{c_{0B} - c_B}{\nu_B} = \frac{c_C - c_{0C}}{\nu_C} = \frac{c_D - c_{0D}}{\nu_D}, \quad (6.2a)$$

где c_{0i} и c_{0j} ($i = A, B, \dots, j = C, D, \dots$) означают начальные концентрации исходных веществ и продуктов (для продуктов обычно они равны нулю).

Обозначим

$$x = \frac{c_{0i} - c_i}{\nu_i} = \frac{c_j - c_{0j}}{\nu_j}. \quad (6.26)$$

ТАБЛИЦА 6.1

Кинетические уравнения реакций различных порядков и их решения

| Порядок реакции | Уравнение скорости | Результаты интегрирования | Размерность константы скорости | Функция концентрации (с), линейно зависящая от времени | $\tau_{1/2}$ |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 0 | $-\frac{dc}{dt} = k_0$ | $c_0 - c = k_0 t$ | $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$ | c | $\frac{c_0}{2k_0}$ |
| 1 | $-\frac{dc}{dt} = k_1 c$ | $\ln \frac{c_0}{c} = k_1 t$ | С^{-1} | $\ln c$ | $\frac{\ln 2}{k_1}$ |
| 2 | $-\frac{dc}{dt} = k_{11} c^2$ | $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_{11} t$ | $\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{С}}$ | $\frac{1}{c}$ | $\frac{1}{c_0 \cdot k_{11}}$ |
| 3 | $-\frac{dc}{dt} = k_{111} c^3$ | $\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k_{111} t$ | $\frac{\text{Л}^2}{\text{МОЛЬ}^2 \cdot \text{С}}$ | $\frac{1}{c^2}$ | $\frac{3}{2k_{111}c_0}$ |
| n | $-\frac{dc}{dt} = k_n c^n$ | $\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} = (n-1)k_n t$ | $\left(\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}}\right)^{n-1} \cdot \frac{1}{\text{С}}$ | $\frac{1}{c^{n-1}}$ | $\frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1)c_0^{n-1}}$ |

В начальный момент, т. е. при $t = 0$, $x = 0$. По мере протекания реакции x увеличивается, т. е. x характеризует глубину протекания реакции.

Можно через x выразить концентрации всех участников реакции:

$$\begin{aligned}c_i &= c_{0i} - \nu_i x; \\c_j &= c_{0j} + \nu_j x.\end{aligned}\tag{6.13}$$

Тогда

$$\frac{dc_i}{dt} = -\nu_i \frac{dx}{dt}; \quad \frac{dc_j}{dt} = \nu_j \frac{dx}{dt}$$

и производная от x по времени будет равна скорости реакции в целом:

$$w = \frac{dx}{dt}.$$

Поэтому уравнение для скорости односторонней реакции (6.4а) можно переписать, как

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{0A} - \nu_A x)^{n_A} \cdot (c_{0B} - \nu_B x)^{n_B}.\tag{6.14}$$

Получили обыкновенное дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными, которое надо проинтегрировать при условии

$$x = 0 \quad \text{при} \quad t = 0.$$

Решение получается в аналитическом виде для целых n_i , а также в случае дробных n_i при одинаковых отношениях c_{0i}/ν_i .

СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

При определении порядка реакции для того, чтобы можно было использовать более простые решения кинетических уравнений, эксперимент удобно проводить либо при равных исходных концентрациях реагирующих веществ²⁾, либо при

²⁾ Если стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции одинаковы.

большом избытке всех реагентов, кроме одного. В последнем случае по мере протекания реакции заметно изменяется концентрация лишь реагента, взятого в малом количестве. Концентрации остальных веществ практически остаются постоянными. Исследуя изменение концентрации взятого в малом количестве вещества, можно определить порядок реакции по этому веществу. Затем такую же операцию надо провести с каждым из остальных участников реакции. Общий порядок реакции равен сумме порядков по отдельным реагирующим веществам.

Рассмотрим наиболее часто используемые способы определения порядка.

1. Способ подстановки. Подстановка экспериментальных результатов по зависимости концентрации от времени в уравнения скорости реакции первого, второго и третьего порядков. Если использование одного из этих уравнений дает постоянную величину константы скорости, реакция имеет соответствующий порядок. Примеры приведены в табл. 6.2 и 6.3.

Согласно данным, приведенным в табл. 6.2, константа скорости реакции инверсии сахарозы, рассчитанная по уравнению первого порядка, сохраняет постоянную величину, в то время как расчет по уравнению реакции второго порядка приводит к увеличивающимся по мере протекания реакции значениям k_{II} .

ТАБЛИЦА 6.2

Скорость реакции инверсии сахарозы при 25°C (0,01 М раствор)

| t , мин | c_0/c | $k_I = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$, мин ⁻¹ | $k_{II} = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c}$, л · мин ⁻¹ · моль ⁻¹ |
|-----------|---------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0 | 1 | | |
| 1435 | 1,081 | $5,43 \cdot 10^{-5}$ | $5,64 \cdot 10^{-3}$ |
| 4315 | 1,266 | $5,47 \cdot 10^{-5}$ | $6,10 \cdot 10^{-3}$ |
| 7070 | 1,464 | $5,39 \cdot 10^{-5}$ | $6,56 \cdot 10^{-3}$ |
| 11360 | 1,830 | $5,32 \cdot 10^{-5}$ | $7,31 \cdot 10^{-3}$ |
| 14170 | 2,117 | $5,29 \cdot 10^{-5}$ | $7,88 \cdot 10^{-3}$ |
| 16935 | 2,466 | $5,33 \cdot 10^{-5}$ | $8,05 \cdot 10^{-3}$ |
| 19815 | 2,857 | $5,30 \cdot 10^{-5}$ | $9,37 \cdot 10^{-3}$ |
| 29925 | 4,962 | $5,35 \cdot 10^{-5}$ | $13,24 \cdot 10^{-3}$ |

Реакция первого порядка: $k_{cp} = (5,36 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$.

Скорость реакции омыления эфира при 25°C:
 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

| t, c | $c_{\text{эф}} = c_{\text{щел}}$ | $k_I = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}, \text{c}^{-1}$ | $k_{II} = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c}, \text{c}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$ |
|---------------|----------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0 | 0,0200 = c_0 | | |
| 300 | 0,0128 | 0,00149 | 0,094 |
| 900 | 0,00776 | 0,00105 | 0,090 |
| 1380 | 0,00540 | 0,00093 | 0,090 |
| 2100 | 0,00426 | 0,00073 | 0,083 |
| 3300 | 0,00289 | 0,00058 | 0,090 |
| 7200 | 0,00138 | 0,00037 | 0,095 |

Реакция второго порядка: $k_{\text{ср}} = 0,090 \pm 0,002$

Для реакции омыления ацетоуксусного эфира (табл. 6.3) постоянную величину имеет константа скорости, рассчитанная по уравнению второго порядка, тогда как расчет по уравнению первого порядка приводит к закономерно уменьшающимся величинам k_I .

Термин «постоянная величина» здесь, как и всегда при обработке экспериментальных данных, означает то, что рассчи-

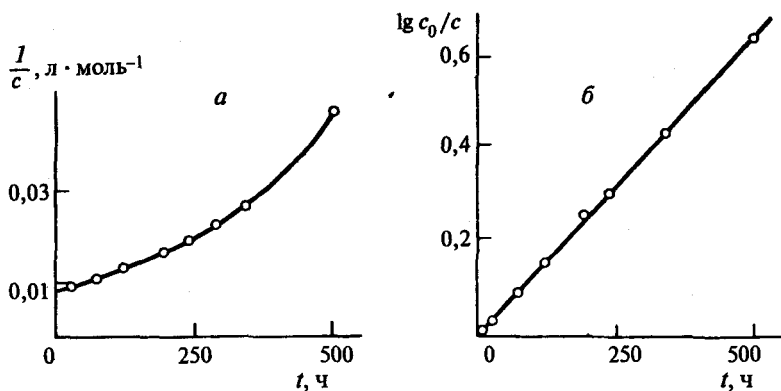


Рис. 6.4. Обработка экспериментальных данных по инверсии сахарозы в координатах $\frac{1}{c} = f(t)$ и $\lg \frac{c_0}{c} = f(t)$ (соответственно а и б)

танный из этих данных параметр случайным образом отклоняется от некоторого среднего значения, т. е. имеется некоторый разброс рассчитанных величин, но нет систематического изменения их по мере протекания процесса.

Часто более удобной бывает графическая проверка применимости кинетических уравнений. В этом случае выясняется, какая из указанных в пятом столбце табл. 6.1 функций от концентрации дает линейную зависимость от времени. Для примера на рис. 6.4 приведены графики для реакции инверсии сахарозы.

Если опытные данные не удовлетворяют ни одному из уравнений для целочисленных значений n , то это означает, что реакция характеризуется более сложным кинетическим уравнением.

2. Способ Вант-Гоффа основан на графическом представлении экспериментальных результатов в логарифмических координатах: $\lg w = f(\lg c)$. Если прологарифмировать уравнение $w = kc^n$, получим

$$\lg w = \lg k + n \lg c. \quad (6.15)$$

График зависимости $\lg w$ от $\lg c$ должен быть прямой, тангенс угла наклона которой равен порядку реакции. Величины скорости находятся графическим дифференцированием кинетической кривой $w = f(c)$.

3. Способ Оствальда—Нойеса основан на определении времени, в течение которого концентрация вещества уменьшается в определенное число раз. Из решения кинетического уравнения для скорости реакции n -го порядка (табл. 6.1) для времени уменьшения концентрации в ν раз ($c = \frac{c_0}{\nu}$) получим

$$\tau_{1/\nu} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \frac{\nu^{n-1} - 1}{c_0^{n-1}} \quad (6.16)$$

или после логарифмирования

$$\lg \tau_{1/\nu} = \lg \frac{\nu^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \lg c_0. \quad (6.17)$$

В координатах $\lg \tau_{1/\nu} = f(\lg c_0)$ этому уравнению соответствует прямая, тангенс угла наклона которой равен $1 - n$.

Определение порядка реакции $\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ по времени полупревращения

| c_0 , моль/л | $\tau_{1/2}$, ч | $k = \frac{1}{c_0 \tau_{1/2}}, \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$ |
|----------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 0,05 | 37,03 | $1,50 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,10 | 19,15 | $1,45 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,20 | 9,45 | $1,47 \cdot 10^{-4}$ |

Для определения порядка проводят опыты с разными начальными концентрациями и находят соответствующие значения времени, за которые концентрация уменьшилась в ν раз. Расчет можно проводить и по одной экспериментальной кривой, принимая за начало отсчета различные ее точки.

Частным случаем этого метода является определение порядка по зависимости периода полупревращения $\tau_{1/2}$ от концентрации c_0 . Для реакций первого порядка это время не зависит от начальной концентрации, для реакций второго порядка $\tau_{1/2}$ обратно пропорционально концентрации, а для третьего порядка — обратно пропорционально квадрату концентрации. Один из примеров приведен в табл. 6.4.

Из этих результатов можно сделать вывод о том, что скорость данной реакции описывается уравнением второго порядка.

СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Многие реакции имеют дробный или изменяющийся во времени порядок, поскольку они протекают по механизму, включающему более одной стадии.

Сложные реакции состоят из различных комбинаций простых стадий, протекающих с разной скоростью. Скорость всего процесса обычно является сложной функцией скоростей отдельных стадий. При анализе кинетики сложных реакций обычно принимают, что каждая отдельная стадия протекает независимо от других.

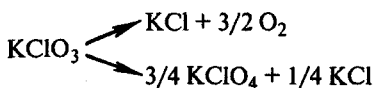
Рассмотрим некоторые типичные случаи сложных реакций.

Параллельные реакции

Параллельными называются такие реакции, в которых взятые вещества реагируют одновременно в двух или более направлениях:

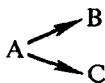


Примерами таких реакций могут служить разложение бертолетовой соли



или нитрование бромбензола, при котором получается смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров нитробромбензола.

В простейшем случае двух параллельных реакций первого порядка



легко получить кинетическое уравнение.

Запишем скорости обеих реакций:

$$w_1 = \frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x), \quad (6.18a)$$

$$w_2 = \frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x), \quad (6.18b)$$

где x_1 и x_2 — числа молей В и С в единице объема к моменту времени t ; $x = x_1 + x_2$ — количество прореагировавших молей А; $a = c_0$ — исходная концентрация А. Отсюда

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x) = (k_1 + k_2)(a - x). \quad (6.19)$$

Интегрирование при условии $x = 0$ при $t = 0$ дает

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}. \quad (6.20)$$

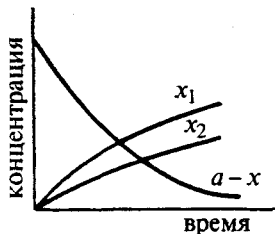


Рис. 6.5. Кинетические кривые для двух параллельных реакций первого порядка

Получили такое же уравнение, как для простой реакции 1-го порядка. Роль константы скорости здесь играет сумма констант скоростей параллельных реакций. Для определения k_1 и k_2 наряду с полученным решением используют соотношение

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}, \quad (6.21)$$

которое получается после деления (6.18а) на (6.18б) и интегрирования полученного уравнения $\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2}$ в пределах от 0 до x_1 и x_2 .

Кинетические кривые для рассмотренного случая схематически показаны на рис. 6.5.

Сопряженные реакции

Сопряженные реакции — это частный случай параллельных реакций



в которых только одно вещество является общим для одновременно идущих реакций.

Характерная особенность сопряженных реакций состоит в том, что одна из реакций (например, I) идет лишь тогда, когда одновременно с ней протекает другая реакция (реакция II), т. е. вторая реакция вызывает (индуцирует) протекание первой. Например, реакции окисления пероксидом водорода бензола или HI могут идти лишь в том случае, если параллельно с ними протекает реакция окисления пероксидом водорода двухвалентного железа.

Особенность механизма заключается в том, что промежуточные вещества второй реакции вступают во взаимодействие с веществом В и фактически являются исходными для первой реакции.

Сопряженные реакции играют исключительную роль в биологических системах, например в процессах переноса энергии азотфосфорными соединениями (АТФ и др.). Некоторые из них были рассмотрены ранее (см. с. 116).

Противоположно направленные (обратимые) реакции

Так называют реакции, в которых наряду с превращением исходных веществ в продукты протекает с заметной скоростью и противоположно направленная реакция превращения продуктов в исходные вещества. Такие реакции идут до достижения равновесия.

Рассмотрим простейший случай обратимой реакции первого порядка:



Пусть в исходном состоянии ($t = 0$) концентрации А и В равны соответственно a и b , а в любой момент времени — $(a - x)$ и $(b + x)$. Тогда скорость прямой реакции будет равна

$$w_1 = k_1(a - x),$$

а скорость обратной:

$$w_2 = k_2(b + x).$$

Общая скорость

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x). \quad (6.22)$$

Преобразуя (6.22), получим

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right). \quad (6.23)$$

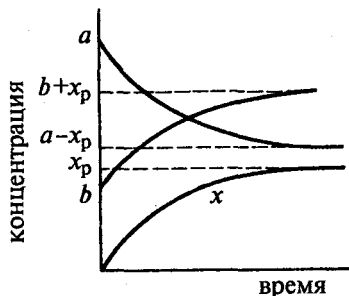


Рис. 6.6. Кинетические кривые обратимой реакции первого порядка

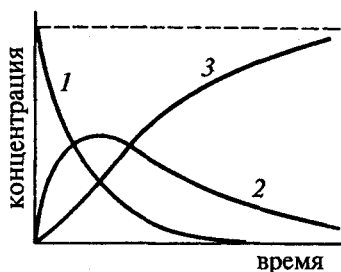


Рис. 6.7. Кинетические кривые двух последовательных реакций первого порядка (объяснения в тексте)

Поскольку при равновесии $\frac{dx}{dt} = 0$, то $\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} = x_\infty$, где x_∞ — изменение концентрации А или В при переходе от исходного состояния к равновесному.

Интегрируя (6.23) при условии $x = 0$ при $t = 0$, получим формулу

$$\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = (k_1 + k_2)t, \quad (6.24)$$

аналогичную решению для необратимой реакции первого порядка, но в нее вместо c_0 входит x_∞ , а вместо константы скорости — сумма $k_1 + k_2$.

Для расчета k_1 и k_2 надо вместе с (6.24) использовать то, что отношение k_1/k_2 равно константе равновесия. Из (6.22) при $\frac{dx}{dt} = 0$ получим

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = K. \quad (6.25)$$

Изменение концентрации участников реакции показано на рис. 6.6.

При экспериментальном изучении кинетики обратимых реакций (особенно в случае быстрых реакций) используют *метод релаксации*.

Релаксацией называют постепенный переход системы из неравновесного состояния, вызванного внешним воздействием,

в состояние термодинамического равновесия. Скорость релаксации характеризуют временем τ , за которое измеряемая характеристика изменяется в «е» раз. В зависимости от типа процесса время релаксации τ может иметь разную величину: от 10^{-18} с — для сверхбыстрых процессов до 10^6 лет — для очень медленных.

В методе релаксации реагирующую систему первоначально приводят в состояние равновесия при определенных условиях. Затем быстро меняют одно из условий (например, температуру или давление) и следят за эволюцией системы в сторону нового равновесия.

В соответствии с (6.24) для обратимой реакции 1-го порядка³⁾ время релаксации

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2}$$

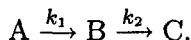
и уравнение (6.24) можно записать как

$$\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \frac{t}{\tau}.$$

Для быстрых ионных реакций в растворах используют метод температурного скачка, заключающийся в том, что через ячейку с раствором разряжают высоковольтный конденсатор. Таким образом можно повысить температуру на $2-10^\circ$ за 10^{-6} с. За изменением состава следят по электропроводности или спектрофотометрически. Это позволяет измерять времена релаксации от 1 до 10^{-6} с.

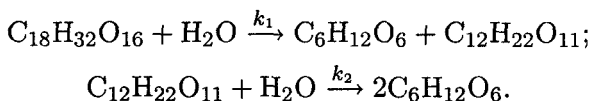
Последовательные (консекутивные) реакции

Последовательные реакции протекают через ряд стадий, в каждой из которых претерпевает превращение продукт, образовавшийся в предыдущей стадии:



³⁾ При небольших отклонениях от равновесия процесс релаксации описывается уравнением 1-го порядка по отклонению от равновесной концентрации и для обратимых реакций с порядком $n > 1$.

Так, гидролиз трисахаридов протекает в две последовательные стадии. В первой получают дисахарид и моносахарид, а во второй дисахарид расщепляется до моносахарида:



В общем случае число стадий может быть больше двух. Кинетика последовательных реакций описывается системой дифференциальных уравнений, которая может быть решена лишь методами численного интегрирования. В аналитическом виде получаются решения только для совокупности последовательных реакций первого порядка.

Если одна из стадий протекает значительно медленнее других, то скорость всего процесса определяется скоростью этой стадии.

Особый интерес представляют промежуточные вещества, например вещество В в написанной выше реакции. Концентрация этого вещества зависит от скоростей его образования ($A \rightarrow B$) и превращения ($B \rightarrow C$).

На рис. 6.7 показано изменение количеств веществ А (кривая 1), В (кривая 2) и С (кривая 3) по мере протекания реакции. Прохождение кривой 2 через максимум означает, что вещество В сначала накапливается, а потом исчезает. Высота максимума и время его достижения могут быть самыми разными.

Кривая 3, характеризующая накопление продукта, имеет точку перегиба, соответствующую максимуму на кривой 2. Расчеты показывают, что при малых отношениях k_1/k_2 начальная часть кривой 3 практически совпадает с осью абсцисс. Этот период развития процесса называют периодом *индукции*.

В связи со сложностью точного анализа последовательных реакций в химической кинетике используются приближенные методы, позволяющие упростить системы дифференциальных уравнений. Основным методом такого рода является метод стационарных концентраций, предложенный М. Боденштейном. В нем предполагается, что если концентрации промежуточных продуктов малы, то их можно считать стационарными, т. е. не меняющимися в течение всего процесса.

Это приближение достаточно хорошо выполняется, если промежуточные продукты обладают высокой реакционной способностью ($k_2 \gg k_1$), что наблюдается, в частности, в каталитических (в том числе ферментативных) и цепных реакциях, а также в других процессах с участием активных промежуточных частиц. Важной особенностью таких процессов является быстрое установление в системе режима, при котором разность скоростей образования и расходования промежуточных частиц становится малой по сравнению с самими скоростями. Этот режим и называют *стационарным* (точнее назвать его квазистационарным, так как концентрации участников процессов изменяются).

Проиллюстрируем применение метода стационарных концентраций в случае двух последовательных реакций первого порядка. Кинетические уравнения имеют вид

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A; \quad \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B; \quad \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B. \quad (6.26)$$

Используя условие квазистационарности, получим

$$k_1 c_A \simeq k_2 c_B.$$

С помощью последнего выражения можно исключить концентрацию промежуточного вещества В:

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B \simeq k_1 c_A. \quad (6.27)$$

В результате получили, что скорость сложного процесса определяется скоростью наиболее медленной первой стадии и зависит только от одной из констант скоростей — от k_1 . Отметим, что такой же результат получается из точного решения системы дифференциальных уравнений (6.26) при условии $k_2 \gg k_1$.

Частным случаем квазистационарного приближения является квазиравновесное приближение. Его можно использовать, если одна из стадий процесса обратима, причем равновесие устанавливается чрезвычайно быстро. Это приближение будет использовано при рассмотрении теории активированного комплекса и при выводе уравнения скорости ферментативных реакций.

СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

В открытой системе изменение количества вещества в единицу времени происходит как в результате реакции, так и вследствие поступления этого вещества в систему и увода из нее.

Проблема описания хода реакции в открытых системах даже при постоянной температуре чрезвычайно сложна. Здесь мы рассмотрим лишь простейший случай гомогенной реакции в так называемом *реакторе идеального смешения*.

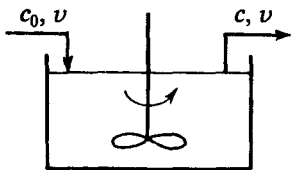


Рис. 6.8. Схема реактора идеального смешения

Схема реактора показана на рис. 6.8. Он представляет собой проточный сосуд, в который поступают исходные реагенты и выходят продукты реакции вместе с непрореагировавшими исходными веществами. В реакторе созданы такие условия, чтобы концентрации веществ в каждой точке его были бы одинаковыми (идеальное перемешивание). Реактор термостатирован ($T = \text{const}$). Исходные вещества поступают с избытком газа-носителя или растворителя (чтобы можно было считать скорость движения среды постоянной).

