

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. И. Клындюк, Г. С. Петров

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Допущено

*Министерством образования Республики Беларусь в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений
по специальностям «Машины и аппараты химических
производств и предприятий строительных материалов»,
«Автоматизация технологических процессов
и производств», «Энергоэффективные технологии
и энергетический менеджмент»*

Минск 2010

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73
К51

Рецензенты:

кафедра химии Белорусского государственного университета
информатики и радиоэлектроники (заведующий кафедрой
доктор химических наук, профессор *И. В. Боднарь*);
кандидат химических наук,
доцент кафедры физической химии
Белорусского государственного университета *А. Ф. Полуян*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Клындюк, А. И.

К51 Физическая химия : учеб. пособие для студентов специальностей «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов», «Автоматизация технологических процессов и производств», «Энергоэффективные технологии и энергетический менеджмент» / А. И. Клындюк, Г. С. Петров. – Минск : БГТУ, 2010. – 273 с.
ISBN 978-985-530-019-0.

В издании содержится теоретический материал по следующим разделам курса «Физическая химия»: основы химической термодинамики, химическое равновесие, фазовое равновесие, адсорбционное равновесие и поверхностные явления, электрохимия, химическая кинетика. Рассмотрены явления диффузии, экстракции, адгезии и когезии, смачивания и растекания; описано разделение жидких смесей при помощи простой и фракционной перегонки. Учебное пособие снабжено предметным и именным указателями, а также сводкой основных формул.

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73

ISBN 978-985-530-019-0 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2010
© Клындюк А. И., Петров Г. С., 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу пособия положены лекции, читаемые авторами на протяжении ряда лет по курсу «Физическая химия» и разделу «Физическая химия» курса «Общая, неорганическая и физическая химия» для студентов инженерно-технических (нехимических) специальностей («Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов», «Автоматизация технологических процессов и производств», «Энергоэффективные технологии и энергетический менеджмент») Белорусского государственного технологического университета. Знания в области физической химии будущих инженеров-механиков, специалистов в области автоматизации производственных процессов, а также энергоэффективных технологий и энергетического менеджмента имеют особое значение при производстве современных материалов, повышении надежности техники, уменьшении энергозатрат, обеспечении экологической безопасности технологических процессов, решении экологических проблем, а также внедрении новых технологий.

Пособие состоит из шести частей: «Основы химической термодинамики», «Химическое равновесие», «Фазовое равновесие», «Адсорбционное равновесие. Поверхностные явления», «Электрохимия» и «Основы химической кинетики». В первой части рассмотрены основные понятия химической термодинамики, три ее закона и дано представление о термодинамических потенциалах, характеристических функциях и химическом потенциале. Во второй части приведены способы описания химического равновесия в различных системах, его основные характеристики, а также влияние различных факторов на положение равновесия химической реакции. В третьей части описаны фазовые равновесия в одно- и двухкомпонентных системах (диаграммы кипения, диаграммы плавкости) и, кроме того, изложены физико-химические основы разделения многокомпонентных систем при помощи перегонки и экстракции. В четвертой части рассмотрены адсорбционные равновесия на границах раздела фаз «газ – твердое тело», «газ – жидкость» и «жидкость – твердое тело», изложен ряд теорий адсорбции (теории Лэнгмюра, Брунауэра – Эммета – Теллера, Поляни,

Дубинина – Радушкевича), а также описаны такие поверхностные явления, как адгезия и смачивание. В пятой части приведены способы описания свойств растворов слабых и сильных электролитов, охарактеризованы электроды и гальванические элементы различных типов и даны примеры топливных элементов, широко применяемых на практике для прямой эффективной конверсии химической энергии в электрическую. В шестой части обсуждены предмет и основные понятия химической кинетики, применимость ее основного постулата к необратимым реакциям, а также способы решения прямой и обратной задач химической кинетики.

Пособие написано с учетом многолетнего опыта преподавания физической химии для студентов нехимических специальностей БГТУ. Изложение теоретического материала в каждом разделе сопровождается примерами его практического применения. Пособие богато иллюстрировано, снабжено предметным и именным указателями, а также приложениями, в которых приведены основные формулы и уравнения. Данное пособие полностью соответствует образовательным стандартам и типовым учебным программам соответствующих специальностей.