Рассмотрим случай, когда скорость реакции $A \rightarrow B$ зависит от концентрации одного исходного реагента A .

Пусть V — объем реактора, v — объемная скорость поступления (и вывода) смеси, c_0 — концентрация A на входе в реактор, $c(t)$ — концентрация A в реакторе и на выходе, $w(c)$ — скорость превращения A .

Уравнение баланса для реактора записывается следующим образом:

$$V \frac{dc}{dt} = vc_0 - vc - V \cdot w.$$

Слева записано изменение количества вещества A в реакторе в единицу времени. Первое слагаемое правой части дает количество поступающего в реактор вещества A , второе — выходящее

го. Третье слагаемое показывает количество A , реагирующего в единицу времени.

Через некоторое время в реакторе устанавливается стационарный режим, при котором концентрации перестают изменяться со временем.

Для стационарного состояния ($\frac{dc}{dt} = 0$)

$$c_0 - c_{\text{стац}} = \frac{V}{v} w = \tau_{\text{п}} \cdot w. \quad (6.28)$$

Отношение $\frac{V}{v}$ показывает среднее время пребывания элементарного объема смеси в реакторе. С помощью этого уравнения можно более точно определять скорость химической реакции по сравнению с величиной, получаемой дифференцированием кинетической кривой в экспериментах в закрытой системе при $V = \text{const}$.

Найденная по уравнению (6.28) скорость соответствует стационарному составу $c_{\text{стац}}$ реакционной смеси. Изменяя состав подаваемого раствора (c_0) или время пребывания ($\tau_{\text{п}}$), можно получать разную стационарную концентрацию и находить соответствующее значение скорости w .

Рассмотрим два частных случая.

1. Скорость реакции описывается уравнением 1-го порядка:

$$w = kc \quad \text{и} \quad c_0 - c = \tau_{\text{п}} \cdot kc.$$

Отсюда

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \tau_{\text{п}} \cdot k}. \quad (6.29)$$

Из (6.29) видно, что если $\tau_{\text{п}} \cdot k \rightarrow 0$, то $c \rightarrow c_0$, и превращение исходного вещества практически не происходит. Если же $\tau_{\text{п}} \cdot k \rightarrow \infty$, то $c \rightarrow 0$, т. е. все исходное вещество прореагирует.

2. Скорость реакции описывается уравнением нулевого порядка:

$$w = w_0 = \text{const} \quad \text{и} \quad c_0 - c = \tau_{\text{п}} \cdot w_0.$$

При увеличении $\tau_{\text{п}}$ степень превращения увеличивается и при $\tau_{\text{п}} \geq \frac{c_0}{w_0}$ на выходе из реактора $c = 0$, т. е. при этом условии все исходное вещество превращается в продукт.

Рассмотрим теперь обратимую реакцию первого порядка:

$$w = k_1 c_A - k_2 c_B = k_1 c - k_2 (c_0 - c) = (k_1 + k_2)c - k_2 c_0.$$

Для стационарного режима из (6.28) получаем

$$c_0 - c = \tau_n [(k_1 + k_2)c - k_2 c_0],$$

откуда

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1 + k_2 \tau_n}{(k_1 + k_2) \tau_n + 1}. \quad (6.30)$$

Отсюда при $\tau_n \rightarrow 0$ $c \rightarrow c_0$, а при $\tau_n \rightarrow \infty$ $c \rightarrow c_0 \frac{k_2}{k_1 + k_2}$.

В таком случае для стационарного отношения концентраций получим

$$\frac{c_B}{c_A} = \frac{c_0 - c}{c} = \frac{k_1 \tau_n}{k_2 \tau_n + 1}. \quad (6.31)$$

Видно, что отношение стационарных концентраций отличается от равновесного ($K = \frac{k_1}{k_2}$). Отличия зависят от времени пребывания, и лишь при $\tau_n \rightarrow \infty$ стационарное отношение переходит в равновесное. Таким образом, в открытой системе сколь угодно долго могут поддерживаться термодинамически неравновесные концентрации веществ. Это справедливо и для более сложных (чем обратимая реакция первого порядка) химических процессов.

Полученный результат важен для понимания процессов в живых организмах — термодинамически неравновесных системах, сохраняющихся в близком к стационарному состоянию только благодаря обмену веществ с окружающей средой.

§ 2. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ РЕАКЦИЙ С ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ

Из величин, входящих в выражение для скорости химической реакции, от температуры зависит только константа

скорости. Концентрации не зависят от нее, а порядок реакции при не слишком большом изменении температуры обычно не меняется.

Эксперименты показывают, что с увеличением температуры скорость химической реакции быстро растет (константа скорости увеличивается). В большинстве случаев при повышении температуры на 10° скорость гомогенной реакции увеличивается в 2—4 раза (приближенное правило Вант-Гоффа). Температурный коэффициент

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} \approx 2-4.$$

Это означает, что при увеличении температуры на 100° для $\gamma = 2$ скорость возрастает в 2^{10} , т. е. приблизительно в 1000 раз, а при $\gamma = 4$ — в $4^{10} \approx 1\,000\,000$ раз. Величины γ для некоторых реакций и биологических процессов приведены в табл. 6.5.

ТАБЛИЦА 6.5

Примеры температурных коэффициентов реакций

| Реакция | Фаза | Порядок | Пределы температуры, $^\circ\text{C}$ | γ |
|----------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------------------------------------|----------|
| $\text{CH}_3\text{NNCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$ | газ | I | 290—330 | 1,9 |
| $\text{CH}_3\text{OOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow$ | раствор | II | 10—45 | 1,9 |
| $\text{KClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | раствор | III | 10—32 | 2,4 |
| $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow$ | газ | II | 283—293 | 2,5 |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | раствор | I | 25—55 | 3,6 |
| $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ | газ | I | 0—65 | 3,8 |
| Спиртовое брожение | раствор | | 30—70 | 2,0 |
| Развитие яйца лягушки | | | 0—25 | 2,7 |

Более точно зависимость константы скорости от температуры передает эмпирическое уравнение Аррениуса

$$\lg k = -\frac{A}{T} + B. \quad (6.32)$$

Согласно этому уравнению $\lg k$ линейно зависит от $1/T$. Постоянные A и B можно найти по экспериментальным значениям константы скорости при различных температурах (рис. 6.9).

Оказалось, что уравнение (6.32) хорошо выполняется для большого числа химических реакций. На рис. 6.9 в соответ-

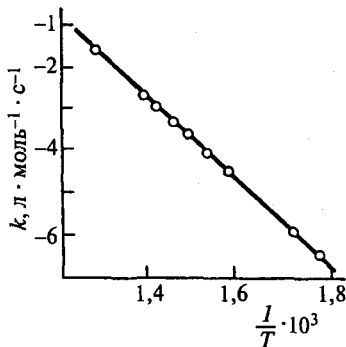
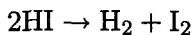


Рис. 6.9. Зависимость константы скорости реакции разложения HI от температуры в координатах Аррениуса

ствии с этим уравнением представлена зависимость логарифма константы скорости газофазной реакции



от обратной температуры. Точки хорошо ложатся на прямую, тангенс угла наклона которой $\text{tg } \beta = -A = -914 \text{ К}$.

При рассмотрении причин зависимости скорости реакций от температуры вводится понятие об энергии активации.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Для того чтобы молекулы прореагировали, они должны столкнуться. Но если подсчитать число соударений, например в газе, то окажется, что для не слишком малых давлений оно очень велико. И если бы каждое соударение приводило к взаимодействию, то реакции происходили бы мгновенно. Следовательно, не все соударения эффективны. Реагируют только молекулы, обладающие повышенной энергией. Для каждой реакции характерна определенная величина энергии активации E , показывающая тот необходимый избыток энергии (по сравнению со средним уровнем), которым должны обладать молекулы, чтобы реакция была возможной. Энергия активации рассчитывается на моль реагирующего вещества.

Каких-либо особых форм внутренней энергии, характерных для активных молекул, нет. Активная молекула может обладать повышенной кинетической энергией поступательного или вра-

щательного движения, повышенной энергией колебания атомов или группы атомов, повышенной энергией электронов.

Источники получения избыточной энергии могут быть различными:

1) термическая активация в результате подвода теплоты извне или использования теплоты, выделяющейся при экзотермической реакции;

2) действие различного рода излучений (свет, проникающая радиация, ультразвук);

3) действие быстрых частиц, возникающих при ядерном распаде или в электрическом разряде.

Сначала будем рассматривать термическую активацию. В этом случае принимается, что в системе в любой момент времени скорости и энергии молекул подчиняются распределению Максвелла—Больцмана (см. гл. 1), в соответствии с которым в газообразной системе всегда имеется определенная часть молекул, обладающих необходимым избытком энергии. Доля молекул, энергия которых больше или равна E , составляет $e^{-E/RT}$. При повышении температуры системы происходит перераспределение энергии между молекулами и увеличение этой доли.

С. Аррениус показал, что энергия активации связана с постоянной A уравнения (6.32) простым соотношением

$$E = 2,303A \cdot R,$$

где R — газовая постоянная.

Теории химической кинетики позволяют получить это соотношение более строго. Так, в теории активных соударений выводится уравнение

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (6.33)$$

содержащее два параметра (E и k_0), — уравнение Аррениуса.

Таким образом, анализируя экспериментальную зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры, можно найти энергию активации. Так, из приведенных на рис. 6.9 результатов получим, что энергия активации реакции разложения иодоводорода равна 186,4 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель k_0 при 298 К равен $9,17 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$.

Уравнение Аррениуса часто выполняется и для сложных реакций. В этих случаях параметр E не имеет простого физического смысла и является некоторой функцией энергии активации отдельных стадий. Поэтому его правильнее называть эффективной, или эмпирической, энергией активации. Параметр k_0 в случае элементарных реакций имеет достаточно простой физический смысл (см. далее § 3), а в случае сложных реакций его надо рассматривать как эмпирический параметр.

Используя уравнение Аррениуса, можно рассчитать, при каких величинах энергии активации выполняется правило Вант-Гоффа. Для этого надо записать уравнение (6.33) для температур $T + 10$ и T и делением полученных выражений найти температурный коэффициент γ . После логарифмирования и несложных преобразований получим

$$E = \frac{2,3RT(T + 10)}{10} \lg \gamma.$$

Отсюда для температур порядка 300 К при $\gamma = 2$ энергия активации

$$E \approx 12 \text{ ккал/моль} \approx 50 \text{ кДж/моль},$$

а при $\gamma = 4$

$$E \approx 25 \text{ ккал/моль} \approx 100 \text{ кДж/моль}.$$

Эти оценки показывают, что при температурах около 300 К правило Вант-Гоффа выполняется для реакций, характеризующихся величинами энергии активации в пределах 50—100 кДж/моль.

Из (6.33) после логарифмирования и дифференцирования получают дифференциальную форму уравнения Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \quad (6.34)$$

Соотношение (6.34) позволяет установить связь между энергиями активации прямой и обратной реакций и изменением внутренней энергии (или энтальпии). Для этого в уравнении изохоры реакции

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

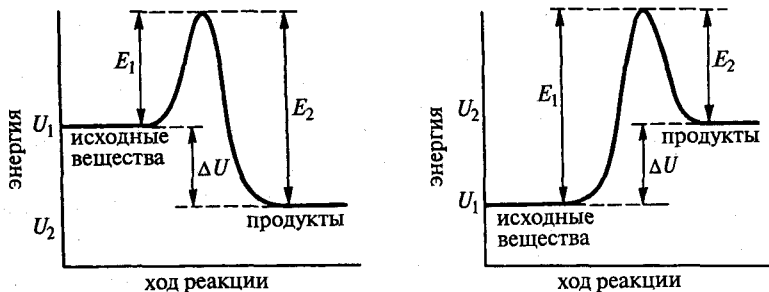


Рис. 6.10. Соотношение между энергиями активации прямой и обратной реакций и изменением внутренней энергии: слева — экзотермическая реакция, справа — эндотермическая реакция

выразим константу равновесия через отношение констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}.$$

Используя (6.34), получим

$$E_1 - E_2 = \Delta U. \quad (6.35)$$

Рис. 6.10 иллюстрирует полученное соотношение.

Если реакция экзотермична и выделяющаяся теплота не успевает отводиться, то реагирующая смесь нагревается, число активных молекул возрастает и скорость реакции увеличивается. В результате может произойти самовоспламенение, или так называемый тепловой взрыв. Если реакция эндотермична, то убыль активных молекул понижает температуру смеси, и для того, чтобы скорость реакции не уменьшалась, надо подводить теплоту извне. Полезно также заметить, что в случае эндотермической реакции энергия активации прямой реакции должна быть больше ΔU .

Для ряда сложных реакций не получается линейной зависимости $\lg k$ от $1/T$, т. е. уравнение Аррениуса в виде (6.33) не выполняется. В этих случаях эффективная энергия активации изменяется с температурой и ее находят, используя уравнение (6.34), по наклону касательной к кривой зависимости $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в нужной точке.

§ 3. ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СОУДАРЕНИЙ

На основе молекулярно-кинетической теории газов была разработана для бимолекулярных реакций теория, получившая название *теории активных соударений* (ТАС). Согласно этой теории реакция осуществляется при столкновении между молекулами реагирующих веществ. Во время столкновений происходит разрыв старых и образование новых химических связей.

Рассмотрим для примера бимолекулярную реакцию, в которой превращение осуществляется в результате соударения двух молекул А и В. Упрощенный расчет числа соударений между молекулами А и В в единицу времени в единице объема, основанный на молекулярно-кинетической теории газов, дает

$$z_0 = n_A \cdot n_B \cdot d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}},$$

где n — число молекул в единице объема; $d_{AB} = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$,

d — эффективный диаметр, $\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_B + m_A}$ — приведенная масса.

Если бы каждое соударение приводило к реакции, то скорость реакции, определяемая как изменение количества вещества в молях за единицу времени в единице объема (л), была бы равна

$$w = \frac{z_0}{N_A} = N_A \cdot c_A \cdot c_B \cdot d_{AB}^2 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2},$$

где $c_A = \frac{n_A}{N_A}$; $c_B = \frac{n_B}{N_A}$; N_A — число Авогадро, M — молекулярная масса.

Вводя долю активных соударений и учитывая, что для бимолекулярных реакций

$$w = k c_A \cdot c_B,$$

получим

$$k = N_A \cdot d_{AB}^2 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \cdot e^{-\frac{E+E_{cp}}{RT}}. \quad (6.36)$$

Основная зависимость от температуры содержится в экспоненте. Можно без особой погрешности принять, что предэкспоненциальный множитель от температуры не зависит. Тогда, учитывая, что в соответствии с молекулярно-кинетической теорией $E_{\text{ср}}$ пропорциональна температуре (например, для одноатомных молекул $E_{\text{ср}} = \frac{3}{2}RT$), получим

$$k = \text{const} \cdot e^{-E/RT}. \quad (6.37)$$

Предэкспоненциальный множитель (обозначим его через C) по физическому смыслу соответствует числу соударений молекул А с молекулами В в секунду, деленному на число Авогадро, при условии, что $c_A = c_B = 1$ моль/л. При температурах около 300 К он имеет величину $10^{10} - 10^{11}$ л/с · моль или $10^{13} - 10^{14}$ см³/с · моль.

Если учесть зависимость числа соударений от температуры, то

$$k = \text{const}_1 \sqrt{T} \cdot e^{-E/RT}. \quad (6.37a)$$

Отсюда после логарифмирования и дифференцирования

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E + \frac{1}{2}RT}{RT^2}.$$

Так как E имеет величину порядка десятков тысяч калорий, а второе слагаемое — порядка T кал, то вклад его невелик (во всяком случае при больших энергиях активации и не слишком высоких температурах).

Расчет⁴⁾ по формуле (6.36) в ряде случаев приводит к согласию теории и эксперимента. Так, для реакции разложения иодоводорода расчет по (6.36) из экспериментальных значений k дает $E = 186,4$ кДж/моль, а по температурной зависимости k (6.37) $E = 192$ кДж/моль (с учетом 6.37а $E = 186$ кДж/моль). Однако обычно, особенно для реакций с участием достаточно сложных молекул, опытная константа скорости меньше,

⁴⁾ Надо иметь в виду, что теория активных соударений не дает возможности теоретического расчета энергий активации исходя из свойств реагирующих молекул. Она только обосновывает даваемую уравнением Аррениуса зависимость константы скорости от температуры. При всех расчетах по ТАС величина E находится из эксперимента.

чем рассчитанная. Различия получаются из-за несовпадения величин предэкспоненциального множителя. Например, для реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$

$$k_3/k_p \approx 0,05.$$

Это означает, что не все активные соударения приводят к реакции.

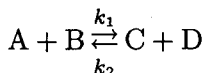
Для того чтобы привести теорию в соответствие с экспериментом, вводят так называемый стерический множитель P и выражение для константы скорости записывают в виде

$$k = P \cdot C \cdot e^{-E/RT}. \quad (6.38)$$

Для различных реакций P имеет величину от 1 до 10^{-8} . Возможной причиной отклонений является необходимость определенного расположения молекул друг относительно друга при соударениях. Кроме того, избыточная энергия может не успеть перераспределиться между связями так, чтобы произошла реакция, и молекулы разойдутся, не прореагировав. Таким образом, стерический множитель $P = k_3/k_p$ характеризует вероятность протекания реакции при активных соударениях.

Однако теория соударений не дает возможности вычислить величину P . Более того, в рамках теории соударений нет объяснения тому факту, что для некоторых реакций $P > 1$ (так называемые быстрые реакции).

Понимание природы стерического множителя дает термодинамическое рассмотрение. Так, для обратимой бимолекулярной реакции



из теории активных соударений следует, что

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{P_1}{P_2} \cdot e^{-\frac{E_1 - E_2}{RT}} = \frac{P_1}{P_2} \cdot e^{-\frac{\Delta U}{RT}},$$

поскольку для прямой и обратной реакции $z_{01} \approx z_{02}$ (действительно, без большой погрешности можно принять, что $d_{AB} \approx$

d_{CD} и $\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \simeq \frac{1}{M_C} + \frac{1}{M_D}$). Но из термодинамического определения константы равновесия

$$K = e^{-\frac{\Delta F^\circ}{RT}} = e^{-\frac{\Delta U^\circ}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}}.$$

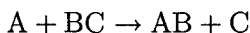
Значит, отношение стериических множителей прямой и обратной реакций связано с изменением энтропии при реакции.

В 1935 г. Г. Эйринг, М. Поляни и М. Эванс предложили теорию, которая принципиально дает возможность рассчитать не только стериический фактор, но и энергию активации исходя из свойств участников реакции.

Эта теория получила название теории переходного состояния, или теории активированного комплекса.

§ 4. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

При протекании элементарной химической реакции исходные вещества переходят из основного энергетического состояния в возбужденное. Этот переход сопровождается изменением конфигурации реагирующих частиц и изменением потенциальной энергии состоящей из них системы реагирующих частиц. Например, в ходе реакции



расстояние между атомами А и В уменьшается, а между атомами В и С увеличивается. Если построить график зависимости потенциальной энергии системы (Z) от расстояний y и x между атомами А—В и В—С соответственно при фиксированной величине угла АВС⁵⁾, то получим некоторую поверхность, называемую *поверхностью потенциальной энергии*. Каждому расположению частиц А, В и С соответствует одно значение потенциальной энергии и одна точка на этой поверхности.

На рис. 6.11 показаны проекции различных сечений этой поверхности плоскостями $Z = \text{const}$. Сплошные линии соединяют точки, отвечающие одному и тому же значению энергии

⁵⁾ Расчет показывает, что энергия связи ВС будет минимальна, если А приближается к молекуле ВС по направлению оси молекулы, т. е. $\angle ABC = 180^\circ$. Для этого значения и проведены последующие рассуждения.

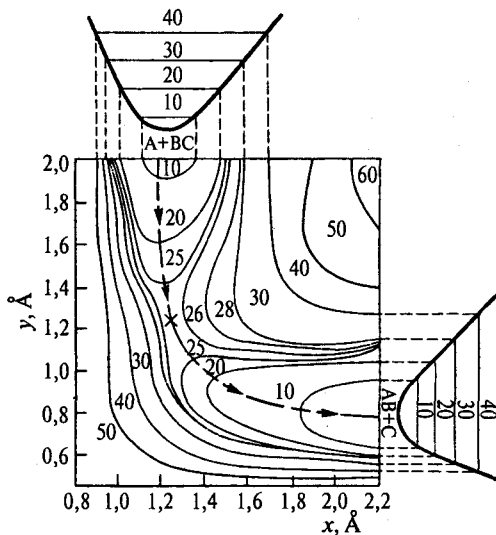


Рис. 6.11. Поверхность потенциальной энергии

(они аналогичны горизонталям на географической карте, указывающим высоту над уровнем моря). Каждому фиксированному расстоянию y между А и В могут соответствовать различные величины расстояний x между В и С. Среди них есть одно, соответствующее минимуму потенциальной энергии — x_{\min} . По мере увеличения y влияние частицы А на молекулу ВС быстро уменьшается и величина x_{\min} приближается к равновесному межъядерному расстоянию в молекуле ВС. Аналогичная картина наблюдается и для фиксированных x .

Наиболее выгодный (с точки зрения затрат энергии) путь перехода от исходной системы к конечной проходит по линии, соединяющей точки, соответствующие минимуму потенциальной энергии. Проекция этой линии показана на рис. 6.11 пунктиром. Путь вдоль нее называют координатой реакции. Зависимость потенциальной энергии реагирующих частиц от координаты реакции имеет вид кривой с максимумом, аналогичной кривым, показанным на рис. 6.10.

Промежуточное состояние системы реагирующих частиц, соответствующее этому максимуму, называется *переходным состоянием* или *активированным комплексом*. В теории активи-

рованного комплекса переходное состояние рассматривают как «обыкновенную молекулу, обладающую обычными термодинамическими свойствами, за исключением того, что движение ... вдоль координаты реакции приводит к распаду с определенной скоростью. Сделав это допущение, при помощи статистических методов можно найти концентрацию активированных комплексов и скорость их перехода через критическую конфигурацию активированного состояния» (Г. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948).

Основной постулат теории активированного комплекса состоит в том, что исходные вещества всегда находятся в равновесии с активированным комплексом. В соответствии с этим схема записанной выше реакции должна выглядеть следующим образом:



Здесь $K^\ddagger = \frac{c_{ABC}}{c_A \cdot c_{BC}}$ — константа равновесия реакции образования активированного комплекса.