Авторы благодарны рецензентам – кафедре химии Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники (заведующий кафедрой доктор химических наук, профессор И. В. Боднар) и доценту кафедры физической химии Белорусского государственного университета А. Ф. Полуяну, а также коллегам по кафедре физической и коллоидной химии БГТУ за ценные советы и предложения, поспособствовавшие улучшению книги. Все замечания читателей будут приняты авторами с благодарностью и учтены в дальнейшей работе.

1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Физическая химия – это наука, которая объясняет химические явления и устанавливает их общие закономерности на основе принципов физики и с использованием экспериментальных физических методов.

К *основным задачам* физической химии относят изучение и объяснение закономерностей, определяющих направление протекания и скорость химических процессов, влияния на эти процессы различных факторов с целью определения условий достижения максимального выхода необходимых продуктов. Одной из важнейших проблем современной физической химии является установление связи между строением вещества и его реакционной способностью.

Термодинамика изучает связь между теплотой, работой и свойствами веществ, причем речь идет только о макроскопических свойствах вне зависимости от пространства и времени. Поэтому в равновесной термодинамике (в отличие от неравновесной) время как параметр отсутствует. Различают общую, техническую и химическую термодинамику.

В *общей термодинамике* разрабатываются основные положения термодинамики и ее математический аппарат.

Техническая термодинамика представляет собой применение общей термодинамики для описания явлений, связанных с обменом энергии в тепловой и механической формах; в ней дается теоретическое обоснование принципов конструирования и эксплуатации различных тепловых машин и аппаратов, в том числе двигателей внутреннего сгорания, реактивных двигателей, паросиловых установок, холодильных машин и др.

Химическая термодинамика – это раздел термодинамики (и, естественно, физической химии), в котором с помощью термодинамических методов изучаются химические реакции и физико-химические процессы, а также зависимости термодинамических свойств веществ от их состава, агрегатного состояния и внешних параметров – температуры, давления и др. Часто под химической термодинамикой понимают только учение о химическом равновесии, основными задачами которого являются предсказание направления

протекания химической реакции, равновесного выхода ее продуктов и равновесного состава реакционной смеси в зависимости от состава исходной реакционной смеси, температуры и давления. Вместе с тем учение о химическом равновесии неразрывно связано с термохимией, термодинамикой растворов, учением о фазовом равновесии, термодинамикой поверхностных явлений, учением об электродных потенциалах, статистической термодинамикой и др.

1.1. Основные понятия химической термодинамики

Основным объектом физической химии является *термодинамическая система*, которая представляет собой часть окружающего нас мира, включающую в себя совокупность некоторых объектов, выбранную для изучения ее свойств и отделенную от всего остального мира (*окружающей среды*) реальной или воображаемой границей, называемой *границей раздела*.

В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой системы делят на изолированные, закрытые и открытые. *Изолированная система* не способна обмениваться с окружающей средой ни энергией, ни веществом и имеет постоянный объем; *закрытая система* может обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом; *открытая система* способна обмениваться с окружающей средой и энергией, и веществом. По степени сложности системы разделяют на *гомогенные* (состоящие из одной фазы) и *гетерогенные* (состоящие из двух и более фаз), а также на *одно-* и *многокомпонентные*.

Под термодинамическим *параметром* понимают определенное свойство системы (температура, давление и т. д.), характеризующее ее состояние. *Экстенсивные* параметры (объем, энергия и т. д.) зависят, а *интенсивные* (температура, давление) не зависят от массы системы.

Экстенсивные параметры состояния обладают свойством аддитивности, т. е. значение экстенсивного параметра (\mathcal{E}) для системы в целом складывается из значений экстенсивных параметров отдельных частей этой системы (\mathcal{E}_i):

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3 + \dots + \mathcal{E}_n. \quad (1.1)$$

Так, например, масса (m) и объем (V) системы в целом складываются из масс и объемов отдельных частей системы:

$$m = m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n;$$

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_n.$$

Интенсивные параметры состояния не являются аддитивными, но обладают следующим характерным свойством. Если система находится в состоянии равновесия, то значения любого интенсивного параметра (I) в каждой части системы (I_i) одинаковы и равны значению этого параметра для системы в целом (I):

$$I = I_1 = I_2 = I_3 = \dots = I_n. \quad (1.2)$$

Так, если система находится в равновесии, то температура каждой ее части одинакова и равна температуре системы в целом (T):

$$T = T_1 = T_2 = T_3 = \dots = T_n,$$

то же можно сказать о любом другом интенсивном параметре состояния системы, например о давлении:

$$p = p_1 = p_2 = p_3 = \dots = p_n.$$

Состояние системы – это совокупность ее термодинамических параметров. Параметры состояния могут быть связаны между собой так называемым уравнением состояния, примером которого (для идеального газа) является уравнение Менделеева – Клапейрона $pV = nRT$, или $f(n, P, V, T) = 0$.

Термодинамический процесс представляет собой изменение состояния системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного ее параметра, который в конце процесса принимает определенное значение. Различают *изотермические* ($T = \text{const}$), *изобарические* ($p = \text{const}$), *изохорические* ($V = \text{const}$), *адиабатические* ($Q = 0$), *экзотермические* ($Q < 0$) и *эндотермические* ($Q > 0$) процессы.

Процессы могут быть *самопроизвольными* (протекающие без вмешательства (подвода энергии) извне) и *несамопроизвольными* (протекающими за счет энергозатрат), *обратимыми* и *необратимыми*. Обратимый термодинамический процесс – это процесс, который может быть проведен в обратном направлении *без того, чтобы в системе или в окружающей среде остались какие-либо изменения*.

В результате протекания самопроизвольных процессов в любой изолированной системе с течением времени устанавливается

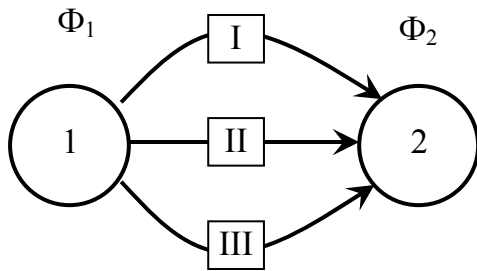


Рис. 1.1. К определению функции состояния

равновесие, т. е. такое состояние, при котором параметры системы остаются неизменными во времени, причем из состояния *устойчивого равновесия* система без вмешательства извне выйти не может.

Круговой (циклический) процесс – процесс, при протекании которого система возвращается в исходное состояние.

Химическая реакция – разновидность процесса, при котором наблюдается изменение химического состава системы.

Функция состояния – такое свойство системы, величина которого целиком определяется данным состоянием системы, а ее изменение при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от пути перехода, а определяется только начальным и конечным состоянием системы. Пусть система переходит из состояния 1 в состояние 2 тремя путями: I, II, III (рис. 1.1). Тогда изменение ($\Delta\Phi$) функции состояния (Φ) равно:

$$\Delta\Phi_I = \Delta\Phi_{II} = \Delta\Phi_{III} = \Phi_2 - \Phi_1 = \Delta\Phi. \quad (1.3)$$

Функция состояния Φ обладает следующими свойствами:

$$\int_1^2 d\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 = \Delta\Phi; \quad (1.4)$$

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= \Phi(x, y), \\ d\Phi &= \left(\frac{\partial\Phi}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial y} \right)_x dy, \\ \frac{\partial^2\Phi}{\partial x\partial y} &= \frac{\partial^2\Phi}{\partial y\partial x}, \end{aligned} \right\} \quad (1.5)$$

$$\oint d\Phi = 0, \quad (1.6)$$

где $d\Phi$, dx , dy – бесконечно малые изменения функции состояния Φ и ее переменных (параметров) x и y .

Функции процесса ($\Phi\Pi$) характеризуют не состояние системы, а сам процесс и зависят от пути перехода из одного состояния в другое. Бесконечно малое значение функции процесса в ходе

процесса записывают как $\delta\Phi\Pi$. Соотношения (1.3)–(1.6) для функций процесса не выполняются, а выполняются (1.7), (1.8):

$$\int_1^2 \delta\Phi\Pi = \Phi\Pi; \quad (1.7)$$

$$\oint \delta\Phi\Pi = \Phi\Pi. \quad (1.8)$$

1.2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, теплота, работа

Нулевой закон термодинамики (закон термического равновесия, или принцип Фаулера) – две системы, находящиеся в термическом равновесии с третьей, находятся в термическом равновесии друг с другом.