Скорость образования продуктов реакции

$$w = k' \cdot c_{ABC} = k' \cdot K^\ddagger \cdot c_A \cdot c_{BC}.$$

С другой стороны, если время жизни активированного комплекса обозначить через τ^\ddagger , то скорость его распада, т. е., скорость интересующей нас реакции, будет равна

$$w = \frac{c_{ABC}}{\tau^\ddagger}.$$

Методами статистической физики можно найти, что

$$\tau^\ddagger = \frac{h}{k_B T} = \frac{N_A \cdot h}{RT} \sim 10^{-13} \text{ с}$$

(здесь h — постоянная Планка).

Отсюда получим, что

$$w = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \cdot c_A \cdot c_{BC}. \quad (6.39)$$

Из этого соотношения следует закон действия масс, поскольку множители, стоящие перед произведением концентраций, от концентрации не зависят. Произведение этих множителей представляет собой константу скорости рассматриваемой элементарной реакции взаимодействия А и ВС:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger. \quad (6.40)$$

Величину K^\ddagger можно рассчитать методами статистической физики через так называемые статистические суммы Q_i исходных веществ и активированного комплекса:

$$K^\ddagger = \frac{Q_{ABC}^\ddagger}{Q_A \cdot Q_{BC}} \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (6.41)$$

Для определения статистических сумм надо знать молекулярные массы, моменты инерции и частоты колебаний исходных молекул и активированного комплекса. Наиболее трудной задачей является расчет Q_{ABC}^\ddagger , поскольку неизвестны конфигурация и молекулярные постоянные активированного комплекса и методов их экспериментального определения пока нет. Тем не менее разработаны приближенные методы, позволяющие провести достаточно надежную оценку Q^\ddagger .

Величина E_0 представляет собой разницу нулевых энергий активированного комплекса и исходных молекул, т. е. соответствует энергии активации при $T = 0$. Величина E_0 может быть рассчитана, если известна поверхность потенциальной энергии. К сожалению, в настоящее время точный расчет поверхности потенциальной энергии возможен лишь для нескольких систем из изотопно замещенных молекул водорода. В остальных случаях используют различные полуэмпирические методы, основанные на тех или иных допущениях.

Несмотря на имеющиеся трудности теория активированного комплекса дает принципиальную возможность теоретического расчета констант скорости реакций. Поэтому ее называют еще теорией абсолютных скоростей реакции.

Другим важным результатом теории является возможность связать константу скорости с изменением термодинамических функций реакции образования активированного комплекса.

Поскольку $K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}}$, то

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta U^\ddagger}{RT}}, \quad (6.42)$$

где ΔS^\ddagger и ΔU^\ddagger — стандартные изменения энтропии и внутренней энергии указанной реакции. Их называют также *энтропией* и *энергией активации*.

Сравнение полученного уравнения (6.42) с уравнением теории соударений (6.38) дает возможность расшифровать параметры последней. Фактор соударений C равен $\frac{k_B T}{h}$. Обе величины имеют размерность частоты (время⁻¹), и при 298 К их значения близки к 10^{-13} с⁻¹.

Энергия активации соответствует энергии образования активированного комплекса, а стерический множитель расшифровывается через изменение энтропии того же процесса как $e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$.

Величина ΔS^\ddagger может быть положительной или отрицательной в зависимости от того, будет ли активированный комплекс менее компактен, чем исходные реагенты, или нет.

Уравнение (6.42) позволяет также объяснить существование быстрых процессов с большими энергиями активации и медленных с малыми энергиями активации. Например, денатурация протеинов характеризуется очень высокой энергией активации, однако эта реакция идет быстро, так как очень сильно возрастает энтропия.

§5. РОЛЬ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Свободным радикалом называется нестойкая частица, образующаяся из молекулы в результате разрыва одной или нескольких связей. В частности, радикалом может быть атом (табл. 6.6).

Характерной особенностью радикалов является наличие неспаренных электронов, что обуславливает их высокую активность.

Возникновение радикалов может происходить под действием различных источников активации.

Примеры свободных радикалов

| Молекулы | | Радикал | |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H ₂ | H : H | $\dot{\text{H}}$ | H · + H · |
| Cl ₂ | : $\ddot{\text{Cl}}$: $\ddot{\text{Cl}}$: | $\dot{\text{Cl}}$ | : $\ddot{\text{Cl}}$ · + · $\ddot{\text{Cl}}$: |
| CH ₄ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} : \ddot{\text{C}} : \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\dot{\text{C}}\text{H}_3, \dot{\text{H}}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} : \ddot{\text{C}} \cdot + \text{H} \cdot \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| H ₂ O | H : $\ddot{\text{O}}$: H | $\dot{\text{O}}\text{H}, \dot{\text{H}}$ | H : $\ddot{\text{O}}$ · + H · |

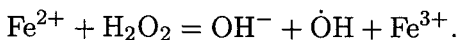
1. Термическое разложение. Например, радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ можно получить при нагревании до 400°C азометана $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$.

2. Действие света. Примером может служить образование радикалов в смеси хлора и метана под действием света или образование радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и $\dot{\text{C}}\text{OCH}_3$ из ацетона.

3. Действие проникающих излучений (рентгеновские лучи, α - и β -частицы) и ультразвука.

4. Действие электрического разряда. В зоне разряда происходит образование радикалов из различных молекул. Например, из молекулы водорода образуются радикалы $\dot{\text{H}}$; из молекулы аммиака — радикалы $\dot{\text{H}}$ и NH_2 и т. д.

В некоторых случаях радикалы могут получаться при химических реакциях, например при разложении пероксида водорода в растворе солей железа:

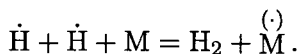


Для обнаружения свободных радикалов, их идентификации и измерения концентрации используются различные методы: спектральный, масс-спектрометрический, метод электронного парамагнитного резонанса, химические методы.

Время существования радикалов обычно невелико. Оно составляет доли секунды. Так, метильный радикал живет порядка 0,01 с. Однако в некоторых случаях радикалы могут существовать долго (например, трифенилметил $\dot{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

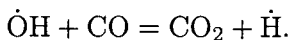
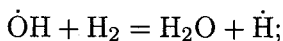
Возникший радикал может либо дезактивироваться при взаимодействии с другим радикалом, либо вступить в реакцию с другой молекулой и превратить ее в радикал.

При столкновении двух радикалов образуется молекула, обладающая большим избытком энергии. Эта энергия может быть отдана при следующем соударении. Если же соударения происходят редко, то молекула снова распадается на радикалы. Таким образом, для образования устойчивой молекулы при рекомбинации радикалов необходим отвод избыточной энергии, например путем ее превращения в кинетическую энергию сталкивающихся молекул. Таким образом, рекомбинация может происходить только при участии трех частиц. В качестве такого третьего тела может участвовать стенка реакционного сосуда. Процесс дезактивации радикала записывается следующим образом:



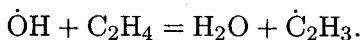
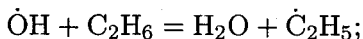
Здесь $\overset{(\cdot)}{M}$ означает третью частицу, поглотившую избыточную энергию.

Поскольку свободные радикалы, как правило, присутствуют в реагирующей системе в небольших концентрациях, то вероятность встречи их друг с другом сравнительно мала. Значительно более вероятно столкновение и взаимодействие свободного радикала с молекулой какого-либо из реагирующих веществ. Приведем некоторые примеры реакций с участием радикалов:

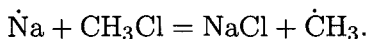
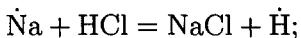


В результате реакций появляется радикал \dot{H} и образуются молекулы H_2O и CO_2 .

При взаимодействии радикалов \dot{OH} с молекулами углеводов образуются радикалы углеводов:



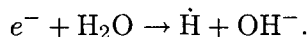
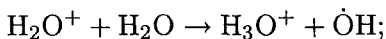
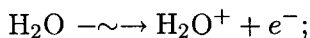
Активными радикалами являются атомы щелочных металлов. Например, атом натрия в парах вступает в следующие реакции:



Таким образом, в результате взаимодействия радикала с молекулой снова образуется свободный радикал, который может вступить в реакцию с новой молекулой, и т. д.

Иными словами, один свободный радикал может вызвать длинную цепь превращений. Возникает так называемый цепной процесс.

С образованием свободных радикалов и последующими их реакциями связано биологическое действие излучений. Главное действие излучение оказывает на воду клеток:



При этом образуются радикалы $\dot{\text{H}}$ и $\dot{\text{O}}\text{H}$, которые далее реагируют с ферментами и белками. Эти реакции приводят к резкому изменению состава клеток, следствием чего является тяжелое нарушение многих функций организма.

§ 6. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

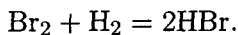
Процессы, в которых превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляется путем регулярного чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов, называются *цепными* процессами.

В каждом элементарном акте такого процесса участвует свободный радикал. В результате взаимодействия радикала с молекулой одного из реагирующих веществ появляется новый радикал.

Представление о цепном развитии реакций было впервые введено Н. А. Шиловым (1904 г.). Большое значение для разработки методов изучения сложных реакций имели работы

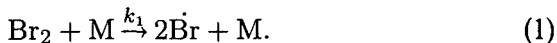
М. Боденштейна, в частности его исследования реакции взаимодействия хлора с водородом (1913 г.). Однако в должной мере роль цепных реакций была оценена лишь несколько десятилетий спустя, в первую очередь благодаря работам академика Н. Н. Семенова и его учеников.

Примером цепной реакции может служить взаимодействие брома с водородом

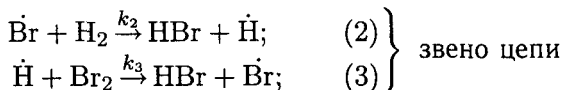


Можно выделить три стадии цепного процесса.

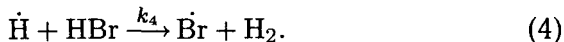
1. Зарождение, или инициирование, цепи. Валентно насыщенные молекулы при столкновениях с другими молекулами (М) или вследствие других указанных выше причин распадаются на свободные радикалы:



2. Продолжение (развитие) цепи. Так называется совокупность реакций с участием свободных радикалов и образованием продуктов. Эти реакции идут с сохранением свободной валентности:

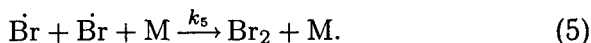


Наряду с этими реакциями по мере протекания процесса и накопления HBr увеличивается вероятность взаимодействия очень активного радикала $\dot{\text{H}}$ с молекулой HBr:



В этой реакции активный радикал $\dot{\text{H}}$ заменяется на менее активный $\dot{\text{Br}}$ и расходуется молекула продукта.

3. Обрыв цепи — стадия, приводящая к исчезновению свободного радикала:



Реакция обрыва — следствие рекомбинации свободных радикалов с участием третьей частицы (М), которая поглощает избыточную энергию, выделяющуюся при столкновении. Согласно принципу стационарных концентраций, в стационарном

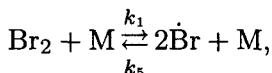
состоянии промежуточные активные вещества (в данном случае \dot{H} и \dot{Br}) образуются и расходуются с одинаковыми скоростями, поэтому $\frac{dc_{\dot{H}}}{dt} = 0$ и $\frac{dc_{\dot{Br}}}{dt} = 0$. Используя этот принцип, можно показать, что

$$k_1 c_{Br_2} c_M = k_5 c_{\dot{Br}}^2 c_M,$$

т. е. в стационарном состоянии скорость инициирования равна скорости обрыва цепей и

$$\frac{c_{\dot{Br}}^2}{c_{Br_2}} = \frac{k_1}{k_5} = K,$$

где K — константа равновесия реакции



а для скорости всей реакции легко получить

$$w = \frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{2k_2 c_{H_2} (K c_{Br_2})^{1/2}}{1 + \frac{k_4 c_{HBr}}{k_3 c_{Br_2}}}.$$

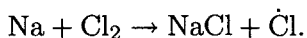
Это уравнение хорошо согласуется с приведенным ранее (с. 305) эмпирическим уравнением, которое называют уравнением Боденштейна и Линда.

По цепному механизму протекает ряд важных классов химических реакций: горение топлива, хлорирование и бромирование многих соединений, термический распад (крекинг), полимеризация и др.

Характерными особенностями цепных реакций являются зависимости скорости от формы сосуда и от присутствия примесей (даже в малых количествах).

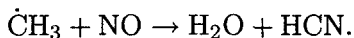
От формы сосуда, а точнее от величины удельной поверхности — отношения площади поверхности к объему сосуда, — зависит скорость обрыва цепей. Увеличение удельной поверхности повышает вероятность гибели радикала путем столкновения со стенкой. Эти эффекты особенно проявляются при невысоких давлениях, когда радикалы сравнительно легко диффундируют к стенкам сосуда.

Скорость цепной реакции может быть значительно увеличена воздействием малых добавок веществ, способных образовывать свободные радикалы и увеличивать скорость зарождения цепей. Так, реакция взаимодействия хлора с водородом при невысоких температурах в темноте не идет. Однако при незначительном количестве паров натрия реакция протекает бурно вследствие образования радикалов хлора:



Аналогичным образом следы влаги инициируют реакции окисления водорода или монооксида углерода кислородом.

С другой стороны, добавление некоторых специальных веществ, называемых ингибиторами, приводит к обрыву цепей и резкому снижению скорости цепной реакции. Например, добавки окиси азота в десятки раз замедляют распад углеводов вследствие уменьшения концентрации радикалов из-за реакции



Осмоление непредельных веществ в бензине, окисление пищевых продуктов под влиянием воздуха и света предотвращаются так называемыми *антиоксидантами*, в качестве которых используются замещенные фенолы и ароматические амины.

Природными эффективными ингибиторами, защищающими организмы от вредного действия цепных реакций окисления, являются витамины Е и С.

Обычно ингибиторы — это валентно насыщенные молекулы. Механизм их действия заключается в том, что, реагируя со свободными радикалами, они превращаются в малоактивные радикалы, не способные к продолжению цепи. Химическая природа ингибитора при этом изменяется. На измерении скорости расходования ингибитора $\frac{dc_{\text{инг}}}{dt}$ основан один из методов измерения скорости инициирования цепей (w_i). Поскольку свободные радикалы чрезвычайно эффективно «захватываются» ингибиторами, $w_i = -\frac{dc_{\text{инг}}}{dt}$. Цепная реакция начинается только после практически полного израсходования ингибитора.

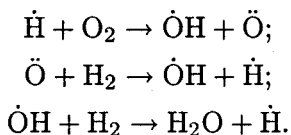
Длиной цепи (ν) называется число полных звеньев⁶⁾, входящих на один свободный радикал, умноженное на число молекул продукта, образовавшихся в каждом звене. Отсюда и другое определение: длина цепи — это отношение скорости образования продукта реакции к скорости зарождения цепей

$$\nu = \frac{w}{w_i}$$

Длина цепи определяется соотношением скоростей развития цепи и обрыва цепи. Она зависит от природы веществ и условий, в которых протекает процесс. Например, при окислении углеводородов длина цепи составляет десятки или сотни звеньев, а при взаимодействии хлора с водородом может достигать 10^6 звеньев.

Эта реакция (так же, как и реакция взаимодействия брома с водородом) может служить примером реакций с неразветвленными цепями, когда на один исчезающий радикал в элементарном звене цепи возникает один новый радикал.

В некоторых цепных реакциях число активных частиц в элементарном звене увеличивается. Такие реакции называются реакциями с разветвленными цепями. Рассмотрим особенности таких реакций на примере окисления водорода. При зарождении цепи образуются радикалы $\dot{\text{H}}$. Дальнейшая цепь реакций выглядит следующим образом:



Таким образом, на каждый исходный радикал $\dot{\text{H}}$ получается два радикала $\dot{\text{H}}$ и один радикал $\dot{\text{O}}\text{H}$.

Если скорость обрыва цепей невелика, то один или несколько первоначально возникших радикалов в результате лавинообразно нарастающего разветвления процесса вызывает реакцию большой массы вещества. Происходит взрыв.

⁶⁾ Звеном цепи называется совокупность реакций, которая начинается свободным радикалом и заканчивается его регенерацией. В рассмотренном примере взаимодействия брома с водородом звено состоит из двух элементарных актов (2) и (3).

Если же более $2/3$ образующихся радикалов успевают дезактивироваться, то взрыва не происходит, а достигается некоторое стационарное состояние, при котором концентрации различных радикалов остаются постоянными и процесс идет медленно.

Зависимость пределов, при которых происходит взрыв, от температуры и давления для стехиометрической смеси водорода с кислородом представлена на рис. 6.12. Рассмотрим сечение при 550°C . При давлениях, меньших 1 мм рт. ст., смесь реагирует очень медленно. По мере возрастания давления скорость несколько увеличивается, а при давлении около 1 мм рт. ст. незначительное изменение условий вызывает переход от медленного протекания реакции к быстрому взрывному процессу.

Существует еще одна область условий, при которых реакция протекает медленно. Для температуры 550°C эта область находится в пределах давлений от 100 до 1000 мм рт. ст.

Границы областей, характеризуемые параметрами, при которых происходит переход от одного режима к другому, называются *пределами воспламенения*.

При малых давлениях большая часть радикалов дезактивируется на стенках сосуда. При увеличении давления доля радикалов, достигающих стенок, уменьшается. А когда она становится меньшей, чем $2/3$, число радикалов по мере протекания реакции начинает резко увеличиваться. Происходит взрыв. Такая картина имеет место в области условий, находящихся между первым и вторым пределами.

Первый предел воспламенения сильно зависит от удельной поверхности сосуда. Так, добавление стеклянных шариков увеличивает предельное значение давления. Добавление инертного газа уменьшает предельное давление, так как замедляет диффузию радикалов к стенкам.

Существование второго предела воспламенения связано с тем, что при достаточно больших давлениях скорость дезактивации радикалов вследствие тройных соударений становится большей, чем скорость разветвления цепей. Это подтверждается отсутствием зависимости давления и температуры, соответствующих второму пределу, от размеров и удельной поверхности сосуда, а также сдвигом второго предела в сторону более низких давлений кислорода и водорода при добавлении инертных газов.



Рис. 6.12. Взрывные пределы для стехиометрической смеси кислорода с водородом

Наличие третьего предела в рассматриваемой реакции связано с образованием новых радикалов при тройных соударениях в объеме и при соударениях радикалов с адсорбированными на стенках сосуда молекулами.

В ряде случаев третий предел имеет тепловую природу. Выделяемая при реакции теплота не успевает отводиться во внешнюю среду, и смесь разогревается, что приводит к увеличению скорости процесса.

Другим примером процесса с разветвленными цепями может служить окисление газообразных углеводородов. Кинетика этого процесса сходна с кинетикой окисления водорода. Для замедления слишком энергичного развития цепей, приводящего к детонации в двигателях внутреннего сгорания, в бензин вводят ингибитор — тетраэтилсвинец⁷⁾, который реагирует с радикалами и вызывает обрыв цепей.

§ 7. ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ С НЕТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ

В реакциях с термической активацией реагирующие молекулы получают энергию активации в результате перераспределения энергии при столкновениях. При этом активные молекулы находятся в термическом равновесии с остальными.

⁷⁾ В настоящее время применение тетраэтилсвинца во многих странах (в том числе России) запрещено или резко ограничено; вместо антидетонационных присадок все шире применяются высокооктановые компоненты бензинов.

В реакциях с нетермическим характером активации необходимая энергия доставляется иными путями — при поглощении кванта лучистой энергии, при столкновении с быстрыми элементарными частицами и т. д. Такие реакции изучаются в фотохимии, плазмохимии, радиационной химии.

Для этих реакций есть несколько общих особенностей.

1. Протекают они по следующему механизму. Сначала под действием активирующего агента образуются активные частицы — возбужденные молекулы, атомы, радикалы, ионы. Это так называемые первичные процессы. Далее активные частицы взаимодействуют с другими молекулами или друг с другом. Вторичные процессы идут, как обычные термические реакции, но с малыми энергиями активации.

2. Скорость реакций с нетермическим характером активации слабо зависит от температуры, поскольку на первичные процессы температура не влияет, а вторичные характеризуются малыми энергиями активации.

3. Концентрация активных частиц при нетермической активации обычно превышает концентрацию, соответствующую распределению Максвелла—Больцмана при данной температуре. В этих условиях нет термодинамического равновесия между активными молекулами и другими частицами, составляющими реакционную смесь. Поэтому концентрации продуктов реакции, как правило, больше концентраций, отвечающих равновесию при данной температуре. В частности, вследствие постоянного подвода к реагирующим веществам энергии (например, световой) оказывается возможным осуществление реакций, для которых при обычных условиях $\Delta G > 0$, т. е. не идущих самопроизвольно. Примером могут служить процессы фотосинтеза или реакция образования озона из кислорода.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Фотохимическими называются реакции, в которых активация молекул одного из реагирующих веществ осуществляется в результате поглощения кванта света.

Можно выделить две группы фотохимических процессов. Первая включает процессы, инициируемые облучением. Такие процессы могут протекать и без воздействия света ($\Delta G_{p,T} < 0$).

Световая энергия обеспечивает лишь появление исходных активных частиц и тем самым катализирует процесс.

Ко второй группе надо отнести процессы, которые в данных условиях самопроизвольно идти не могут ($\Delta G_{p,T} > 0$). Для их осуществления необходима затрата энергии извне. Требуемая для этого энергия поставляется в форме электромагнитных световых колебаний. Поглощение света изменяет запас свободной энергии системы (и, как следствие, константу равновесия).

Примерами фотохимических реакций могут служить фотосинтез углеводов, выцветание красок, реакции разложения, лежащие в основе фотографического процесса, и др. Фотохимические реакции могут протекать в газах, жидкостях и твердых телах.

Еще в 1817 г. К. Гротгус установил, что только те световые лучи вызывают химические изменения, которые поглощаются реагирующей системой.

В 1855 г. Р. Бунзен и Г. Роско отметили, что количество продуктов при взаимодействии водорода с хлором на свету пропорционально яркости света и времени облучения.

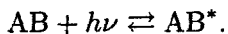
К. А. Тимирязевым (1875 г.) и Я. Г. Вант-Гоффом (1904 г.) было показано, что количество химически измененного вещества прямо пропорционально количеству поглощенной световой энергии.

Прочным фундаментом для развития теории фотохимических процессов явилось установление квантовой природы света (1910 г.).