Первый закон термодинамики – теплота, подводимая к системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над окружающей средой:

$$\delta Q = dU + \delta A; \quad (1.9)$$

$$Q = \Delta U + A, \quad (1.10)$$

где δ – бесконечно малая величина функции процесса (Q или A); Q – теплота процесса; d – бесконечно малое изменение функции состояния (U); A – работа процесса; Δ – конечное изменение какого-либо параметра.

Уравнение (1.9) выражает первый закон термодинамики в дифференциальной, а (1.10) – в интегральной форме.

Внутренняя энергия системы представляет собой сумму всех видов энергии за исключением кинетической энергии системы как целого и ее потенциальной энергии положения как целого.

Работа и теплота – не виды энергии, а способы ее передачи, причем под работой понимают передачу энергии в виде упорядоченного (согласованного), а под теплотой – в виде хаотического (несогласованного) движения частиц.

Знаки теплоты и работы в термодинамике определяются направлением передачи энергии: $\delta Q > 0$, если теплота поглощается (эндотермический процесс), и $\delta Q < 0$, если теплота выделяется

системой (экзотермический процесс). Работа считается отрицательной ($\delta A < 0$), если она совершается над системой, и положительной ($\delta A > 0$), если она совершается самой системой над окружающей средой.

Элементарную (бесконечно малую) работу δA часто представляют в виде суммы двух слагаемых (1.10):

$$\delta A = \delta A' + pdV, \quad (1.11)$$

где $\delta A'$ – элементарная полезная работа; pdV – элементарная объемная работа (работа расширения, если она совершается системой над окружающей средой, т. е. против сил внешнего давления).

В общем виде с учетом (1.11) первый закон термодинамики (1.9) можно записать как

$$\delta Q = dU + \delta A' + pdV, \quad (1.12)$$

и, если $V = \text{const}$, т. е. $pdV = 0$, то

$$\delta Q = dU + \delta A', \quad (1.13)$$

а в случае, когда полезная работа не совершается, т. е. $\delta A' = 0$:

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (1.14)$$

Если система совершает круговой процесс ($\Delta U = 0$), то уравнение (1.10) примет вид

$$Q = A, \quad (1.15)$$

откуда следует невозможность создания вечного двигателя (*perpetuum mobile*) первого рода, т. е. такого периодически действующего устройства, которое способно совершать работу без подвода тепла извне (иначе говоря, без каких-либо энергозатрат).

1.3. Тепловые эффекты процессов, протекающих при постоянном объеме и постоянном давлении. Энтальпия

Для химической реакции $\delta A' = 0$ и первый закон термодинамики имеет вид (1.14). Тогда в случае реакции, протекающей изохорически ($V = \text{const}$), $dV = 0$ и из (1.14) получим:

$$\delta Q_V = dU; \quad (1.16)$$

$$Q_V = \Delta U. \quad (1.17)$$

Таким образом, если реакция протекает при $V = \text{const}$, то ее тепловой эффект Q_V равен изменению внутренней энергии в ходе реакции. Поскольку внутренняя энергия является функцией состояния системы, то Q_V также приобретает свойства функции состояния системы, т. е. не зависит от пути перехода системы из исходного состояния в конечное.

Для реакции, протекающей изобарически ($p = \text{const}$), $pdV = d(pV)$ и

$$\delta Q_p = dU + d(pV) = d(U + pV). \quad (1.18)$$

Под знаком дифференциала стоит новая функция состояния, которую называют *энтальпией* и обозначают $H \equiv U + pV$. Как и внутренняя энергия, энтальпия измеряется в джоулях (Дж).

Тогда

$$\delta Q_p = dH; \quad (1.19)$$

$$Q_p = \Delta H. \quad (1.20)$$

Таким образом, тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, равный изменению энтальпии ΔH , также принимает свойства функции состояния и не зависит от способа перехода от исходных веществ к продуктам реакции (количества стадий процесса).