Наиболее важным законом фотохимии является закон фотохимической эквивалентности, установленный А. Эйнштейном в 1912 г.:

число молекул, подвергшихся первичному фотохимическому акту превращения, равно числу поглощенных квантов света.

Схема фотохимического процесса, происходящего в результате облучения молекулы АВ, может быть представлена следующим образом:



При поглощении молекулой АВ кванта света (фотона) получается возбужденная молекула АВ*, которая характеризует-

ся увеличенной энергией электронов. Возбужденная молекула может претерпевать мономолекулярные превращения (в частности, разрыв связи с образованием радикалов, которые вступают в дальнейшие реакции) или вступать в реакции с другими невозбужденными молекулами. Кроме того, возбужденные молекулы могут участвовать в целом ряде физических процессов.

Процесс возбуждения длится очень короткий промежуток времени — порядка 10^{-8} с. Если за это время молекула не успевает прореагировать, то происходит ее дезактивация (путем излучения света или при соударении).

Таким образом, можно выделить следующие три стадии фотохимического процесса:

- 1) первичный акт — активация;
- 2) вторичные (или темновые) процессы;
- 3) возможная дезактивация.

Вторичные процессы, развивающиеся после первичного акта, иногда приводят к участию в процессе очень большого числа молекул. Так бывает, если в результате поглощения кванта начинается цепная реакция (например, водорода с хлором), когда на каждый поглощенный квант приходится много превращенных молекул.

Эффективность использования световой энергии при фотохимической реакции характеризуется величиной квантового выхода:

$$\varphi = \frac{\text{число молекул продукта}}{\text{число поглощенных квантов}}$$

Для многих процессов квантовый выход значительно отличается от единицы (табл. 6.7). Отличие величины φ от единицы не означает отклонения от закона фотохимической эквивалентности Эйнштейна, а связано с вторичными процессами, которые идут без поглощения света.

Если $\varphi < 1$, значительная часть активных молекул успевает дезактивироваться, а если $\varphi > 1$, то вторичные процессы идут по цепному механизму.

Помимо указанного интегрального квантового выхода часто используют дифференциальный, который равен отношению скорости данного фотохимического процесса к скорости поглощения света. При этом могут отдельно рассматриваться квантовые

Примеры величин квантового выхода в фотохимических реакциях

| Реакция | Фаза | Длина волны, нм | φ |
|-------------------------------------------------------------------------|---------|-----------------|-----------|
| $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ | газ | 400–436 | до 10^5 |
| $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ | газ | 410 | до 1500 |
| $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ | раствор | 310 | до 80 |
| $2\text{CBrCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{CCl}_4 + \text{Br}_2$ | раствор | 390–440 | 1 |
| $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ | газ | 210 | 0,25 |
| Ассимиляция углерода | | 460–650 | 0,1 |

выходы образования активного состояния, расходования исходных веществ, флуоресценции, образования продукта.

Под действием света могут происходить такие реакции, в которых участвующие вещества (или одно из них) поглощают свет, которым облучается реагирующая смесь. При этом необходимо, чтобы энергия света была больше энергии активации реакции.

Количество световой энергии, поглощаемое одним молем:

$$E = N_A \cdot h\nu = \frac{N_A hc}{\lambda},$$

где N_A — число Авогадро, $h\nu$ — квант света (фотон), λ — длина волны, ν — частота колебаний, c — скорость света. Энергия тем больше, чем меньше длина волны. Видимая область спектра соответствует длинам волн от 750 до 400 нм.

| ИК | Красный | Фиолетовый | УФ |
|----|---------|--------------|--------|
| | 750 нм | Видимый свет | 400 нм |

Используя значения постоянных величин: $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$; $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж · с; $c = 2,998 \cdot 10^8$ м/с; 1 Дж = 0,2390 кал, — можно рассчитать количество энергии света различной длины волны, поглощаемое 1 молем реагирующего вещества (табл. 6.8).

Таким образом, в видимой части спектра наиболее активны фиолетовые лучи, наименее активны — красные.

Энергия ИК-квантов невелика, и при их поглощении происходит возбуждение колебательных или вращательных уровней энергии, что приводит обычно к нагреванию вещества.

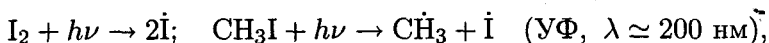
Энергия света в видимой части спектра

| | λ , нм | E , ккал/моль |
|------------|----------------|-----------------|
| Красный | 750—650 | 37,8—43,6 |
| Оранжевый | 650—590 | 43,6—48,0 |
| Желтый | 590—575 | 48,0—49,3 |
| Зеленый | 575—490 | 49,3—57,8 |
| Синий | 490—455 | 57,8—62,3 |
| Фиолетовый | 455—395 | 62,3—71,8 |

В качественном отношении новым является возбуждение электронных уровней, происходящее при поглощении излучения УФ или видимой области. Свойства молекул при электронном возбуждении сильно отличаются от свойств молекул в основном состоянии⁸⁾. Изменяются длины связей и частоты колебаний, поляризуемость, дипольный момент, электронодонорные и электроноакцепторные свойства.

Электронно-возбужденные молекулы подвергаются ряду превращений, не свойственных молекулам в основном состоянии. К ним относятся:

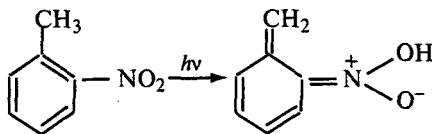
а) мономолекулярные превращения с образованием либо радикалов



либо валентно насыщенных соединений



б) изомеризация

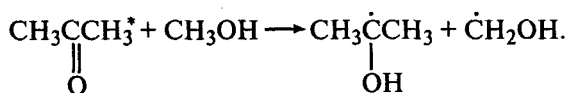


Изменение строения молекул под действием света часто сопровождается изменением окраски вещества. Это явление называ-

⁸⁾ В последние десятилетия благодаря успехам спектроскопии, квантовой химии и химической кинетики стало возможным исследовать структуру и свойства электронно-возбужденных молекул.

ется *фотохромизмом*. Фотохромные материалы широко применяются в технике. В основе важнейшего биологического процесса — зрения — лежит реакция фотоизомеризации ретиналя;

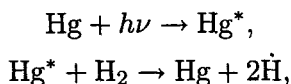
в) бимолекулярные превращения возбужденной молекулы, например образование пероксидов при взаимодействии электронно-возбужденных молекул ароматических углеводов с кислородом или отрыв атома водорода от молекулы спирта электронно-возбужденной молекулой кетона:



Электронно-возбужденные молекулы могут реагировать с невозбужденными с образованием комплексных соединений (эксиплексов), существующих только в возбужденном состоянии.

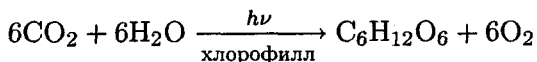
Часто молекулы, поглощающие свет, принимают лишь косвенное участие в фотохимической реакции и являются просто переносчиками энергии (фотосенсибилизаторами). Один из примеров — пары ртути, активированные под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны 253,67 нм, которое испускает ртутная лампа. Этой длине волны соответствует энергия 112 ккал/моль.

Активированные пары ртути вызывают превращение различных химических веществ, не поглощающих света в данной области спектра, например водорода, аммиака, углеводов и др. Такие процессы можно описать следующей схемой:



где Hg^* — активированный атом ртути.

Важнейшим фотохимическим процессом является фотосинтез — образование углеводов в растениях, происходящее под действием солнечного света. Суммарное уравнение реакции



механизма процесса не отражает. Во-первых, ни вода, ни диоксид углерода в видимой области свет не поглощают. Кроме

того, для образования углеводов и кислорода из CO_2 и H_2O требуется 112 ккал/моль O_2 , т. е. реакция эндотермическая (см. с. 55). Следовательно, энергия активации должна быть не меньше этой величины. Но 112 ккал/моль соответствуют длине волны $\lambda = 230$ нм, которой нет в солнечном спектре, достигающем земной поверхности.

Действительный механизм фотосинтеза чрезвычайно сложен. Протекает процесс только в присутствии хлорофилла, который поглощает красные, синие и в меньшей степени зеленые лучи. Активированный таким образом хлорофилл содействует образованию из диоксида углерода и воды углеводов, необходимых для роста растений, и кислорода. Хлорофилл переводит лучистую энергию в химическую, т. е. является фотосенсибилизатором.

Другая биологически важная фотохимическая реакция — образование витамина D, предупреждающего рахит и способствующего нормальному отложению кальция при росте костей. Под действием ультрафиолетового света ($\lambda < 310$ нм) витамин D получается из холестерина и эргостерола.

Кинетика фотохимических реакций

Поглощение световой энергии веществом описывается законом Ламберта—Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha cl},$$

где I_0 — интенсивность падающего света, $\frac{\text{Эйнштейн}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$; I — интенсивность света на расстоянии l см от поверхности плоского образца; c — концентрация вещества; α — коэффициент поглощения⁹⁾. Последний заметно отличается от нуля только в определенных, характерных для данного вещества участках спектра.

Количество световой энергии, поглощенной образцом с площадью поверхности 1 см^2 за единицу времени, выражается так:

$$I_0 - I = I_0(1 - e^{-\alpha cl}).$$

⁹⁾ Эйнштейн (Э) — единица измерения энергии в фотохимии. 1 Э — это суммарная энергия квантов монохроматического излучения, число которых равно числу Авогадро. Размер 1 Э зависит от длины волны (частоты) излучения.

Рассмотрим реакцию $AB + h\nu \rightarrow P$, протекающую под воздействием светового потока постоянной интенсивности. Если свет поглощается только молекулами AB и квантовый выход продукта не изменяется, то скорость образования продукта описывается выражением

$$\frac{dc_p}{dt} = \varphi \frac{I_0 s}{V} (1 - e^{-\alpha_{AB} l}), \quad (6.43)$$

где V — объем образца, s — облучаемая площадь.

Рассмотрим предельные случаи.

а) $\alpha_{AB} l \gg 1$. Физически это означает, что большая часть световой энергии поглощается ($0,9 I_0$ или более). В этом случае скорость образования продукта

$$\frac{dc_p}{dt} = \varphi \cdot \frac{I_0}{V} s \quad (6.44)$$

не зависит от концентрации. Реакция описывается уравнением нулевого порядка.

б) $\alpha_{AB} l \ll 1$. Поглощается малая часть световой энергии ($0,1 I_0$ или менее). В этом случае экспоненту можно разложить в ряд и ограничиться двумя первыми членами ряда. Получим

$$\frac{dc_p}{dt} = \varphi I_0 \cdot \alpha_{AB} \quad (6.45)$$

— уравнение первого порядка по концентрации исходного вещества. Таким образом наблюдаемый порядок фотохимической реакции по мере расходования исходного вещества изменяется от 0 до 1.

§ 8. СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется *гетерогенной*. Примером могут служить реакции, идущие на поверхности твердых катализаторов, реакции горения твердого и жидкого топлива. Обычно гетерогенная реакция состоит по меньшей мере из трех стадий:

1) перенос реагирующих веществ к поверхности раздела фаз (реакционной зоне);

2) химическая реакция;

3) отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

Скорость процесса определяется наиболее медленной стадией. Если скорость самой реакции значительно больше скоростей подвода реагентов к реакционной зоне и отвода продуктов, то общая скорость процесса определяется диффузией. Условия, при которых это имеет место, называют *диффузионной областью*.

В том случае, когда сама реакция является наиболее медленной стадией, а диффузия протекает сравнительно быстро, говорят, что реакция протекает в *кинетической области*.

Рассмотрим гетерогенную реакцию, в которой отвод продуктов происходит быстро и скорость процесса определяется двумя первыми стадиями. Пусть достигнут квазистационарный режим, при котором скорость подвода вещества равна скорости его расходования в результате химической реакции

$$w_{\text{диф}} = w_p.$$

Наиболее простой результат получается, когда скорость реакции описывается уравнением первого порядка $w_p = kc_s$, где c_s — концентрация на поверхности раздела фаз. Примем также, что поверхность равнодоступна.

Подвод вещества диффузией определяется *законом Фика* (1855 г.), согласно которому

количество dn вещества, продиффундировавшего через площадку s в направлении от большей концентрации к меньшей, пропорционально времени dt и градиенту концентрации $\frac{dc}{dx}$:

$$dn = -D_s \frac{dc}{dx} \cdot dt. \quad (6.46)$$

Количество вещества dn всегда положительно, а поскольку градиент концентрации отрицателен, то в правой части равенства стоит знак «минус».

Коэффициент D называется *коэффициентом диффузии*. Он зависит от природы диффундирующего вещества и среды, а также от температуры. Коэффициент диффузии увеличивается с повышением температуры по закону, аналогичному уравнению Аррениуса. Однако энергия активации диффузии в газах или жидкостях обычно не превышает 1—4 ккал/моль, т. е. во много раз меньше энергий активации химических реакций. Следовательно, с повышением температуры скорость диффузии растет

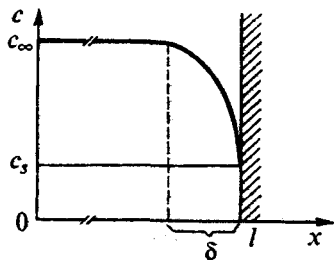


Рис. 6.13. Распределение концентраций вблизи поверхности раздела фаз при гетерогенной реакции

значительно медленнее ($\gamma \approx 1,1$), чем скорость химического процесса ($\gamma \approx 2-4$).

Схематично распределение концентраций в рассматриваемом случае представлено на рис. 6.13. Здесь l — координата поверхности раздела фаз. Левее поверхности раздела находится фаза, из которой происходит диффузия реагирующего вещества. Концентрация его в основной части объема обозначена через c_{∞} .

Поскольку точное значение градиента концентрации на поверхности раздела фаз найти нельзя, принимают, что

$$\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=l} \approx \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_s - c_{\infty}}{\delta},$$

где δ — толщина слоя, в котором происходит основное изменение концентраций.

Тогда из закона Фика получим для количества вещества, подводимого в единицу времени к единице поверхности раздела,

$$\frac{dn}{sdt} = \frac{D}{\delta}(c_{\infty} - c_s). \quad (6.47)$$

Обозначая $\frac{D}{\delta} = \beta$ и приравнявая количества подведенного и прореагировавшего вещества, получим

$$\beta(c_{\infty} - c_s) = kc_s.$$

Отсюда можно найти концентрацию на поверхности

$$c_s = \frac{\beta}{k + \beta} c_{\infty} \quad (6.48)$$

и выразить скорость через концентрацию c_{∞} :

$$w = \frac{\beta}{k + \beta} k \cdot c_{\infty} = k^* \cdot c_{\infty}. \quad (6.49)$$

Таким образом, весь процесс описывается уравнением первого порядка с эффективной константой скорости $k^* = \frac{\beta k}{\beta + k}$.

Из последнего выражения можно получить

$$\frac{1}{k^*} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}. \quad (6.50)$$

Соотношение (6.50), в котором каждое слагаемое имеет размерность времени, отражает гипотезу об аддитивности сопротивлений переносу вещества.

Рассмотрим предельные случаи.

1. $k \ll \beta$, т. е. диффузия происходит быстрее химической реакции.

В этом случае $k^* \simeq k$, $c_s \simeq c_\infty$ и $w = kc_\infty$.

Реакция идет в кинетической области.

2. $k \gg \beta$, т. е. диффузия происходит медленнее, чем химическая реакция.

В этом случае $k^* \simeq \beta$, $c_s \simeq \frac{\beta}{k}c_\infty$, $c_s \ll c_\infty$ и $w = \beta c_\infty$ (тоже первый порядок, но константой скорости процесса служит константа скорости диффузии). Реакция протекает в диффузионной области.

Когда k и β соизмеримы друг с другом, наблюдается переходная область. При этом с повышением температуры скорость химической реакции увеличивается и процесс сдвигается в диффузионную область. С другой стороны, увеличение интенсивности перемешивания приводит к увеличению скорости диффузии (вследствие уменьшения δ) и сдвигу процесса в кинетическую область. Полезно также иметь в виду, что для газов коэффициент диффузии зависит от давления (обратно пропорционален давлению). Поэтому уменьшение давления увеличивает вероятность протекания реакции в кинетической области.

При кинетическом анализе гетерогенных химических реакций надо быть уверенным, что процесс идет в кинетической области. Критерием этого служат сильная зависимость скорости процесса от температуры и отсутствие зависимости от условий перемешивания.

В приведенном выше анализе рассматривались скорости в расчете на единицу площади поверхности раздела фаз. Для перехода к экспериментально наблюдаемым величинам скорости

(изменение количества исходного вещества в единицу времени в единице объема фазы, в которой находится это вещество) надо умножить w на отношение s/V , где s — площадь поверхности раздела фаз, V — объем фазы, в которой находится исходное вещество.

Возможны более сложные ситуации, когда реакция происходит не на поверхности раздела двух фаз, а в объеме одной из них, например внутри зерен катализатора или в геле нерастворимого полиэлектролита. В этих случаях количество возможных стадий увеличивается: добавляются стадии диффузии реагирующих веществ в более плотной фазе, так называемая *внутренняя диффузия* (рассмотренный выше случай диффузии в менее плотной фазе называют *внешней диффузией*). Если внутренняя диффузия является наиболее медленной (лимитирующей) стадией, то говорят, что процесс протекает во *внутридиффузионной области*. Если лимитирующей стадией является собственно химическая реакция в объеме плотной фазы, то говорят, что реакция протекает во *внутренней кинетической области*, в отличие от случая, когда скорость процесса определяла реакция на поверхности раздела фаз, который называют *внешней кинетической областью*.

Теория такого рода процессов достаточно сложна, и мы ограничимся лишь некоторыми результатами.

На рис. 6.14 показано распределение концентраций реагирующего вещества вдоль координаты, направленной перпендикулярно поверхности раздела фаз, для различных кинетических режимов.

Рисунки 6.14, *а* и 6.14, *б* соответствуют рассмотренным выше случаям, 6.14, *в* и 6.14, *г* — внутреннему кинетическому и внутридиффузионному режимам. Наблюдаемая в этих случаях скорость описывается (при постоянной концентрации реагирующего вещества в легкой фазе и реакции 1-го порядка) уравнениями:

$$w_{\text{набл}} = \frac{V_{\text{плот.ф}}}{V_{\text{лег.ф}}} k c_s \quad (6.51)$$

для внутреннего кинетического режима и

$$w_{\text{набл}} = \frac{s}{V} \sqrt{k \cdot D} \cdot c_s \quad (6.52)$$

для внутридиффузионного.

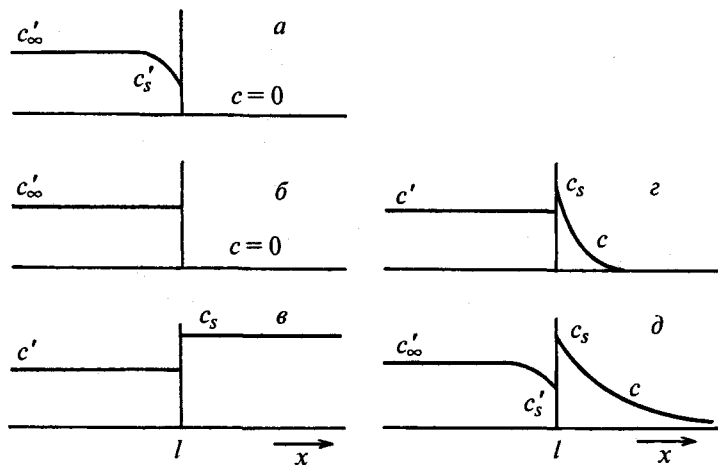


Рис. 6.14. Распределение концентраций при различных кинетических режимах: *a* — внешнедиффузионный; *б* — внешний кинетический; *в* — внутренний кинетический; *г* — внутридиффузионный, *д* — общий случай; $x = l$ — поверхность раздела фаз; c' , c и c_s — концентрации в легкой, твердой фазах и на поверхности

Таким образом, при всех режимах скорость описывается уравнением 1-го порядка, но эффективная константа скорости расшифровывается по-разному.

Если же скорость химической реакции не описывается уравнением 1-го порядка, то наблюдаемый порядок гетерогенной реакции отличается от истинного.

Интересно, что в случае внутридиффузионной кинетики эффективная константа скорости зависит не только от коэффициента диффузии в плотной фазе, но и от константы скорости реакции. Это приводит к более сильной, чем для внешней диффузии, зависимости скорости реакции от температуры. Например, в соответствии с (6.52) эффективная константа скорости для внутридиффузионной области пропорциональна корню квадратному из произведения константы скорости на коэффициент диффузии. А это означает, что эффективная энергия активации, рассчитанная из температурной зависимости наблюдаемой константы скорости по уравнению Аррениуса, будет в 2 раза меньше, чем для внутренней кинетической области.

§ 9. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КАТАЛИЗА

Катализом называется изменение скорости реакции под действием веществ, которые, участвуя в процессе, к концу его остаются химически неизменными. Такие вещества называются *катализаторами*.

При увеличении скорости катализ называют положительным, при уменьшении — отрицательным.

Различают два типа каталитических процессов: гомогенный катализ (катализатор и реакционная смесь находятся в одной фазе) и гетерогенный катализ (катализатор находится в виде самостоятельной фазы, и реакция протекает на поверхности или в объеме этой фазы).

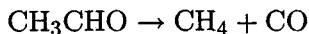
Общим для каталитических процессов является то, что катализаторы не изменяют положения равновесия, а лишь ускоряют или замедляют достижение его. Скорость реакции изменяется в результате изменения энергии активации (уменьшения при положительном катализе). При этом в одинаковом направлении изменяется скорость как прямой, так и обратной реакции.

В *гомогенных* каталитических реакциях скорость пропорциональна количеству катализатора. Само количество катализатора обычно невелико. Так, для заметного ускорения окисления Na_2SO_3 в водном растворе достаточно добавления ничтожных количеств CuSO_4 (до концентрации порядка 10^{-12} М).

Механизм действия катализатора обычно заключается в образовании промежуточных соединений с одним из участвующих в реакции веществ. Далее это промежуточное соединение реагирует с образованием конечных продуктов и свободного катализатора. Если энергия активации каждой из стадий меньше энергии активации реакции, идущей без катализатора, то процесс ускоряется.

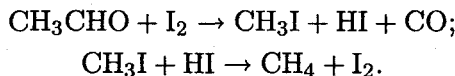
Примерами гомогенного катализа в газовой фазе могут служить реакции термического разложения дибутилового и диэтилового эфиров, ацетальдегида и закиси азота в присутствии паров иода.

Например, реакция разложения ацетальдегида



при $T = 800$ К характеризуется энергией активации $E_1 = 45,5$ ккал/моль. В присутствии паров иода энергия активации

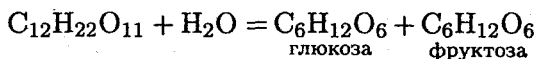
уменьшается до $E_2 = 32,5$ ккал/моль, а скорость увеличивается приблизительно в 6000 раз. Процесс в этом случае протекает в две стадии:



Промежуточные продукты могут быть обнаружены и даже выделены.

Во многих случаях гомогенный катализ в растворах вызывается ионами водорода и гидроксила. К таким реакциям относятся инверсия тростникового сахара, омыление сложных эфиров, гидролитическое разложение амидов и ацеталей и др.

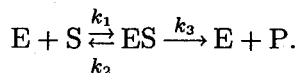
Для первой из этих реакций



энергия активации без участия катализатора равна 32,0 ккал/моль. В присутствии ионов водорода она снижается до 25,6 ккал/моль. Еще большее каталитическое действие оказывает фермент сахараза. В его присутствии энергия активации этой реакции составляет всего 9,4 ккал/моль.

Каталитическими свойствами обладают ионы металлов и образованные ими комплексные соединения. В природе катализаторы, являющиеся комплексными соединениями, выполняют важные функции. Например, комплексное соединение кобальта (витамин B_{12}) необходимо для процессов кроветворения; металлопорфирины железа входят в состав гемоглобина и ряда ферментов.

Рассмотрим вывод кинетического уравнения для гомогенного каталитического процесса на примере реакции с одним исходным веществом (субстратом) S , которое превращается в продукт P в присутствии катализатора E (в частности, таким катализатором может быть фермент):



Здесь ES — промежуточное соединение.

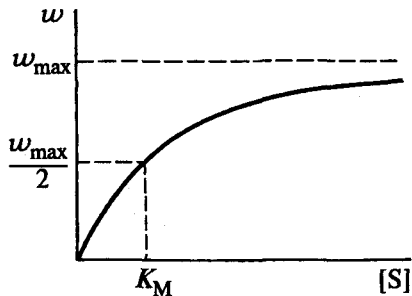


Рис. 6.15. Зависимость скорости каталитической реакции от концентрации субстрата (уравнение 6.54)

Используя метод стационарных концентраций, можно записать

$$\frac{dc_{ES}}{dt} = k_1 c_E \cdot c_S - k_2 c_{ES} - k_3 c_{ES} = 0. \quad (6.53)$$

Поскольку $c_E + c_{ES} = c_{E,0}$, где $c_{E,0}$ — начальная концентрация активных центров катализатора, то

$$c_{ES} = \frac{c_{E,0}}{1 + \frac{k_2 + k_3}{k_1 c_S}}, \quad (6.53a)$$

и скорость получения продукта будет

$$\frac{dc_P}{dt} = k_3 c_{ES} = \frac{k_3 c_{E,0}}{1 + \frac{k_2 + k_3}{k_1 c_S}} = \frac{k_3 c_{E,0} \cdot c_S}{c_S + K_M}. \quad (6.54)$$

Величина $\frac{k_2 + k_3}{k_1}$ называется *константой Михаэлиса* и обозначается через K_M . Зависимость скорости от концентрации субстрата по уравнению (6.54) показана на рис. 6.15.

Когда $c_S \ll K_M$, скорость образования продукта прямо пропорциональна c_S . Если $c_S \gg K_M$, то скорость образования продукта не зависит от c_S и имеет максимальную величину

$$w_{\max} = k_3 \cdot c_{E,0}. \quad (6.55)$$

В обоих случаях скорость имеет первый порядок относительно концентрации катализатора.

Физический смысл (6.55) заключается в том, что при больших концентрациях исходного вещества весь катализатор входит в состав промежуточного соединения ES. Концентрация ES достигает предельного значения $c_{E,0}$. Следовательно, и скорость получения продукта достигает предельной для данного количества катализатора величины, обозначаемой w_{\max} . Используя w_{\max} , уравнение (6.54) можно переписать в виде

$$w = \frac{dc_p}{dt} = \frac{w_{\max} \cdot c_S}{c_S + K_M}, \quad (6.56)$$

которое называют уравнением Михаэлиса—Ментен.

Величина w_{\max} может быть определена непосредственно, если удастся провести кинетические измерения при концентрации $c_S \gg K_M$. Скорость реакции при этом не зависит от концентрации субстрата до тех пор, пока последняя не уменьшится до уровня, соизмеримого с величиной K_M .

Константа K_M может быть определена как концентрация исходного вещества, при которой скорость составляет половину максимальной.

В *гетерогенном катализе* катализатор и реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях. Наиболее часто катализатор представляет собой твердое вещество, а участники реакции являются газами или жидкостями. Реакция протекает на поверхности зерен и пор катализатора, и, следовательно, свойства поверхности (величина площади, химический состав поверхностного слоя, его структура) играют важную роль для активности катализатора.

Действие катализатора связано с адсорбцией реагирующих веществ (или некоторых из них) на поверхности катализатора, в результате чего либо образуются нестойкие промежуточные соединения, либо становятся менее прочными связи в адсорбированной молекуле.

Адсорбированные молекулы далее вступают в реакцию, которая характеризуется меньшей величиной энергии активации.

Важным свойством катализаторов является избирательность их действия. Это означает, что для одних и тех же исходных веществ данный катализатор увеличивает скорость только одной из возможных реакций и не влияет заметно на скорость других реакций. Другие катализаторы ускоряют процессы, приводящие

к образованию иных продуктов. Примером могут служить каталитические превращения этилового спирта:

| <i>Продукты</i> | <i>Катализатор и температура</i> |
|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| $\rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$ | медь или никель, 200–250°C |
| $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | Al_2O_3 или ThO_2 , 350°C |
| $\rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | Al_2O_3 или ThO_2 , 250°C |
| $\rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ | активная медь, 300°C |
| $\rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | ZnO или Cr_2O_3 , 400–450°C |

Законченной теории гетерогенного катализа в настоящее время еще нет. Несомненно, что большую роль играют неоднородность поверхности катализатора, существование на ней активных центров (ребер, граней, дефектов), обладающих ненасыщенными валентностями. Различные центры катализируют протекание разных реакций.

Некоторые вещества, взятые в ничтожном количестве, способны понижать или полностью подавлять активность катализатора. Такие вещества называются *каталитическими ядами*, а само явление называется *отравлением катализатора*. Типичными каталитическими ядами являются соединения серы, синильная кислота, монооксид углерода, ртуть и ее соединения, соединения фосфора, мышьяка и др.

Например, содержание серы в количестве 0,01% в железе, используемом в качестве катализатора при синтезе аммиака, в значительной степени подавляет активность катализатора.

Отравление катализатора в большинстве случаев происходит в результате адсорбции яда и блокировки активных центров поверхности. Надо отметить своего рода избирательность в действии ядов, которая выражается в неодинаковом замедлении разных реакций. Это указывает на то, что активные участки на поверхности одного и того же катализатора различны для разных реакций.

Часто при добавлении к катализатору малых количеств вещества, которое само по себе не обладает каталитическими свойствами для данного процесса, активность катализатора увеличивается. Такие вещества называются *проторами*. Их действие, по-видимому, связано с образованием на поверхности

новых активных центров. В качестве промоторов используются металлы, оксиды металлов, соли.

Явления отравления катализаторов и промотирования каталитических реакций говорят о том, что лишь незначительная часть поверхности катализатора участвует в каталитических процессах.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ

Каталитические процессы имеют исключительное значение в жизнедеятельности животных и растений. Биологические реакции идут только при определенных условиях — при значениях pH, близких к нейтральному, и температурах, мало отличающихся от 300 К. Границы, в которых допустимы отклонения от этих условий, очень узки. Роль катализаторов в этих процессах выполняют *ферменты* — полимерные вещества белковой природы.

Ферменты обладают высокой *специфичностью*. Каждый фермент катализирует только определенный химический процесс или определенную группу превращений. Так, фермент каталаза разлагает пероксид водорода, но не действует на белки; пепсин разлагает белки, но не влияет на скорость окислительных процессов.

Гидролиз разных углеводов (крахмала, сахаров) катализируется ферментами группы карбогидраз, особыми для каждого углевода.

Ферменты катализируют не только процессы разложения, но и процессы синтеза, в частности синтеза белков.

Другой особенностью каталитического действия ферментов является их чрезвычайно высокая каталитическая активность.

Так, время полупревращения для реакции разложения мочевины водой при 25°C составляет 10^9 с, а в присутствии фермента уреазы оно уменьшается до 10^{-4} с. Каталитическая активность ферментов во много раз превосходит активность известных нам неорганических катализаторов. Например, 1 моль фермента алкогольдегидрогеназы в 1 с при комнатной температуре превращает 720 молей спирта в уксусный альдегид, в то время как промышленные катализаторы того же процесса (в частности, медь) при 200°C превращают в 1 с не более 1 моль на 1 моль катализатора.

К настоящему времени идентифицировано около двух тысяч ферментов. Из них многие выделены в виде чистых гомогенных препаратов и свыше 150 получены в кристаллическом виде. Оказалось, что ферменты состоят либо целиком, либо в основном из белков, т. е. являются полимерами, образованными из аминокислот и имеющими определенную пространственную структуру полипептидных цепей. В состав небелковой части фермента могут входить ионы металлов и некоторые органические вещества. Если последние обладают каталитической активностью, входя в активный центр фермента, то их называют *коферментами*. Например, в состав окислительных ферментов входят органические соединения железа (так называемый гем). Эти соединения у различных ферментов оказались одинаковыми по составу. Это же соединение входит в состав гемоглобина крови, переносящего кислород в организмах человека и животных. Гем можно отделить от белка. Однако ни белок, ни гем в отдельности не проявляют ферментных свойств.

Коферментами являются некоторые соединения других металлов — меди, цинка, марганца и т. д.

Каталитической активностью обладает не вся молекула фермента, а лишь определенный ее участок, называемый *активным центром*. Активный центр соединяется с молекулой реагирующего вещества, образуя непрочное промежуточное соединение, способное к дальнейшим превращениям. При этом активный центр вступает в соединение только с теми молекулами, структура которых подобна структуре активного центра. Этим, по-видимому, объясняется специфичность действия ферментов.

Активность ферментов зависит от рН среды, концентрации фермента, температуры.

Для большинства ферментов имеется определенное значение рН, при котором их активность максимальна; выше и ниже этого значения их активность уменьшается. Для разных субстратов оптимум по рН может сдвигаться. Некоторые примеры приведены в табл. 6.9. Однако не во всех случаях кривые зависимости каталитической активности от рН имеют колоколообразную форму. Примером может служить инвертаза, катализирующая гидролиз сахарозы. Она сохраняет постоянную активность в интервале рН 3,0—7,5. С увеличением концентрации фермента скорость реакции увеличивается (см. уравнение (6.54)). Обычно наблюдается линейная зависимость.

Оптимальные значения рН для некоторых фермент-субстратных систем

| Фермент и субстрат | Оптимум рН |
|-----------------------------------|------------|
| Пепсин | |
| Яичный глобулин | 1,5 |
| Гемоглобин | 2,2 |
| Пируваткарбоксилаза | |
| Пируват | 4,8 |
| Фумараза | |
| Фумарат | 6,5 |
| Малат | 8,0 |
| Каталаза | |
| H ₂ O ₂ | 7,6 |
| Трипсин | |
| Бензоиларгининамид | 7,7 |
| Этиловый эфир бензоиларгининамида | 7,0 |
| Щелочная фосфатаза | |
| Глицеро-3-фосфат | 9,5 |
| Аргиназа | |
| Аргинин | 9,7 |

Повышение температуры приводит к увеличению активности фермента, однако при 40—50°C достигается ее максимум. При дальнейшем увеличении температуры действие ферментов ослабляется, так как начинается их тепловая денатурация.

Для описания кинетики ферментативных реакций используют уравнение Михаэлиса—Ментен (6.56). Обычно, чтобы исключить влияние возможного связывания фермента продуктами реакции, экспериментально определяют начальную скорость w_0 . В этом случае $c_S = c_{S,0} - c_{ES} \simeq c_{S,0}$, где $c_{S,0}$ — начальная концентрация исходного вещества, которая намного превышает концентрацию фермента ($c_{S,0} \gg c_{E,0}$). Эксперименты проводятся при различных $c_{S,0}$.

Для определения w_{\max} и K_M удобно переписать (6.56) в следующем виде:

$$\frac{1}{w_0} = \frac{1}{w_{\max}} + \frac{K_M}{w_{\max}} \cdot \frac{1}{c_{S,0}}. \quad (6.57)$$

Отсюда видно, что в координатах $\frac{1}{w_0} = f\left(\frac{1}{c_{S,0}}\right)$ (координаты Лайнуивера—Берка) должна получаться прямая линия (см.

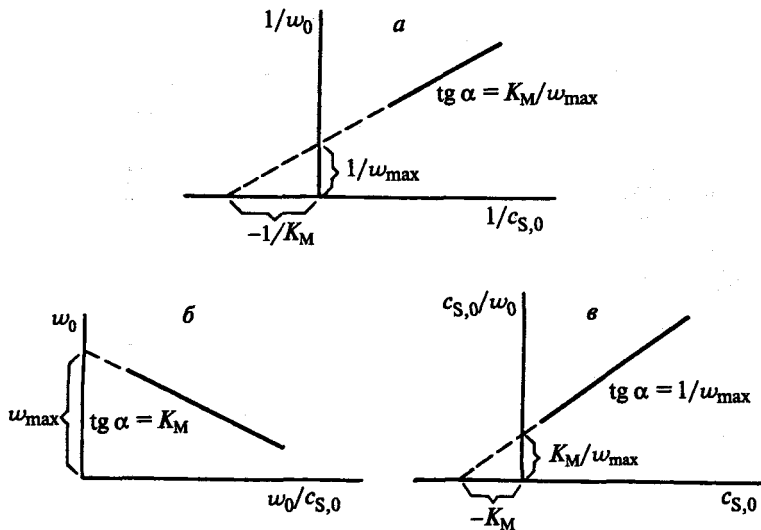


Рис. 6.16. Графическое определение w_{\max} и K_M

рис. 6.16, а). Тангенс угла наклона этой линии $\operatorname{tg} \alpha = \frac{K_M}{w_{\max}}$; на оси ординат она отсекает отрезок $\frac{1}{w_{\max}}$, а на оси абсцисс — отрезок $-\frac{1}{K_M}$.

Возможны и другие способы обработки экспериментальных данных. Так, приведя (6.56) к общему знаменателю и поделив на $c_{S,0}$, получим

$$w_0 = w_{\max} - K_M \frac{w_0}{c_{S,0}}. \quad (6.58)$$

В этом случае величину K_M можно найти по наклону линейной зависимости w_0 от $\frac{w_0}{c_{S,0}}$ (рис. 6.16, б). Наконец, умножив обе

части (6.57) на $c_{S,0}$, получим линейную зависимость $\frac{c_{S,0}}{w_0}$ от $c_{S,0}$ (см. рис. 6.16, в).

Из величины w_{\max} при известной концентрации фермента по (6.55) можно рассчитать k_3 — константу скорости распада промежуточного соединения ES, называемого фермент-субстратным комплексом.

Константа Михаэлиса $K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$ в соответствии с (6.53а) позволяет оценить концентрацию промежуточного соединения c_{ES} . Обычно K_M рассматривают как некоторую эффективную величину, определяемую совокупностью элементарных констант. Для многих систем $k_3 \ll k_2$ и $K_M \simeq \frac{k_2}{k_1} = K_s$, где K_s — субстратная константа — константа диссоциации фермент-субстратного соединения ES .

Величина константы Михаэлиса K_M для различных систем изменяется от 1 до 10^{-8} моль/л. Помимо природы субстрата, она зависит от величины рН, температуры и других факторов. Поэтому ее значение приводят для характеристики конкретных фермент-субстратных систем в определенных условиях.

Необходимо отметить, что ферментативных реакций, кинетика которых описывается уравнением (6.56), немного, однако значение этого уравнения очень велико. Определяется оно тем, что для очень многих реальных ферментативных процессов, значительно более сложных, чем рассматриваемый при выводе этого уравнения, удастся кинетическое уравнение привести к виду

$$w_0 = \frac{w_{\max, \text{эф}} \cdot c_{S,0}}{K_{M, \text{эф}} + c_{S,0}}, \quad (6.59)$$

который отличается от уравнения Михаэлиса—Ментен только физическим смыслом входящих в него констант $w_{\max, \text{эф}}$ и $K_{M, \text{эф}}$.

Изучение строения и механизма действия ферментов составляет предмет специального раздела биохимии, называемого биокатализом. Эти вопросы помимо физиологии важны и для химии, поскольку понимание механизма действия ферментов позволяет совершенствовать обычные неорганические катализаторы. Многие ферменты находят применение в промышленности, перерабатывающей сельскохозяйственное сырье.

Наконец, в последние годы интенсивно развиваются исследования свойств иммобилизованных ферментов, т. е. ферментов, закрепленных на твердых носителях, что дает возможность легко отделять катализатор от продуктов реакции и использовать его многократно.

ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Аппарат классической термодинамики строится на фундаментальном уравнении (2.106) для равновесных процессов.

Для равновесных процессов характерно бесконечно малое различие сил P_k , действующих на контрольной поверхности извне и со стороны системы

$$P_k^{\text{сист}} = P_k^{\text{внеш}} \pm \delta P_k,$$

а также равенство обобщенных сил во всех частях системы.

В неравновесных процессах эти условия не выполняются, и на контрольной поверхности имеется скачок $\Delta P_k \neq 0$, а внутри системы имеются градиенты сил $\text{grad } P_k \neq 0$.

Вследствие неравенства сил происходят изменения соответствующих координат x_k (объема, заряда, массы, энтропии и т. д.). Изменения происходят во времени. Возникают потоки координат

$$J_k = \frac{dx_k}{dt} \neq 0. \quad (7.1)$$

Размерность потока $[J] = \frac{\text{свойство}}{\text{площадь} \cdot \text{время}}$.

Как мы видели (см. с. 77), при $P_k^{\text{внеш}} \neq P_k^{\text{сист}}$ «теряется» работа; неизрасходованная с пользой энергия, равная этой потерянной работе, переходит в неупорядоченную форму — теплоту и выделяется внутри системы (некомпенсированная теплота Клаузиуса). Появляется внутренний источник энтропии. Количество возникшей энтропии можно рассчитать, так как для каждого вида работы можно найти работу равновесного процесса и измерить работу в неравновесном процессе.

В соответствии с (2.51) скорость общего изменения энтропии

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_{\text{внеш}}}{dt} + \frac{dS_{\text{внут}}}{dt},$$

где $\frac{dS_{\text{внеш}}}{dt}$ — поток энтропии, обусловленный обменом (энергией и в случае открытых систем — веществом) с внешней

средой, а $\frac{dS_{\text{внут}}}{dt}$ — производство энтропии внутри системы, обусловленное неравновесными процессами, такими как диффузия, теплопередача или химические реакции.

Если на границе рассматриваемой системы поддерживаются постоянные значения интенсивных параметров, то конечным результатом происходящих в системе процессов будет достижение равновесного (если эти значения на контрольной поверхности одинаковы) или стационарного (если значения неодинаковы) состояний (см. с. 23).

В обоих случаях $\frac{dS}{dt} = 0$, но при стационарном состоянии слагаемые правой части не равны нулю, а

$$\frac{dS_{\text{внут}}}{dt} = -\frac{dS_{\text{внеш}}}{dt}. \quad (7.2)$$

Это означает, что возникающая в системе в результате неравновесности энтропия должна выводиться во внешнюю среду. В соответствии с теоремой Пригожина¹⁾, в стационарном состоянии при заданных внешних условиях, препятствующих достижению равновесного состояния системы, величина $\frac{dS_{\text{внут}}}{dt}$ минимальна.

Первый постулат термодинамики неравновесных процессов (ТНП) — постулат о полном переходе потерянной работы в тепло:

$$\Sigma \Delta P_k dx_k = \delta Q_{\text{внут}}. \quad (7.3)$$

Соотношение (7.3) является основой математического аппарата термодинамики неравновесных процессов. На его основе вводятся и выражаются через потерянную работу скорость (σ) возрастания энтропии, связанного с неравновесностью:

$$\sigma = \frac{1}{V} \frac{dS_{\text{внут}}}{dt} = \frac{1}{VT} \Sigma \Delta P_k \frac{dx_k}{dt}, \quad (7.4)$$

а также функция диссипации энергии

$$\psi = \frac{1}{V} \frac{\delta Q_{\text{внут}}}{dt} = \Sigma \Delta P_k \frac{1}{V} \frac{dx_k}{dt} \geq 0. \quad (7.5)$$

¹⁾ И. Пригожин — один из основателей современной теории неравновесных процессов. В 1977 г. ему была присуждена Нобелевская премия по химии.

Это соотношение можно переписать в виде

$$\psi = \frac{1}{V} \sum Y_k J_k \geq 0, \quad (7.6)$$

где $Y_k = \Delta P_k$ — обобщенная термодинамическая сила; J_k — плотность потока соответствующей координаты.

В выражении (7.6) содержится важный результат: для протекания процесса не требуется, чтобы каждый член суммы был больше нуля. Примером могут служить сопряженные химические реакции (см. с. 116).

При обычном проведении химических реакций (при p , $T = \text{const}$) работа не производится и

$$\delta A_{\text{потер}} = -dG_{p,T} = - \sum_i \tilde{\mu}_i d\lambda_i \quad (\text{см. (2.120), с. 126}),$$

где сумма записана для всех протекающих в системе реакций. Отсюда

$$\psi = -\frac{1}{V} \sum_i \frac{d\lambda_i}{dt} \cdot \tilde{\mu}_i.$$

Роль потоков J_i в данном случае играют $\frac{1}{V} \cdot \frac{d\lambda_i}{dt} = w_i$ (скорости реакции — см. с. 299), а силами являются

$$-\tilde{\mu}_i = -(\underbrace{\sum \nu \mu}_{\text{прод}} - \underbrace{\sum \nu \mu}_{\text{исх}}),$$

где i — номер реакции (см. с. 126).