Рассмотрим реакцию, протекающую при постоянном давлении p . По определению $H \equiv U + pV$, поэтому

$$H = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp = dU + pdV \quad (p = \text{const});$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (1.21)$$

Если реакции протекают без участия газообразных веществ (т. е. в твердой или жидкой фазе), то $\Delta V \approx 0$ и

$$\Delta H \approx \Delta U; \quad Q_p \approx Q_V. \quad (1.22)$$

Если в реакции участвуют газообразные вещества, то, записав уравнения Менделеева – Клапейрона для начального

$$pV_1 = n_1RT$$

и конечного состояния системы

$$pV_2 = n_2RT,$$

для процесса, протекающего при p , $T = \text{const}$, получим:

$$\begin{aligned} p(V_2 - V_1) &= (n_2 - n_1)RT; \\ p\Delta V &= \Delta nRT, \end{aligned} \quad (1.23)$$

где n_1 и V_1 – исходное количество молей газообразных веществ (исходных реагентов) и их суммарный объем; n_2 и V_2 – конечное количество молей газообразных веществ (продуктов реакции) и их суммарный объем; ΔV – изменение объема системы в ходе реакции; Δn – изменение числа молей *газообразных* веществ в результате *одного пробега реакции* *:

$$\Delta n = \sum_{\text{прод}} n_j - \sum_{\text{исх}} n_i. \quad (1.24)$$

Например:



Подставляя (1.23) в (1.21), получаем:

$$\left. \begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta nRT, \\ Q_p &= Q_V + \Delta nRT. \end{aligned} \right\} \quad (1.25)$$

1.4. Закон Гесса, следствия из него

Согласно *закону Гесса*, тепловой эффект реакции, протекающей при постоянной температуре и при постоянном давлении ($Q_p = \Delta H$) или при постоянном объеме ($Q_V = \Delta U$), зависит только от природы и состояния исходных реагентов и продуктов реакции и не зависит от числа и вида промежуточных стадий (пути реакции) **.

* Один пробег реакции означает, что в ходе реакции превращается такое количество молей реагирующих веществ, которое соответствует их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

** Теоретическое обоснование закона Гесса, данное намного позже его экспериментального открытия, заключается в том, что Q_p и Q_V равны изменениям функций состояния (см. формулы (1.17), (1.20)) и, как следствие, не зависят от пути протекания реакции.

Рассмотрим процесс перехода от исходных веществ к продуктам реакции при $p, T = \text{const}$. Составим так называемый термохимический цикл (рис. 1.2). Пусть реакцию можно провести в одну (I путь), две (II путь) или три (III путь) стадии.

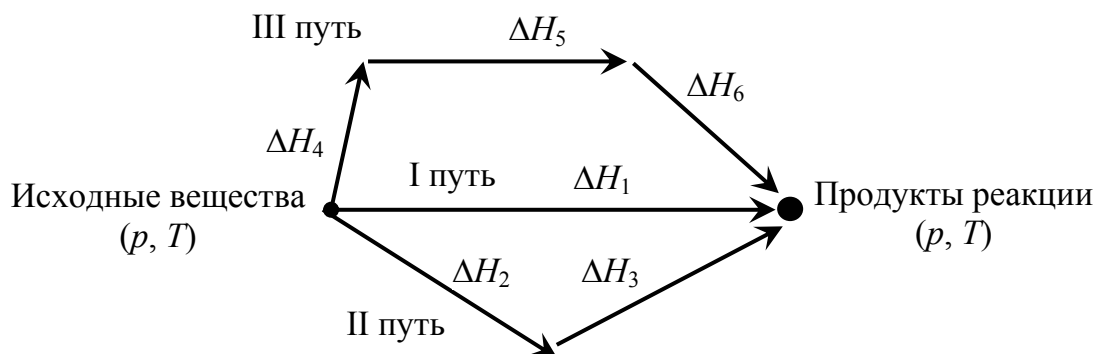


Рис. 1.2. Иллюстрация закона Гесса

Тогда по закону Гесса

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6.$$

Так, например, тепловой эффект реакции



в соответствии с законом Гесса, равен сумме тепловых эффектов реакций:



$$\Delta H_{1.26} = \Delta H_{1.27} + \Delta H_{1.28}.$$

Тепловой эффект реакции при стандартных условиях (ΔH°) – количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате одного пробега химической реакции при стандартных условиях ($[\Delta H^\circ] = \text{кДж}$). Тепловой эффект реакции, протекающей при стандартных условиях и температуре 298 К, обозначают как ΔH_{298}° .