Чтобы процесс шел самопроизвольно, необходимо, чтобы $\psi > 0$. В случае двух сопряженных реакций ($\Delta G_1 > 0$; $\Delta G_2 < 0$) из этого условия

$$\psi = -\tilde{\mu}_1 w_1 - \tilde{\mu}_2 w_2 > 0$$

сразу получается соотношение между скоростями реакций

$$w_1 < w_2 \left| \frac{\tilde{\mu}_2}{\tilde{\mu}_1} \right|.$$

Другой постулат — о локальном термодинамическом равновесии. Системы, в которых протекают неравновесные процессы, рассматривают как непрерывные среды, а их параметры состояния — как непрерывные функции координат и времени. Это допустимо, когда градиенты интенсивных параметров не слишком

велики, т. е. система не слишком далека от равновесия. Тогда каждую малую ее часть можно рассматривать как равновесную и использовать для нее обычные соотношения классической термодинамики, т. е. можно говорить о локальных значениях T , p и др.

Количественное описание неравновесных процессов заключается в составлении для элементарных объемов уравнений баланса массы, импульса и энергии (на основе законов сохранения), уравнения баланса энтропии, учитывающего ее производство, и феноменологических уравнений рассматриваемых процессов, выражающих потоки массы, импульса и энергии через градиенты термодинамических параметров.

Далее получившаяся система дифференциальных уравнений должна решаться при соответствующих каждому конкретному процессу дополнительных условиях.

Феноменологические уравнения термодинамики неравновесных процессов основаны на том, что при малых отклонениях системы от термодинамического равновесия возникающие потоки линейно зависят от термодинамических сил и описываются уравнениями типа

$$J_i = \sum_k L_{ik} Y_k, \quad (7.7)$$

где L_{ik} — кинетические (феноменологические) коэффициенты (они равны потокам, возникающим под действием единичных сил). В термодинамике неравновесных процессов коэффициенты L_{ik} не расшифровываются. Они вводятся просто как коэффициенты пропорциональности. Их значения находятся из опыта, а физический смысл можно выяснить в рамках молекулярно-кинетической или статистической теории.

Поток называют самопроизвольным, если он возникает под действием сопряженной с ним силы. Например, градиент температуры вызывает поток теплоты (теплопроводность), градиент концентрации — поток вещества (диффузия), градиент электрического потенциала — поток зарядов (электропроводность) и т. д. Такие процессы (их называют прямыми) характеризуются кинетическими коэффициентами, пропорциональными коэффициентам теплопроводности, диффузии, электропроводности и т. п. В этих случаях $J_i = L_{ii} Y_i$.

Однако термодинамическая сила Y_k может вызвать не только поток J_k сопряженной с ним координаты, но и так называемый вынужденный поток J_i . Например, градиент температуры может вызвать поток вещества (термодиффузия) или поток зарядов (термоэлектричество). Такие процессы называются перекрестными. Они характеризуются коэффициентами L_{ik} с $i \neq k$.

Самопроизвольные и вынужденные потоки могут возбуждаться одновременно и иметь как одинаковые, так и разные знаки. В общем виде каждый поток может зависеть от всех сил:

$$J_i = f(Y_1, Y_2, \dots, Y_n). \quad (7.8)$$

Поскольку при равновесии $Y_1 = 0$, $Y_2 = 0$ и т. д., то, разлагая функцию (7.8) в ряд вблизи равновесия и ограничиваясь первым не равным нулю членом ряда, получают соотношение (7.7).

Раздел термодинамики неравновесных процессов, основанный на уравнении (7.7), называют *линейным вариантом ТНП*.

На примере обратимой химической реакции 1-го порядка $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ можно рассмотреть, когда линейное приближение справедливо.

Скорость реакции

$$w = k_1 c_A - k_2 c_B = k_1 c_A \left[1 - \frac{k_2 c_B}{k_1 c_A} \right] = k_1 c_A \left[1 - \frac{c_A^* c_B}{c_B^* c_A} \right],$$

где c_A^* и c_B^* — концентрации при равновесии.

Используя уравнение изотермы равновесия

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{c_B}{c_A} = RT \ln \frac{c_A^*}{c_B^*} \cdot \frac{c_B}{c_A},$$

можно выражение для скорости записать следующим образом:

$$w = k_1 c_A [1 - e^{\Delta G/RT}].$$

Отсюда видно, что зависимость скорости от ΔG явно нелинейная. Но вблизи равновесия (когда $|\Delta G| \ll RT$) можно разложить экспоненту в ряд и ограничиться первыми двумя членами. Тогда

$$w = k_1 c_A \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right) = \frac{w_{1,\infty}}{RT} (-\Delta G).$$

Здесь $w_{1,\infty}$ — скорость прямой реакции вблизи равновесия; кинетический коэффициент $L = \frac{w_{1,\infty}}{RT}$.

Таким образом, линейная зависимость потока (w) от силы ($-\Delta G$) соблюдается при не очень больших отклонениях от равновесия (так, при 10%-м отличии $\frac{c_B}{c_A}$ от $\frac{c_B^*}{c_A^*}$ отклонение от линейности составляет $\sim 5\%$).

Теория линейного варианта ТНП связана с именем Онзагера. Основные положения этой теории следующие.

1. Линейная зависимость потоков от действующих сил (соотношение (7.7)).

С использованием соотношения (7.7) формулу для диссипации энергии (7.6) можно детализировать:

$$\psi = \sum_i \sum_k Y_i L_{ik} Y_k \geq 0. \quad (7.9)$$

Аналогичным образом можно преобразовать и уравнение (7.4) для скорости возрастания энтропии.

2. Соотношение взаимности Онзагера о равенстве перекрестных коэффициентов

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (7.10)$$

Оно получено для явлений переноса из статистической теории.

Соотношение (7.10) выражает связь между различными процессами переноса. Коэффициент L_{ik} относится к переносу i -й координаты (J_i) под действием k -й силы (Y_k), а L_{ki} характеризует возникновение потока J_k под действием силы Y_i , т. е. эти коэффициенты относятся к разным физическим явлениям, например к переносу теплоты и массы.

Взаимосвязь между силой Y_k и потоком J_i проявляется не всегда. Согласно теореме П. Кюри, для изотропной среды линейные соотношения Онзагера связывают только силы и потоки одинаковой тензорной размерности.

На самом деле в выражение линейного закона могут входить потоки и силы, одни из которых являются скалярными величинами (например, при химических реакциях), другие — векторами (например, потоки массы или теплоты), третьи — тензорами (вязкое течение).

Если в неравновесной системе одни процессы характеризуются скалярными величинами, а другие векторными, например химическая реакция и перенос массы, то такие процессы перекрестными быть не могут и для них $L_{12} = 0$ и $L_{21} = 0$.

В таких случаях производство энтропии и функцию диссипации энергии можно разбить на две независимые части:

$$\sigma = \sigma_{\text{хим}} + \sigma_{\text{диф}},$$

каждая из которых должна быть больше нуля.

В общем случае необратимых процессов производство энтропии обусловлено как внутренними явлениями (химические реакции, релаксационные явления), так и явлениями переноса (электрического заряда, массы и т. п.).

Линейная ТНП позволяет провести достаточно полный анализ процессов переноса, сопровождающихся перекрестными эффектами.

Примером может служить термодиффузия. Если в закрытом сосуде на смесь двух различных газов наложить градиент температур, то один из газов концентрируется вблизи горячей стенки, а другой — вблизи холодной. В результате энтропия смеси становится ниже, чем в том случае, когда смесь была однородной.

Таким образом, создается ситуация, когда неравновесность системы является источником упорядоченности. Это представляет интерес для анализа процессов в живых системах.

Химические реакции в тех случаях, когда рассматриваемую систему можно считать гомогенной и изотропной, казалось бы, являются наиболее простыми объектами для рассмотрения. Изменения в этом случае протекают не в пространственных координатах, а в координатах состава системы и направлены к состоянию равновесия.

Однако, как мы видели, линейная зависимость потока от силы имеет место лишь вблизи равновесия. Для практики же наибольший интерес представляют системы, достаточно далекие от состояния равновесия.

Поэтому современная термодинамика неравновесных процессов рассматривает системы с химическими реакциями и диффузией в нелинейной области. Теория процессов в таких системах еще далека от завершения.

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ МАТЕМАТИКИ

1. Факториал: $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot \dots \cdot N$, причем $0! = 1$.

2. Основание натурального логарифма:

$$e \simeq 2,7183.$$

3. Переход от натуральных логарифмов к десятичным:

$$\ln x = 2,303 \lg x.$$

4. Абсолютное значение: $|x| = x$ при $x > 0$ и $|x| = -x$ при $x < 0$.

5. Дифференцирование функции одной переменной $y = f(x)$.

А. Производная:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d[f(x)]}{dx} = f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}.$$

Геометрический смысл:

$\frac{d[f(x)]}{dx} = \operatorname{tg} \alpha$, где α — угол наклона касательной к графику функции $f(x)$ в координатах $\{f(x), x\}$ в точке x .

Б. Дифференциал функции $f(x)$:

$$d[f(x)] = f'(x)dx;$$

в частности: $d(x^n) = n \cdot x^{n-1}dx$;

$$d(e^x) = e^x dx;$$

$$d(\ln x) = \frac{1}{x} dx.$$

Дифференциал суммы:

$$d[u(x) + v(x)] = d[u(x)] + d[v(x)].$$

Дифференциал произведения:

$$d[u(x)v(x)] = u(x)d[v(x)] + v(x)d[u(x)].$$

Дифференциал дроби:

$$d \left[\frac{u(x)}{v(x)} \right] = \frac{v(x) \cdot d[u(x)] - u(x) \cdot d[v(x)]}{[v(x)]^2}.$$

6. Раскрытие неопределенности типа $\frac{0}{0}$ или $\frac{\infty}{\infty}$ (правило Лопиталя). Предел отношения двух функций, бесконечно малых (или бесконечно больших) при $x \rightarrow a$, равен пределу отношения их производных при $x \rightarrow a$:

$$\lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x)}{\varphi(x)} = \lim_{x \rightarrow a} \frac{f'(x)}{\varphi'(x)}.$$

Например

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} (x \ln x) &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln x}{\frac{1}{x}} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\frac{d \ln x}{dx}}{\frac{d(\frac{1}{x})}{dx}} = \\ &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{x}}{(-\frac{1}{x^2})} = \lim_{x \rightarrow 0} (-x) = 0. \end{aligned}$$

7. Разложение функции в ряд Тейлора:

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!}x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \frac{f'''(0)}{3!}x^3 + \dots$$

Примеры:

$$\text{а) } \ln(1+x) = \underbrace{\ln 1}_0 + x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{2 \cdot 3} - \dots,$$

$$\text{при } x \rightarrow 0 \quad \ln(1+x) \simeq x;$$

$$\text{б) } e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{2 \cdot 3} - \dots,$$

$$\text{при } x \rightarrow 0 \quad e^x \simeq 1 + x;$$

$$\text{в) } \frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots$$

8. Интегрирование.

Если $d[F(x)] = f(x)dx$, то функция $F(x)$ называется первообразной для функции $f(x)$.

Неопределенным интегралом выражения $f(x)dx$ называется наиболее общий вид первообразной функции

$$\int f(x)dx = F(x) + C,$$

где C — постоянная интегрирования; $f(x)$ называют подынтегральной функцией; x — переменной интегрирования.

Для нахождения постоянной интегрирования надо знать значение интеграла при заданном значении аргумента $x = a$:

$$b = F(a) + C.$$

Свойства неопределенного интеграла:

а) $d[\int f(x)dx] = f(x)$;

б) $\int a \cdot f(x)dx = a \int f(x)dx$, $a = \text{const}$;

в) $\int [f_1(x) + f_2(x) + f_3(x) + \dots]dx = \int f_1(x)dx + \int f_2(x)dx + \dots$;

г) интегрирование по частям:

$$\int u dv = uv - \int v du.$$

Некоторые табличные интегралы:

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \quad (\text{если } n \neq -1).$$

$$\int \frac{A dx}{(x-a)^n} = -\frac{1}{n-1} \frac{A}{(x-a)^{n-1}} + C \quad (n \neq 1).$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln|x| + C \quad (\text{если } x \neq 0).$$

$$\int \frac{A dx}{x-a} = A \ln|x-a| + C.$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{a-b} \left[-\int \frac{dx}{a-x} + \int \frac{dx}{b-x} \right] = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} + C.$$

$$\int e^x dx = e^x + C.$$

$$\int a^x dx = \frac{a^x}{\ln a} + C.$$

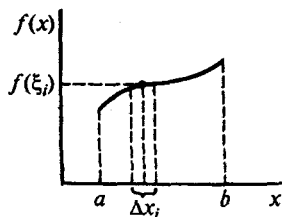


Рис. I

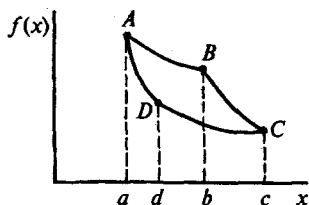


Рис. II

Определенный интеграл:

$$\int_a^b f(x)dx = \lim_{\Delta x_i \rightarrow 0} \sum_i f(\xi_i)\Delta x_i.$$

Определенный интеграл — предел суммы однотипно построенных произведений $f(\xi_i)\Delta x_i$, где $f(\xi_i)$ — значение функции в точке ξ_i , лежащей на отрезке Δx_i ; при всех $\Delta x_i \rightarrow 0$ (рис. I), a и b — нижний и верхний пределы интегрирования.

Определенный интеграл — это число, неопределенный — функция.

Свойства определенного интеграла:

$$1. \int_a^b f(x)dx = - \int_b^a f(x)dx.$$

$$2. \int_a^b f(x)dx = \int_a^c f(x)dx + \int_c^d f(x)dx + \int_d^b f(x)dx.$$

$$3. \oint f(x)dx = \int_a^b f(x)dx + \int_b^c f(x)dx + \int_c^d f(x)dx + \int_d^a f(x)dx.$$

Определенное интегрирование по частям:

$$\int_a^b u dv = uv|_a^b - \int_a^b v du.$$

Геометрическое истолкование определенного интеграла

$\int_a^b f(x)dx$ численно равен площади фигуры, ограниченной графиком функции $f(x)$ в промежутке (a, b) , ординатами $x = a$ и $x = b$ и отрезком оси абсцисс (a, b) . $\oint f(x)dx$ численно равен площади, ограниченной кривой ABCDA (рис. II).

Функции многих переменных $F(x, y, z, \dots)$

Частной производной функции F по аргументу x называют предел отношения $\frac{F(x + \Delta x, y, z, \dots) - F(x, y, z, \dots)}{\Delta x}$ при $\Delta x \rightarrow 0$.

Обозначают частную производную

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z,\dots} \quad \text{либо} \quad \frac{\partial F(x,y,z,\dots)}{\partial x} \quad \text{либо} \quad F'_x(x,y,z,\dots).$$

В процессе отыскания частной производной $\frac{\partial F}{\partial x}$ другие аргументы (y, z, \dots) считаются постоянными.

Частные производные F по другим аргументам (y, z, \dots) определяются аналогичным образом.

Дифференциал функции

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z,\dots} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z,\dots} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} dz + \dots$$

называют полным дифференциалом. Он равен сумме частных дифференциалов $\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z,\dots} dx$, $\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} dy$ и др. Частные производные $\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z,\dots}$, $\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z,\dots}$ и т. д. являются функциями всех тех же переменных.

Необходимым и достаточным условием того, что сумма

$$dF = \varphi_1(x,y,z,\dots)dx + \varphi_2(x,y,z,\dots)dy + \varphi_3(x,y,z,\dots)dz + \dots \quad (1)$$

является полным дифференциалом, служит равенство производных

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial y}\right)_{x,z,\dots} &= \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial x}\right)_{y,z,\dots}; & \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial z}\right)_{x,y,\dots} &= \\ &= \left(\frac{\partial \varphi_3}{\partial x}\right)_{y,z,\dots}; & \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial z}\right)_{x,y,\dots} &= \left(\frac{\partial \varphi_3}{\partial y}\right)_{x,z,\dots} \quad \text{и т. д.} \end{aligned}$$

Это следует из соотношения взаимности Эйлера, согласно которому смешанные частные производные второго порядка (они

отличаются друг от друга порядком дифференцирования) равны между собой, т. е.

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 F}{\partial z \partial y} \quad \text{и т. д.}$$

Если эти соотношения выполняются, то множители φ_i перед дифференциалами независимых переменных равны частным производным функции F по соответствующим переменным:

$$\varphi_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y,z,\dots}; \quad \varphi_2 = \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{x,z,\dots} \quad \text{и т. д.}$$

Интегрирование дифференциала функции нескольких переменных.

Если дифференциал $F(x,y,z,\dots)$ записан в виде (1), то интегрирование дает

$$F(x,y,z,\dots) = C + \int \varphi_1(x,y,z,\dots) dx + \int \varphi_2(x,y,z,\dots) dy + \dots, \quad (2)$$

где C — постоянная интегрирования, а каждый из интегралов в правой части (2) берется при постоянстве всех переменных, кроме переменной интегрирования.

Таким образом каждое слагаемое в этом выражении (за исключением C) является функцией переменных x,y,z,\dots .

Для нахождения постоянной C надо знать значение F и всех полученных функций правой части уравнения (2) в какой-то точке A с координатами x_A, y_A, z_A и т. д., например в точке, соответствующей исходному состоянию.

Для нахождения изменения функции F при переходе из начального состояния в конечное (координаты x_B, y_B, z_B, \dots) надо записать выражение (2) для значений независимых переменных в конечном (B) и начальном (A) состояниях и вычесть второе из первого.

Получим

$$\Delta F = F_B - F_A = \left[\int_{x_A}^{x_B} \varphi_1 dx + \int_{y_A}^{y_B} \varphi_2 dy + \int_{z_A}^{z_B} \varphi_3 dz + \dots \right]_{x_A, y_A, z_A}^{x_B, y_B, z_B}.$$

Если dF — полный дифференциал, то ΔF от пути интегрирования (т. е. от способа перехода от начального состояния к конечному) не зависит. Интегралы от частных дифференциалов зависят от пути.

Если сумма, стоящая в правой части уравнения (1), не является полным дифференциалом, то значение ΔF зависит от пути.

В общем случае интеграл (его называют криволинейным) записывают в форме

$$I = \int_{AB} [\varphi_1 dx + \varphi_2 dy + \varphi_3 dz + \dots].$$

Когда dF является полным дифференциалом, криволинейный интеграл записывают в виде

$$I = \int_A^B [\varphi_1 dx + \varphi_2 dy + \varphi_3 dz + \dots].$$

Криволинейный интеграл является обобщением обыкновенного и обладает всеми его свойствами. В частности,

$$\oint [\varphi_1 dx + \varphi_2 dy + \varphi_3 dz + \dots] = 0,$$

если выражение в скобках является полным дифференциалом.

| | |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A | — работа |
| a | — активность |
| C | — молярная теплоемкость |
| c | — удельная теплоемкость, концентрация |
| D | — коэффициент диффузии |
| E | — энергия, ЭДС, электродный потенциал |
| e | — заряд протона |
| F | — энергия Гельмгольца, число Фарадея, сила |
| f | — летучесть, число степеней свободы |
| G | — энергия Гиббса |
| g | — масса вещества |
| H | — энтальпия |
| h | — высота, постоянная Планка |
| I | — сила тока, ионная сила |
| i | — изотонический коэффициент, плотность тока |
| J | — плотность потока |
| K | — константа равновесия, коэффициент распределения, коэффициент Генри, криоскопическая постоянная |
| k | — константа скорости |
| k_B | — константа Больцмана |
| L | — электропроводность, кинетический коэффициент |
| l | — длина |
| M | — молекулярная масса |
| m | — масса одной молекулы, молярность |
| N | — число молекул, мольная доля, число атомов |
| N_A | — число Авогадро |
| n | — число молей, порядок реакции |
| P | — обобщенная сила |
| p | — давление |
| Q | — теплота, количество электричества |
| R | — универсальная газовая постоянная, электрическое сопротивление |
| r | — радиус, расстояние |

| | | |
|------------|---|---------------------------------------------|
| S | — | энтропия |
| T | — | температура |
| t | — | время, число переноса, температура, °C |
| U | — | внутренняя энергия, разность потенциалов |
| V | — | объем |
| v | — | скорости движения молекул или ионов |
| w | — | скорость реакции, |
| | — | термодинамическая вероятность |
| X | — | напряженность электрического поля |
| x | — | обобщенная координата |
| Y | — | термодинамическая сила |
| Z | — | экстенсивное свойство |
| z | — | заряд, фактор сжимаемости |
| α | — | степень диссоциации, объемная поправка |
| γ | — | коэффициент активности, отношение C_p/C_v |
| ϵ | — | энергия молекулы, |
| | | диэлектрическая проницаемость, |
| | | эбулиоскопическая постоянная |
| η | — | вязкость, коэффициент полезного действия |
| κ | — | удельная электропроводность, |
| | | параметр теории Дебая—Гюккеля |
| Λ | — | эквивалентная электропроводность, |
| | | подвижность иона |
| λ | — | химическая переменная, длина волны |
| μ | — | химический потенциал |
| ν | — | количество ионов, |
| | | стехиометрический коэффициент, частота |
| π | — | осмотическое давление |
| ρ | — | плотность заряда |
| σ | — | поверхностное натяжение, |
| | | скорость возрастания энтропии |
| Σ | — | сумма |
| τ | — | время |
| φ | — | потенциал, квантовый выход |
| Φ | — | осмотический коэффициент, |
| | | приведенная энергия Гиббса |
| ψ | — | функция диссипации энергии |
| Ω | — | площадь поверхности раздела фаз |

Индексы, указывающие процесс:

- c — сгорание
- f — образование из простых веществ
- m — плавление
- mix — смешение
- r — химическая реакция
- s — сублимация
- v — испарение

Другие индексы:

- i — для величин, относящихся к i -му компоненту (в случае реакции i — исходные вещества)
- j — для величин, относящихся к j -му компоненту (в случае реакции j — продукты)
- \max — максимальное значение

Верхние индексы у термодинамических функций означают:

- « $^{\circ}$ » — вещество находится в стандартном состоянии
- « * » — вещество в индивидуальном состоянии при данных T и P
- « \emptyset » — идеальный газ или компонент гипотетического раствора (в любой фазе) при T и $c_i = 1$, в котором парциальные свойства такие же, как в бесконечно разбавленном растворе

Черта под термодинамической функцией показывает, что эта величина относится к одному молю вещества; черта над термодинамической функцией означает, что эта величина — парциальная.

Знак Δ означает изменение функции (конечное значение минус начальное).

Справочные таблицы

Термодинамические свойства некоторых органических молекул и биомолекул при 298,15 К и 1 атм*

| Соединение | Формула | Состояние | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | S° , Дж/(К·моль) | C_p° , Дж/(К·моль) |
|--------------------------------------|---------------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Уксусная кислота | CH_3COOH | ж. водн. р-р | -484,21 | -389,45 | 159,83 | |
| | | равн. биф. | -485,26 | -404,09 | 205,43 | |
| Ацетат-анион | CH_3COO^- | водн. р-р | -485,60 | -417,52 | 249,37 | |
| Уксусный альдегид | CH_3CHO | тв. | -246,81 | -139,08 | 112,97 | 56,07 |
| Аденин | $C_5H_6N_5$ | тв. | 97,07 | -300,41 | 151,04 | 143,09 |
| D,L-Аланин | $C_3H_7O_2N$ | тв. | -563,59 | -371,96 | 132,21 | 121,75 |
| L-Аланин | $C_3H_7O_2N$ | тв. | -562,75 | -370,20 | 129,20 | 122,26 |
| L-Аланин-катион | $C_3H_8O_2N^+$ | равн. биф. | -554,80 | -371,16 | 158,99 | 288,70 |
| L-Аланин-цивиттер-ион | $C_3H_7O_2N^+$ | водн. р-р | -557,94 | -384,55 | 192,05 | 141,00 |
| L-Аланин-анион | $C_3H_6O_2N^-$ | водн. р-р | -554,80 | -371,16 | 158,99 | 71,55 |
| L-Аргинин | $C_6H_{14}O_2N_4$ | водн. р-р | -509,61 | -314,85 | 121,75 | 233,47 |
| | | тв. | -621,74 | -656,89 | 250,62 | |
| L-Аргинин, цвиттер-ион | $C_6H_{14}O_2N_4^+$ | водн. р-р | -615,47 | -729,27 | 154,39 | |
| D,L-Аспарагиновая кислота | $C_4H_7O_4N$ | тв. | -976,96 | -729,36 | 170,12 | 155,27 |
| L-Аспарагиновая кислота | $C_4H_7O_4N$ | тв. | -972,53 | -736,51 | 291,63 | |
| | | равн. биф. | -943,41 | -733,87 | 229,28 | |
| L-Аспарагиновая кислота, катион | $C_4H_8O_4N^+$ | водн. р-р | -955,17 | -718,06 | 216,31 | |
| L-Аспарагиновая кислота, цвиттер-ион | $C_4H_7O_4N^+$ | водн. р-р | -947,43 | -695,88 | 155,65 | |
| L-Аспарагиновая кислота, цвиттер-ион | $C_4H_6O_4N^{+2}$ | водн. р-р | -943,41 | -638,69 | 89,96 | |
| L-Аспартаг-анион | $C_4H_5O_4N^{2-}$ | водн. р-р | -905,84 | -530,95 | 174,47 | 160,67 |
| L-Аспарагин | $C_4H_8O_3N_2$ | тв. | -790,36 | | | |

* Данные заимствованы из книги «Biochemical Microcalorimetry»; H. D. Brown (ed.), Academic Press, Inc., New-York, 1969, Ch. 2 (appendix).

| Соединение | Формула | Состояние | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | S° , Дж/(К·моль) | C_p° , Дж/(К·моль) |
|------------------------------|----------------------|------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| L-Аспарагин, цвиттер-ион | $C_4H_8O_3N_2^{+-}$ | водн. p-p | -766,09 | -525,93 | 238,91 | 207,95 |
| L-Аспарагин, моногидрат | $C_4H_{10}O_4N_2$ | тв. | -1085,75 | -767,35 | 209,62 | |
| Лимонная кислота | $C_6H_8O_7$ | тв. | -1543,90 | | | |
| | | равн. буф. | -1515,78 | -1288,63 | 512,54 | |
| Дигидроцитрат-анион | $C_6H_7O_7^-$ | водн. p-p | -1520,88 | -1226,33 | 286,19 | 187,86 |
| Моногидроцитрат-анион | $C_6H_6O_7^{2-}$ | водн. p-p | -1518,46 | -1199,18 | 203,34 | 0,84 |
| Цитрат-анион | $C_6H_5O_7^{3-}$ | водн. p-p | -1515,11 | -1162,69 | 92,05 | 254,81 |
| Лимонная кислота, моногидрат | $C_6H_{10}O_8$ | тв. | -1838,45 | -1473,56 | 283,47 | 268,15 |
| Креатинин | $C_4H_7ON_3$ | тв. | -237,65 | -28,45 | 167,36 | 138,91 |
| Креатинин-катион | $C_4H_8ON_3^+$ | водн. p-p | | 4,14 | | |
| Креатин | $C_4H_9O_2N_3$ | тв. | -536,47 | -264,01 | 189,54 | 171,96 |
| | | водн. p-p | | -259,20 | | |
| | | равн. буф. | | -259,20 | | |
| Креатин-катион | $C_4H_{10}O_2N_3^+$ | водн. p-p | | -274,39 | | |
| Креатин-анион | $C_4H_8O_2N_3^-$ | водн. p-p | | -177,82 | | |
| Креатин, моногидрат | $C_4H_{11}O_3N_3$ | тв. | -833,03 | -501,59 | 234,30 | 213,38 |
| L-Цистеин | $C_3H_7O_2NS$ | тв. | -532,62 | -342,67 | 169,87 | 173,22 |
| | | равн. буф. | | 338,95 | | |
| L-Цистеин-катион | $C_3H_8O_2NS^+$ | водн. p-p | -349,36 | | | |
| L-Цистеин, цвиттер-ион | $C_3H_7O_2NS^{+-}$ | водн. p-p | | -338,82 | | |
| L-Гидроцистеинат-анион | $C_3H_6O_2NS^-$ | водн. p-p | | -290,99 | | |
| L-Цистеинат-анион | $C_3H_5O_2NS^{2-}$ | водн. p-p | | -229,58 | | |
| L-Цистин | $C_6H_{12}O_4N_2S_2$ | тв. | -1044,33 | -685,76 | 280,58 | 261,92 |
| | | равн. буф. | | -668,19 | | |

Термодинамические свойства некоторых органических молекул и биомолекул при 298,15 К и 1 атм*

| Соединение | Формула | Состояние | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | S° , Дж/(К·моль) | C_p° , Дж/(К·моль) |
|---------------------------------|-----------------------------|------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| L-Цистин-катион | $C_6H_{14}O_4N_2S_2^{2+}$ | водн. p-p | -276,98 | -684,50 | 161,04 | 111,96 |
| L-Цистин, цвиттер-ион | $C_6H_{13}O_4N_2S_2^{+-}$ | водн. p-p | -409,20 | -678,23 | 128,95 | 99,04 |
| L-Цистин, цвиттер-ион | $C_6H_{12}O_4N_2S_2^{2+2-}$ | водн. p-p | -410,03 | -666,51 | 91,63 | |
| L-Цистинат-анион | $C_6H_{10}O_4N_2S_2^{-}$ | водн. p-p | -810,65 | -562,33 | 166,11 | |
| Этанол | C_2H_5OH | ж. | -774,88 | -174,18 | | |
| Муравьиная кислота | $HCOOH$ | ж. | -777,39 | -346,02 | | |
| Формиат-анион | $HCOO^-$ | водн. p-p | -810,65 | -334,72 | | |
| Фумаровая кислота | $C_4H_4O_4$ | тв. | -774,46 | -653,25 | | |
| Гидрофумарат-анион | $C_4H_3O_4^-$ | водн. p-p | -774,88 | -645,80 | | |
| Фумарат-анион | $C_4H_2O_4^{2-}$ | равн. буф. | -777,39 | -684,38 | | |
| α -D-Глюкоза | $C_6H_{12}O_6$ | водн. p-p | -1274,45 | -628,14 | | |
| β -D-Глюкоза | $C_6H_{12}O_6$ | водн. p-p | -1263,06 | -601,87 | | |
| α , β -D-Глюкоза | $C_6H_{12}O_6$ | тв. | -1268,05 | -910,56 | | |
| α -D-Глюкоза, моногидрат | $C_6H_{14}O_7$ | водн. p-p | -1264,24 | -914,54 | | |
| Глюкоза-1-фосфорная кислота | $C_6H_{13}O_9P$ | водн. p-p | -1263,78 | -908,89 | | |
| Глюкоза-1-гидрофосфат-анион | $C_6H_{12}O_9P^-$ | равн. буф. | -1571,09 | -1149,55 | | |
| Глюкоза-1-фосфат-анион | $C_6H_{12}O_9P^{2-}$ | водн. p-p | -1783,22 | -1789,50 | | |
| Глюкоза-6-фосфорная кислота | $C_6H_{13}O_9P$ | водн. p-p | -1746,11 | -1783,22 | | |
| Глюкоза-6-гидрофосфат-анион | $C_6H_{12}O_9P^-$ | водн. p-p | -1797,45 | -1797,45 | | |

218,87

305,43

264,01
228,03
264,01
269,45
252,30

-915,79
-916,97
-1149,55
-1789,50
-1828,83
-1783,22
-1746,11
-1797,45
-1789,08

| Соединение | Формула | Состояние | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | S° , Дж/(К·моль) | C_p° , Дж/(К·моль) |
|-------------------------------------|----------------------|------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Глюкоза-6-фосфат-анион | $C_6H_{11}O_9P_2^-$ | водн. p-p | -670,70 | -1753,51 | 204,60 | 216,73 |
| Глицерин | $C_3H_8O_3$ | ж. | -1009,18 | -479,49 | 188,20 | 175,23 |
| L-Глутаминовая кислота | $C_5H_9O_4N$ | тв. | -981,98 | -721,87 | 248,95 | |
| L-Глутаминовая кислота, катион | $C_5H_{10}O_4N^+$ | равн. буф. | -981,57 | -734,63 | 293,72 | |
| L-Глутаминовая кислота, цвиттер-ион | $C_5H_9O_4N^{\pm}$ | водн. p-p | -981,99 | -721,87 | 248,95 | |
| L-Глутаминовая кислота, цвиттер-ион | $C_5H_8O_4N^{+2-}$ | водн. p-p | -979,89 | -697,47 | 174,05 | |
| L-Глутаминат-анион | $C_5H_7O_4N^{2-}$ | водн. p-p | -939,73 | -643,50 | 127,61 | |
| L-Глутамин | $C_5H_{10}O_3N_2$ | тв. | -825,92 | -532,21 | 195,10 | 183,80 |
| L-Глутамин, цвиттер-ион | $C_5H_9O_3N_2^{\pm}$ | равн. буф. | -805,00 | -528,02 | 251,04 | |
| Глицин | $C_2H_5O_2N$ | водн. p-p | -805,00 | -528,02 | 251,04 | |
| | | тв. | -537,23 | -377,69 | 103,51 | 99,20 |
| Глицин-катион | $C_2H_6O_2N^+$ | равн. буф. | -523,00 | -379,91 | 158,57 | |
| Глицин, цвиттер-ион | $C_2H_5O_2N^{\pm}$ | водн. p-p | -527,18 | -393,30 | 189,54 | 171,54 |
| Глицинат-анион | $C_2H_4O_2N^-$ | водн. p-p | -523,00 | -379,91 | 158,57 | 36,82 |
| Глицил-глицин | $C_4H_8O_3N_2$ | водн. p-p | -478,65 | -324,09 | 120,50 | 54,81 |
| | | тв. | -746,01 | -491,50 | 189,95 | 163,59 |
| | | равн. буф. | -734,25 | -493,08 | 232,21 | 232,21 |
| Глицил-глицин-катион | $C_4H_9O_3N_2^+$ | водн. p-p | -735,72 | -510,87 | 286,60 | 288,70 |
| Глицил-глицин, цвиттер-ион | $C_4H_8O_3N_2^{\pm}$ | водн. p-p | -734,25 | -492,08 | 231,38 | 158,99 |
| Глицил-глицинат-анион | $C_4H_7O_3N_2^-$ | водн. p-p | -689,90 | -445,76 | 222,17 | |
| α -Кетоглутаровая кислота | $C_5H_6O_5$ | тв. | -1026,34 | | | |
| α -Кетоглутарат-анион | $C_5H_4O_5^{2-}$ | водн. p-p | | -793,41 | | |

Термодинамические свойства некоторых органических молекул и биомолекул при 298,15 К и 1 атм*

| Соединение | Формула | Состояние | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | S° , Дж/(К·моль) | C_p° , Дж/(К·моль) |
|-------------------------|----------------------|------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| L-(+)-Молочная кислота | $C_3H_6O_3$ | тв. водн. р-р | -694,04 -686,22 | -523,25 -538,77 | 143,51 221,75 | 127,61 |
| L-(+)-Лактат-анион | $C_3H_5O_3^-$ | равн. буф. | -686,64 | -557,35 | | |
| D,L-Молочная кислота | $C_3H_6O_3$ | водн. р-р | -686,64 | -516,72 | 146,44 | |
| α -Лактоза | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | ж. | -673,62 | -518,82 | 192,05 | 211,29 |
| | | тв. | -2221,70 | | | |
| β -Лактоза | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | водн. р-р | -2232,37 | -1564,90 | 394,13 | 410,45 |
| α,β -Лактоза | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | тв. | -2236,77 | -1566,91 | 386,18 | |
| D,L-Лейцин | $C_6H_{13}O_2N$ | водн. р-р | -2233,09 | -1567,33 | 399,57 | |
| L-Лейцин | $C_6H_{13}O_2N$ | тв. | -649,78 | -358,57 | 207,11 | 195,39 |
| | | тв. | -646,85 | -356,48 | 209,62 | 208,36 |
| | | равн. буф. | -643,37 | -352,25 | 206,69 | |
| L-Лейцин-катион | $C_6H_{14}O_2N^+$ | водн. р-р | -645,01 | -365,56 | 246,44 | 660,24 |
| L-Лейцин, цвиттер-ион | $C_6H_{13}O_2N^{+-}$ | водн. р-р | -643,37 | -352,25 | 207,53 | 506,26 |
| L-Лейцин-анион | $C_6H_{12}O_2N^-$ | водн. р-р | -600,61 | -296,60 | 164,43 | 447,69 |
| L-Яблочная кислота | $C_4H_6O_5$ | тв. | -1103,32 | | | |
| | | водн. р-р | | -891,61 | | |
| | | равн. буф. | | -925,08 | | |
| L-Гидромалат-анион | $C_4H_5O_5^-$ | водн. р-р | -842,66 | -871,95 | | |
| L-Малат-анион | $C_4H_4O_5^{2-}$ | водн. р-р | -1105,41 | | | |
| D,L-Яблочная кислота | $C_4H_6O_5$ | водн. р-р | -2238,27 | -1573,60 | 403,34 | |
| α -Мальтоза | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | водн. р-р | -2237,73 | -1572,18 | 400,41 | |
| β -Мальтоза | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | водн. р-р | | | | |

| Соединение | Формула | Состояние | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | S° , Дж/(К·моль) | C_p° , Дж/(К·моль) |
|-------------------------------|-----------------------|-------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| α, β -Мальтоза | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | водн. p-p | -2238,06 | -1574,69 | 407,94 | 453,96 |
| β -Мальтоза, моногидрат | $C_{12}H_{24}O_{12}$ | тв. | -2539,27 | -1809,58 | 417,56 | 290,20 |
| L-Метюнин | $C_5H_{11}O_2NS$ | тв. | -761,07 | -508,36 | 231,46 | |
| L-Метюнин-катион | $C_5H_{12}O_2NS^+$ | водн. p-p | -744,75 | | | |
| L-Метюнин, цвиттер-ион | $C_5H_{11}O_2NS^{+-}$ | водн. p-p | -744,33 | | | |
| Пировиноградная кислота | $C_3H_4O_3$ | ж. | -585,76 | | | |
| | | водн. p-p | -607,62 | -486,60 | 179,91 | |
| | | равн. б.уф. | -596,22 | -513,38 | | |
| Пируват-анион | $C_3H_3O_3^-$ | водн. p-p | -596,22 | -472,37 | 171,54 | 153,97 |
| Янтарная кислота | $C_4H_6O_4$ | тв. | -940,81 | -747,35 | 175,73 | 230,12 |
| | | водн. p-p | -912,20 | -746,64 | 269,45 | |
| | | равн. б.уф. | -908,72 | -772,99 | 369,45 | 96,23 |
| Гидросукцинат-анион | $C_6H_5O_4^-$ | водн. p-p | -908,89 | -722,62 | 199,99 | 122,59 |
| Сукцинат-анион | $C_6H_4O_4^{2-}$ | водн. p-p | -908,68 | -690,44 | 92,88 | 425,51 |
| Сахароза | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | тв. | -2221,70 | -1544,31 | 360,24 | 633,04 |
| | | водн. p-p | -2215,85 | -1551,43 | 403,76 | |
| D,L-Валин | $C_6H_{11}O_2N$ | тв. | -617,98 | -359,82 | 181,17 | 168,82 |
| L-Валин | $C_6H_{11}O_2N$ | тв. | -617,98 | -358,99 | 178,74 | |
| | | равн. б.уф. | -617,98 | -358,65 | 176,98 | |
| L-Валин-катион | $C_6H_{12}O_2N^+$ | водн. p-p | -612,24 | -371,71 | 240,16 | 547,27 |
| L-Валин, цвиттер-ион | $C_6H_{11}O_2N^{+-}$ | водн. p-p | -611,99 | -358,65 | 176,98 | 389,11 |
| L-Валинат-анион | $C_5H_{10}O_2N^-$ | водн. p-p | -567,43 | -307,40 | 174,89 | 333,88 |

Основные единицы Международной системы единиц СИ (принято XI Генеральной конференцией по мерам и весам в 1960 г.)

| Физическая величина | Наименование единицы | Обозначение |
|-------------------------------|----------------------|-------------|
| Длина | метр | м |
| Масса | килограмм | кг |
| Время | секунда | с |
| Сила электрического тока | ампер | А |
| Термодинамическая температура | кельвин | К |
| Сила света | кандела | кд |
| Количество вещества | моль | моль |

- Абсолютные скорости движения ионов** 225, 230
- Абсолютные энтропии** 90
- Адиабатический процесс** 43
- Адиабаты идеального газа уравнение** 44
- Азеотропные смеси** 143, 144
- Активированный комплекс** 334
- Активность**
- неэлектролитов 128, 155, 181
 - выбор стандартного состояния компонента раствора 128
 - электролитов 241, сл.
 - коэффициент 242
 - средняя ионная 246, 279
- Активные соударения** 331
- Активные центры** 365
- Антиоксиданты** 344
- Аррениуса**
- теория электролитической диссоциации 213
 - уравнение для константы скорости 326
 - уравнение для степени диссоциации 226
- Бертло—Томсена принцип** 195
- Боденштейна метод стационарных концентраций** 321
- Боденштейна—Линда уравнение** 305, 343
- Бойля**
- закон 34
 - температура 19
- Больцмана**
- константа 12, 97
 - распределение 13
 - уравнение 37
- Брэнстеда уравнение** 251
- Ван-дер-Ваальса уравнение** 16
- Вант-Гоффа правило** 326
- уравнение 198
- Вариантность** 185
- Вероятность термодинамическая** 196
- Вириальное уравнение** 17
- Вириальные коэффициенты** 17
- Внутренняя энергия** 25, 30
- идеального газа 34
- Воспламенения пределы** 346
- Время полупревращения** 308–310, 315
- релаксации 234, 319
- Второй закон термодинамики** 66, сл.
- статистический характер 93
 - формулировки 67, 68
- Газовые электроды** 268
- Газы** 9
- идеальные 9
 - изобарное расширение 35
 - кинетическая теория 11–13
 - равновесное изотермическое расширение 23, 33, 85
 - растворимость в жидкостях 134
 - смеси 11
 - теплоемкость 39, 40
 - уравнение состояния 10
 - реальные 14
 - вириальные коэффициенты 17, 18
 - изотермическое расширение 35
 - мольные объемы 15
 - объемная поправка 131
 - уравнения состояния 16, 17
 - фактор сжимаемости 14
 - фугитивность 128
- Гальванические элементы** 260
- классификация 276
 - концентрационные 280

— без переноса 282
— с переносом 281
необратимые 265
обратимые 265
окислительно-восстанови-
тельные 283, сл.
топливные 277
химические 276
— без переноса 278
— с переносом 276
Гей-Люссака—Джоуля закон 34,
104
Генри закон 134, 154
коэффициент 134
Гесса закон 46, 47
Гендерсона—Планка уравнение
264, 282
Гетерогенные системы 185
Гиббса—Гельмгольца уравнение
117–120, 165, 266
Гиббса—Дюгема уравнения 147
Гиббса правило фаз 186
Гитторфа метод 227

Давление

насыщенного пара 190
— зависимость от температу-
ры 189
— понижение 136, 163
осмотическое 170, сл.
парциальное 11
Дебая—Гюккеля предельный за-
кон 250

Диаграмма(ы)

давление пара — состав 139
растворимости 180
состояния
— p — T для воды 188
— p — T — N для системы бен-
зол—толуол 141
— p — T — V идеального газа
44

Диссоциация

растворенных веществ 212
слабых кислот 216–217
степень 212

Диффузионный потенциал 263,
сл., 281

Диффузия 356
коэффициент 356

Длина цепи 345

Жидкости

ограниченная взаимная рас-
творимость 179

Закон(ы)

Бойля 34
Генри 134, 154, 157
Гесса 46
Дальтона 11
действия масс 197
ионной силы 247
Кирхгофа 58
Кольрауша 224
Коновалова 139, 143
Максвелла 13
Нернста 181
разведения *Оствальда* 216
Рауля 136
термодинамики
— второй 66, сл.
— нулевой 27
— первый 29, сл.
— третий 90
Фарадея 267
Фика 356
фотохимической эквивалент-
ности *Эйнштейна* 349