Реакция протекает при *стандартных условиях*, если все ее участники (и исходные реагенты, и продукты реакции) находятся в стандартном состоянии. Основным стандартным состоянием газообразных веществ является чистое вещество в состоянии идеального газа с давлением $p = 1 \text{ атм}$ (101 325 Па) при любой фиксированной температуре. Для твердых и жидких (конденсированных)

веществ основное стандартное состояние – это состояние чистого вещества, находящегося под внешним давлением $p = 1$ атм при заданной температуре. В определение стандартного состояния фиксированная температура не входит, хотя часто говорят о так называемой стандартной температуре, равной 298,15 К (округленно 298 К).

Тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях можно рассчитать, используя следствия из закона Гесса.

Первое следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот образования из простых веществ продуктов реакции и суммой стандартных теплот образования из простых веществ исходных реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

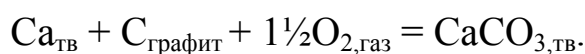
$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta H_{f,298,j}^{\circ} - \sum_{i=1}^m \nu_i \Delta H_{f,298,i}^{\circ}, \quad (1.29)$$

где $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ – стандартная теплота образования химического соединения из простых веществ, кДж · моль⁻¹; ν – количества веществ, соответствующие стехиометрическим коэффициентам участников реакции (индекс j соответствует продуктам реакции, индекс i – исходным реагентам), моль.

Стандартная теплота образования химического соединения из простых веществ ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$) – это тепловой эффект реакции образования 1 моль химического соединения из простых веществ при стандартных условиях и температуре 298 К. Для простых веществ $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 0$.

Под простым веществом в термодинамике понимают вещество, которое состоит из атомов одного вида и находится в наиболее устойчивом при стандартных условиях и данной температуре (в нашем случае при 298 К) состоянии. Так, при стандартных условиях и $T = 298$ К простыми веществами являются газообразный хлор $\text{Cl}_{2,\text{газ}}$, жидкий бром $\text{Br}_{2,\text{ж}}$ и кристаллический иод $\text{I}_{2,\text{тв}}$.

$\Delta H_{f,298,\text{CaCO}_3,\text{тв}}^{\circ} = -1206,83$ кДж · моль⁻¹ – это тепловой эффект реакции образования 1 моль кристаллического карбоната кальция из кристаллических кальция (металл), углерода (графит) и газообразного кислорода при стандартных условиях и температуре 298 К:



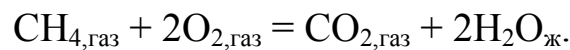
Второе следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот сгорания исходных реагентов и суммой стандартных теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{\text{сгор},298,i}^{\circ} - \sum_{j=1}^m \nu_j \Delta H_{\text{сгор},298,j}^{\circ}, \quad (1.30)$$

где $\Delta H_{\text{сгор},298}^{\circ}$ – стандартная теплота сгорания химического соединения, кДж · моль⁻¹; ν – количества веществ, соответствующие стехиометрическим коэффициентам участников реакции (индекс j соответствует продуктам реакции, индекс i – исходным реагентам), моль.

Стандартная теплота сгорания химического соединения ($\Delta H_{\text{сгор},298}^{\circ}$) – это количество теплоты, выделяющееся при окислении 1 моль химического соединения газообразным молекулярным кислородом (O_{2,газ}) при стандартных условиях и температуре 298 К с образованием определенных продуктов реакции – CO_{2,газ}, H₂O_ж, N_{2,газ} и др. Принято, что для этих веществ (CO_{2,газ}, H₂O_ж и др.) $\Delta H_{\text{сгор},298}^{\circ} = 0$.

$\Delta H_{\text{сгор},298}^{\circ}(\text{CH}_4) = -890,31$ кДж · моль⁻¹ – это тепловой эффект реакции окисления 1 моль газообразного метана газообразным молекулярным кислородом с образованием углекислого газа и жидкой воды при стандартных условиях и температуре 298 К:



1.5. Теплоемкость вещества при постоянном объеме и постоянном давлении. Уравнение Майера

Под *теплоемкостью* понимают количество теплоты, необходимое для нагрева некоторого определенного количества вещества на 1 К. Различают среднюю и истинную теплоемкость вещества.

Средняя теплоемкость вещества определяется соотношением

$$\bar{c}_{T_1-T_2} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (1.31)$$

Если уменьшить интервал температур ΔT до бесконечно малой величины dT , то можно получить выражение для *истинной теплоемкости* вещества:

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{c}_{T_1-T_2} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.32)$$

Различают также удельную и молярную теплоемкости. *Удельная теплоемкость* ($c_{уд}$, Дж · кг⁻¹ · К⁻¹) по величине численно равна количеству теплоты (Дж), необходимому для нагрева единицы массы (1 кг) вещества на 1 К. *Молярная теплоемкость* (c , Дж · моль⁻¹ · К⁻¹) численно равна количеству теплоты, необходимому для нагрева на 1 К 1 моль вещества.