Звено цепи 345

Изобарно-изотермический потен-
циал 111

изменение в химических ре-
акциях 112, сл.
стандартный 114

Изобарный потенциал образова-
ния 113

Изоионные растворы 259

Изотонический коэффициент 212

Изохорно-изотермический потен-
циал 111

Ингибиторы 344

Инициирование (зарождение) це-
пи 342

Ионная атмосфера 234

Ионная сила 246, 247

влияние на константу диссо-
циации слабого электро-
лита 254

Ионообменные смолы 257–259

Карно цикл 69

Карно—Клаузиуса метод 67, сл.
теорема 71

Каратеодори метод 73

- Катализ 361, сл.
гетерогенный 364
гомогенный 361
ионами металлов 362
кисотно-основный 362
ферментативный 366
- Квантовый выход 350
- Кинетика химических реакций 298, сл.
гетерогенных 355
— кинетические режимы 359
обратимых 318
односторонних 306
параллельных 316
последовательных 320
с нетермической активацией 347
сопряженных 317
ферментативных 368
фотохимических 354
цепных 341
— неразветвленных 341, сл.
— разветвленных 345, сл.
- Кирхгофа* формула 58
- Клапейрона—Клаузиуса* уравнение 102, 188
- Коионы 255
- Колориметрическое определение редокс-потенциалов 286
- Коновалова* законы 139, 143
- Константа(ы)
Больцмана 11, 97
Генри 134, 154, 157
диссоциации 217
криоскопическая 166
Михаэлиса 363, 368
равновесия 138, 201, сл., 204
— расчет по термодинамическим данным 209
скорости 302
эбулиоскопическая 158
- Контактная разность потенциалов 263
- Коферменты 367
- Коэффициент(ы)
активности неэлектролитов 155, 204, 242
— растворенного вещества 155–158
— растворителя 155–158
активности электролитов 241, сл.
- по *Дебаю—Гюккелю* 250
— средний ионный 245
вириальные 17
осмотический 175, 257
полезного действия тепловой машины 69
распределения 181
- Коллигативные свойства растворов 162, сл.
- Кривые замерзания 169
нагревания 170
охлаждения 170
теплопоглощения при термической денатурации ДНК 64
- Критерии самопроизвольного протекания процесса 110
- Критическая
точка воды 195
температура растворимости 179
- Круговой процесс (цикл) 22
- Лайнуивера—Берка* координаты 368
- Лемандра* преобразования 99
- Летучесть (фугитивность)
метод расчета 128, сл.
- Льюиса* метод активностей 128, 241
- Максвелла*
распределение по скоростям 13
соотношения 101
- Максимальная полезная работа 107
связь с тепловым эффектом 117
- Максимальная работа 106
- Мембранная разность потенциалов 287, сл.
- Мембранное равновесие 287
- Метод
Гитторфа 227
движущейся границы 228
стационарных концентраций 321, 322
- Михаэлиса* константа 363
- Молекулярность реакций 304
- Моляльность 133
средняя ионная 246
- Мольная доля 133

Молярность 133
Нернста закон распределения 181
формула для ЭДС 267
Объемные доли 133
Ограниченная взаимная растворимость жидкостей 179
Однородные функции первого порядка 146
Окислительно-восстановительные потенциалы 284
процессы в биологических системах 286
цепи 283
электроды 270
Осмометр 171, 187
Осмоз 170, сл.
биологическое значение 176
обратный 173
Осмотический коэффициент 175
Осмотическое давление 171
Отравление катализаторов 365
Параметры состояния 22
интенсивные 22
экстенсивные 22
Парциальные величины 123, 145
методы определения 148
Парциальные давления 11
Перегонка
простая 142
с водяным паром 181
Переходное состояние, см. Активированный комплекс
Период индукции 321
Плавление 82, 189
Плазмолиз 176
Планка
константа 336, 351
постулат 91
функция 120
Поверхность потенциальной энергии 334
Повышение температуры кипения растворов 167
Подвижность ионов 225, 230
абсолютная 225
Полиэлектролиты 255
Полупроницаемая мембрана 170, 288
Полуэлементы 263
Поляризованный электрод 265

Понижение температуры замерзания 163
Порядок реакции 305
способы определения 311
Постоянная универсальная газовая 10
Постулаты
Клаузиуса 62
о локальном термодинамическом равновесии 373
Планка 91
Томсона 67
Потенциал(ы)
ионной атмосферы 249
мембранный 288
окислительно-восстановительный 289
покоя 291
полные 124
термодинамические 111
электродные 271
электрохимический 125, 260
Потенциометрические методы, применение 296
Правило
Трутона 83
фаз *Гиббса* 186
Пределы воспламенения 346
Принцип
Ле-Шателье 203, 208
стационарных концентраций 321
Промоторы 366
Противоионы 256
Процесс(ы)
адиабатический 22, 43, 80
изобарный 22, 35, 83
изотермический 22, 33, 69
изохорный 22, 35, 84
обратимый 23
отрицательный 66
положительный 66
равновесный 23, 66
самопроизвольный 66
циклический (круговой) 22
Работа 25
адиабатического расширения идеального газа 43
гальванического элемента 118, 266
изотермического расширения идеального газа 33

- максимальная 106
полезная 32, 107
потерянная 76
элементарная 31
- Равновесие**
бинарный раствор—пар 135,
сл.
в газовых реакциях 197, сл.
влияние давления 201
— температуры 207
гетерогенное 125, 186, 204
диссоциации 215, 216
константа 188
мембранное 237
условия при постоянных p и
 T 126
фазовое 186
электрохимическое 127, 262
- Радикалы свободные** 338, сл.
- Радиусы**
ионной атмосферы 250
ионные 215
стоксовские 232
- Развитие (продолжение) цепи** 342
- Растворимость**
газов в жидкостях 135
жидкостей, ограниченная 179
твердых тел, зависимость от
температуры 165
- Растворы** 133, сл.
азеотропные 143, 144
активность компонента 128,
сл.
атермальные 160
жидкие, равновесные с паром
135
идеальные 135, сл., 150, 158
концентрация, способы выра-
жения 133
предельно разбавленные 152
регулярные 160
функции смешения 158
электролитов 212, сл.
электропроводность 218
- Реакция(и)**
бимолекулярные 304
второго порядка 308
мономолекулярные 304
нулевого порядка 307
обратимые 306
односторонние (необрати-
мые) 306
- параллельные 316
первого порядка 308
последовательные (консеку-
тивные) 320
порядок 304
— методы определения 311
с нетермической активацией
347
с участием радикалов 338
сложные 315
сопряженные 116, 317
тепловой эффект 46
третьего порядка 310
тримолекулярные 304
цепные 341, сл.
- Рекомбинация атомов и радикалов**
340
- Ректификация** 142
- Релаксации метод** 319
- Релаксационное торможение иона**
234
- Свободная энергия (энергия
Гельмгольца)** 100
- Свободная энтальпия (энергия
Гиббса)** 100
и максимальная полезная ра-
бота 106, сл.
- Система термодинамическая** 121
гетерогенная 185
гомогенная 185
закрытая 21
изолированная 21
открытая 21
- Скорость реакций** 299
в открытых системах 323
гетерогенных 355
зависимость от температуры
325, сл.
константа 302
экспериментальное определе-
ние 300
- Солевой мостик** 264
- Сольватация** 214
- Соотношения взаимности Онзаге-
ра** 376
- Состояние(я)**
метастабильное 193
параметры 22
переходное, см. Активиро-
ванный комплекс
равновесное 23

- стандартное 47
 стационарное 23
 уравнения 9, 16, 17
- Стандартные**
 изменения энергии Гиббса
 при
 — гидролизе АТФ 116
 — окислении глюкозы 113
 — химических реакциях 112
 изобарные потенциалы образования веществ 113, 114
 окислительно-восстановительные потенциалы 284
 состояния 47
 электродные потенциалы 273
 энтальпии нейтрализации 58
 энтальпии образования
 — ионов в растворе 53
 — некоторых веществ в растворе 57
 — химических соединений 50
 энтропии 91
- Стеклянный электрод** 291
- Степень(и)**
 диссоциации электролита 212
 свободы (вариантность) 135
- Стерический множитель** 333
- Температура** 28
 кипения 190
 критическая 195
 плавления 189
 растворимости критическая 179
 шкалы 28
- Теория**
 активированного комплекса 334
 активных соударений 331
Дебая—Гюккеля 247
- Тепловой(ая)**
 баланс человека 65
 взрыв 330
 машина 68–71
 теорема *Нернста* 91
 эффект химической реакции 46
 — зависимость от температуры 58
- Теплоемкость** 37
 зависимость от температуры 58
- и расчет абсолютных энтропий 91
 истинная 38
 кристаллических веществ при низких температурах 43
 молярная 37
 при постоянном давлении 38
 при постоянном объеме 38
 — соотношение между C_p и C_v 38, 39
 средняя 38
 удельная 37
- Теплота(ы)** 27
 денатурации ДНК 65
 испарения жидкости 62
 нейтрализации 58
 образования химических соединений 50
 плавления 82, 189
 растворения 56
 сгорания 55
- Термодинамика** 20
 гальванических элементов 266, 267
 неравновесных процессов 371
 осмотического давления 172, сл.
 химическая 20
- Термохимия** 45
- Точка**
 тройная 191
 фигуративная 140
- Трутона* правило 83
- Уравнение(я)**
 адиабаты идеального газа 43
Аррениуса 226, 326
Больцмана 97
Ван-дер-Ваальса 16
Вант-Гоффа для осмотического давления 174
 вириальное 17
Гендерсона—Планка 264, 282
Гиббса—Гельмгольца 117, 165
Гиббса—Дюгема 147, 266
Дебая—Гюккеля 250
Дюгема—Маргулеса 148
 изобары *Вант-Гоффа* 208
 изотермы химической реакции 197

- изохоры *Вант-Гоффа* 208
Кирхгофа 58
Клаузиуса—Клапейрона
 102, 188
Максвелла 101
Михаэлиса—Ментен 364
Нернста 181, 267
Онзагера 235
Сеченова 135
 состояния 28, 188
 — идеального газа 10
 — реального газа 16
 термодимические 47, сл.
Шредера 165
- Фаза** 185
 Фазовые равновесия 186, сл.
 превращения 185
- Фактор**
 сжимаемости 14
 соударений 331, 338
- Фарадея* законы 217
- Фермент-субстратный комплекс
 368
- Ферменты** 366
 активность каталитическая
 366
 специфичность 366
 структура 367
- Фотосенсибилизаторы 353
- Фотосинтез 353
- Фотохимические реакции 348, сл.
- Фугитивность (летучесть) 128
 и константа равновесия 203
 и химический потенциал ре-
 ального газа 128
 коэффициент активности,
 расчет из эксперимен-
 тальных данных 128, сл.
- Фундаментальное** уравнение
Гиббса 98
- Функция** диссипации энергии 372
- Характеристические функции** 110
- Химическая(ий, ое)
 кинетика 298
 переменная 126
 потенциал 120, 127, 150
 — идеального газа 121
 — компонента идеального
 раствора 150
 — компонента реального рас-
 твора 150
- равновесие в газах 196
 — влияние давления 201
 — влияние температуры 207
 — методы изучения 207
 равновесие в гетерогенных
 системах 205
 равновесие в растворах 204
 цепи (источники тока) 260
- Хроматография 184
- Цепные реакции** 341
 длина цепи 345
 зарождение цепи 342
 звено цепи 342
 обрыв цепи 342
 разветвление 345
- Цикл, см. круговой процесс *Карно*
 69
- Число(а)**
Авогадро 12
 переноса ионов 222
 — методы определения 227—
 230, 283
Фарадея 218
- Эбуллиоскопический(ая)**
 метод 157
 постоянная 168
- Эйлера* теорема 146
- Экстракция 182
- Электрод(ы)**
 водородный 268
 — стандартный 271
 второго рода 269
 газовые 262
 ионоселективные 294
 каломельный 270
 кислородный 269
 окислительно-восстанови-
 тельные 270
 первого рода 268
 сравнения 275
 стеклянный 291
 сурьмяный 270
 хингидронный 284
 хлорсеребряный 269
- Электродвижущая сила** 265
 измерение 265
 стандартная 267
 — связь с константой равно-
 весия 267
- Электродные**
 потенциалы 271

— стандартные 273
процессы 259
Электролит(ы)
активность в растворах 241,
сл.
ионогенные 212
ионофорные 212
коэффициенты активности
242
поддерживающий 255
сильные 215, 221
слабые, константа и степень
диссоциации 215, 216,
226

Электропроводность 218
воды 220
растворов электролитов
— влияние межионных вза-
имодействий на 233
— зависимость от concentra-
ции 221–223
— измерение 219
— релаксационный эффект
234
— связь со скоростями дви-
жения ионов 224
— удельная 220
— эквивалентная 280
— электрофоретический эф-
фект 235

Электрохимия 211, сл.

Энергия

активации 327
внутренняя 25
Гельмгольца 100
Гиббса 100
— зависимость от температу-
ры 114
— и максимальная полезная
работа 107, сл.
— и химическое равновесие
197
— образования химических
соединений 112–114
— парциальная мольная 123
— приведенная 210
— смешения идеальных рас-
творов 158
— смешения неидеальных
растворов 160
— химических реакций 112

Энтальпия 36

гидратации ионов 215
зависимость от температуры
58, сл.
испарения воды 62, 63
— зависимость от температу-
ры 62
образования ионов 53, 58
образования химических со-
единений 50, сл.
смешения регулярных рас-
творов 161
фазовых переходов 82
химической реакции 50, 55

Энтропийная единица 82

Энтропия 73, сл.

абсолютная 90, сл.
возникновение 78
зависимость от давления и
объема 104
и термодинамическая вероят-
ность 93
изменения при (v)
— изотермических процессах
82
— нагревании 83
— расширении идеального га-
за 85
— смешении идеальных газов
85
— смешении идеальных рас-
творов 158
— смешении регулярных рас-
творов 160
— фазовых превращениях 82
— химической реакции 92
изолированной системы 80
как критерий возможности
самопроизвольного про-
текания процессов 80
как тепловая координата 67
неравновесных процессов 77,
сл., 83
скорость возрастания 372
стандартная 93

Эффект

Вина 237

Дебая—Фалькенгагена 236

релаксационный 234

электрофоретический 235

Эстафетная проводимость 232

Яд каталитический 365

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Предисловие к третьему изданию | 3 |
| Введение | 5 |
| Глава 1. Краткая характеристика газов | 9 |
| §1. Идеальный газ | 9 |
| Уравнение состояния идеального газа | 9 |
| Смесь идеальных газов | 11 |
| Некоторые сведения из кинетической теории газов (для идеальных газов) | 11 |
| §2. Реальные газы | 14 |
| Глава 2. Химическая термодинамика | 20 |
| §1. Основные понятия и определения | 21 |
| Равновесный и обратимый процессы | 23 |
| §2. Нулевой закон термодинамики и температура | 27 |
| §3. Первый закон термодинамики | 29 |
| Первый закон термодинамики для открытых систем | 33 |
| Применение первого закона термодинамики к некоторым процессам, в которых может совершаться только ра- бота расширения | 33 |
| Изотермическое равновесное расширение идеального газа | 33 |
| Изотермическое равновесное расширение реального газа. | 35 |
| Изохорный процесс | 35 |
| Изобарный процесс | 35 |
| Теплоемкость | 37 |
| Адиабатический процесс | 43 |
| Термохимия | 45 |
| Закон Гесса | 46 |
| Теплоты образования химических соединений | 50 |
| Теплоты сгорания | 55 |
| Реакции в растворах | 56 |
| Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа | 58 |
| Зависимость теплоты испарения жидкости от темпера- туры | 62 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Значение первого закона термодинамики для изучения биологических процессов | 63 |
| § 4. Второй закон термодинамики | 66 |
| Метод Карно—Клаузиуса | 68 |
| Цикл Карно | 69 |
| Теорема Карно—Клаузиуса | 71 |
| Введение энтропии | 72 |
| Метод Каратеодори | 73 |
| «Потерянная» работа неравновесного процесса и возрастание энтропии | 76 |
| Расчет изменения энтропии | 81 |
| Адиабатические процессы | 82 |
| Изотермические процессы | 82 |
| Нагревание вещества при постоянном давлении | 83 |
| Нагревание вещества при постоянном объеме | 84 |
| Изменение энтропии идеального газа | 85 |
| Смешение двух идеальных газов | 85 |
| Расчет изменения энтропии в необратимом процессе | 88 |
| Определение абсолютного значения энтропии | 90 |
| Статистический характер второго закона. Энтропия и термодинамическая вероятность | 93 |
| Фундаментальное уравнение Гиббса и вспомогательные функции | 98 |
| Соотношения Максвелла | 101 |
| Зависимость энтропии газа от давления и объема | 104 |
| Связь ΔF и ΔG с максимальной работой процесса. ΔF и ΔG как критерий возможности самопроизвольного протекания процессов | 106 |
| Характеристические функции | 110 |
| Изменение энергии Гиббса при химических реакциях | 112 |
| Связь максимальной полезной работы с тепловым эффектом процесса. Уравнения Гиббса—Гельмгольца | 117 |
| § 5. Химический потенциал | 120 |
| Полные потенциалы | 124 |
| Условия равновесия при постоянных p и T | 126 |
| Химический потенциал идеального газа | 127 |
| Реальные газы. Летуность | 128 |
| Глава 3. Растворы | 133 |
| § 1. Растворы газов в жидкостях | 134 |
| § 2. Идеальные растворы. Закон Рауля | 135 |
| Отклонения от закона Рауля | 142 |
| § 3. Парциальные мольные величины | 145 |
| Зависимость парциальных мольных величин от состава раствора. Уравнения Гиббса—Дюгема | 146 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Методы определения парциальных мольных величин | 148 |
| § 4. Химический потенциал компонента раствора | 150 |
| § 5. Предельно разбавленные растворы | 152 |
| § 6. Выбор стандартного состояния для компонента раствора. | 155 |
| § 7. Изменение термодинамических функций при образовании растворов. Функция смешения | 158 |
| Атермальные растворы | 160 |
| Регулярные растворы | 160 |
| § 8. Коллигативные свойства растворов | 162 |
| Понижение температуры замерзания растворов | 163 |
| Повышение температуры кипения растворов | 167 |
| Применение измерений $\Delta T_{\text{зам}}$ и $\Delta T_{\text{кип}}$ растворов | 168 |
| Осмоз и осмотическое давление | 170 |
| Осмотический коэффициент | 175 |
| Биологическое значение осмотического давления | 176 |
| Сопоставление методов, основанных на измерении коллига- тивных свойств. | 178 |
| § 9. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей | 179 |
| Распределение вещества между двумя жидкими фазами. | 181 |
| Глава 4. Применение термодинамики к фазовым и хи- мическим равновесиям | 185 |
| § 1. Фазовые превращения. Правило фаз Гиббса | 185 |
| § 2. Химическое равновесие | 195 |
| Уравнение изотермы химической реакции. Константа равно- весия K_p . Закон действия масс. | 197 |
| Константы равновесия K_c и K_N . Зависимость равновесного состава от давления. | 201 |
| Описание равновесия в реальных системах | 203 |
| Равновесия в растворах и гетерогенных системах | 204 |
| Экспериментальное определение константы равновесия. | 207 |
| Зависимость константы равновесия от температуры. | 207 |
| Расчет констант равновесия по термодинамическим данным. | 209 |
| Глава 5. Электрохимия | 211 |
| I. Растворы электролитов | 212 |
| Проводники первого и второго рода | 217 |
| § 1. Электропроводность растворов. | 218 |
| Зависимость электропроводности растворов электролитов от концентрации | 221 |
| Связь электропроводности со скоростями движения ионов | 224 |
| Числа переноса. | 227 |
| Причины различий в подвижности ионов | 230 |
| Эстафетная проводимость в растворах, содержащих ионы гидроксония и гидроксила | 232 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Влияние межионных взаимодействий на электропроводность сильных электролитов | 233 |
| Релаксационное торможение иона | 234 |
| Электрофоретическое торможение | 235 |
| Эффект Дебая—Фалькенгагена (дисперсия электропро- водности при высоких частотах) | 236 |
| Электропроводность при высоких градиентах потенциала (эффект Вина) | 237 |
| Кондуктометрическое титрование | 237 |
| Другие применения измерений электропроводности. | 240 |
| § 2. Применение метода активностей к растворам электролитов . | 241 |
| § 3. Теория растворов сильных электролитов | 247 |
| Влияние ионной силы на константу диссоциации слабого электролита | 254 |
| § 4. Полиэлектролиты | 255 |
| II. Электродные процессы. Электродвижущие силы | 259 |
| § 1. Электрохимические цепи и гальванические элементы | 260 |
| Скачок потенциала на границе металл—раствор его соли . . . | 262 |
| Контактная разность потенциалов | 263 |
| Диффузионный потенциал | 263 |
| Обратимые электрохимические цепи. Термодинамические характеристики химических реакций | 265 |
| § 2. Типы полуэлементов (электродов) | 267 |
| § 3. Электродные потенциалы | 271 |
| Электроды сравнения | 275 |
| § 4. Характеристика и применение некоторых гальванических элементов | 276 |
| Химические цепи | 276 |
| Концентрационные гальванические элементы | 280 |
| Концентрационные элементы без переноса | 282 |
| Окислительно-восстановительные цепи. | 283 |
| Колориметрическое определение редокс-потенциалов | 286 |
| § 5. Мембранное равновесие и мембранная разность потенциалов | 287 |
| Стекланный электрод | 291 |
| Ионоселективные электроды | 294 |
| § 6. Применение потенциометрических методов. | 296 |
| Глава 6. Кинетика химических реакций | 298 |
| § 1. Скорость химических реакций. | 299 |
| Экспериментальное изучение скорости | 300 |
| Основной постулат химической кинетики | 301 |
| Молекулярность и порядок реакции. | 304 |
| Кинетические уравнения односторонних реакций. | 306 |
| Способы определения порядка реакции. | 311 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Сложные реакции | 315 |
| Параллельные реакции | 316 |
| Сопряженные реакции | 317 |
| Противоположно направленные (обратимые) реакции | 318 |
| Последовательные (консекутивные) реакции | 320 |
| Скорость реакции в открытых системах | 323 |
| § 2. Зависимость скорости реакции от температуры для реакций с термической активацией | 325 |
| Энергия активации | 327 |
| § 3. Теория активных соударений | 331 |
| § 4. Теория активированного комплекса | 334 |
| § 5. Роль свободных радикалов в химической кинетике | 338 |
| § 6. Цепные реакции | 341 |
| § 7. Особенности реакций с нетермической активацией | 347 |
| Фотохимические реакции | 348 |
| Кинетика фотохимических реакций | 354 |
| § 8. Скорость гетерогенных реакций | 355 |
| § 9. Основные понятия катализа | 361 |
| Ферментативный катализ | 366 |
| Глава 7. Исходные положения термодинамики неравновесных процессов | 371 |
| Приложение. Некоторые сведения из математики | 378 |
| Основные обозначения | 385 |
| Справочные таблицы | 388 |
| Предметный указатель | 395 |