Поскольку при $V = \text{const}$ $\delta Q_V = dU$, а при $p = \text{const}$ $\delta Q_p = dH$, то для истинных молярных изохорной (c_V) и изобарной (c_p) теплоемкостей можно записать выражения:

$$c_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}; \quad (1.33)$$

$$c_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT}. \quad (1.34)$$

Для идеального газа изохорная (c_V) и изобарная (c_p) теплоемкости связаны соотношением (1.35), называемым уравнением Майера:

$$c_p = c_V + R. \quad (1.35)$$

Связь между c_V и c_p для реальных газов, а также жидких и твердых веществ выражается более сложными формулами. В общем виде эта связь выражается соотношением

$$c_p = c_V + \frac{V_0 T \alpha^2}{\beta}, \quad (1.36)$$

где V_0 – молярный объем вещества, м³ · моль⁻¹; T – абсолютная температура, К; α – коэффициент объемного расширения, К⁻¹:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.37)$$

β – коэффициент изотермического сжатия, Па⁻¹:

$$\beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (1.38)$$

В справочниках приведены значения стандартной молярной изобарной теплоемкости вещества ($c_{p,298}^\circ$), т. е. теплоемкости 1 моль

вещества при стандартных условиях ($p = 1$ атм) и температуре 298 К; $[c_{p,298}^{\circ}] = \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Теплоемкость вещества зависит от температуры. Для температур выше комнатной температурную зависимость теплоемкости обычно выражают в виде полиномов (1.39), (1.40), последний из которых называют уравнением Майера – Келли:

$$c_p^{\circ} = a + bT + cT^2; \quad (1.39)$$

$$c_p^{\circ} = a + bT + \frac{c'}{T^2}. \quad (1.40)$$

При практических расчетах температурной зависимостью теплоемкости часто пренебрегают, принимая, что в узком интервале температур она практически постоянна, т. е. $c_p^{\circ} \neq f(T) = c_{p,298}^{\circ}$.

Из формулы (1.34) легко получить выражение для расчета количества теплоты, необходимого для изобарного нагрева 1 моля вещества от начальной температуры T_1 до конечной T_2 :

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = c_p (T_2 - T_1). \quad (1.41)$$

Если нагрев производится при стандартном давлении ($p = 1$ атм), $T_1 = 298$ К, $T_2 = T$, то

$$Q_p^{\circ} = \Delta H^{\circ} = \int_{298}^T c_{p,298}^{\circ} dT = c_{p,298}^{\circ} (T - 298); \quad (1.42)$$

если нагревают n моль вещества, то

$$Q_p^{\circ} = \Delta H^{\circ} = n \int_{298}^T c_{p,298}^{\circ} dT = nc_{p,298}^{\circ} (T - 298). \quad (1.43)$$

1.6. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгоффа

Тепловой эффект химической реакции зависит от температуры. При $p = \text{const}$ эта зависимость выражается уравнением Кирхгоффа:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p, \quad (1.44)$$

где Δc_p – изменение изобарной теплоемкости в результате одного пробега химической реакции, Дж · К⁻¹:

$$\Delta c_p = \sum_{j=1}^m \nu_j c_{p,j} - \sum_{i=1}^n \nu_i c_{p,i}. \quad (1.45)$$

Если реакция протекает при стандартных условиях, то уравнение Кирхгоффа (1.44) имеет вид

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \Delta c_p^\circ, \quad (1.46)$$

где Δc_p° – изменение стандартной изобарной теплоемкости реагентов в результате одного пробега химической реакции, Дж · К⁻¹.

Выражения (1.44), (1.46) называют *дифференциальными формами уравнения Кирхгоффа*, а параметр $\frac{d\Delta H^\circ}{dT}$ (в общем слу-

чае $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p$) – *температурным коэффициентом теплового эффекта химической реакции*.

Проанализируем уравнение (1.46). В зависимости от знака Δc_p° имеют место следующие случаи (рис. 1.3):

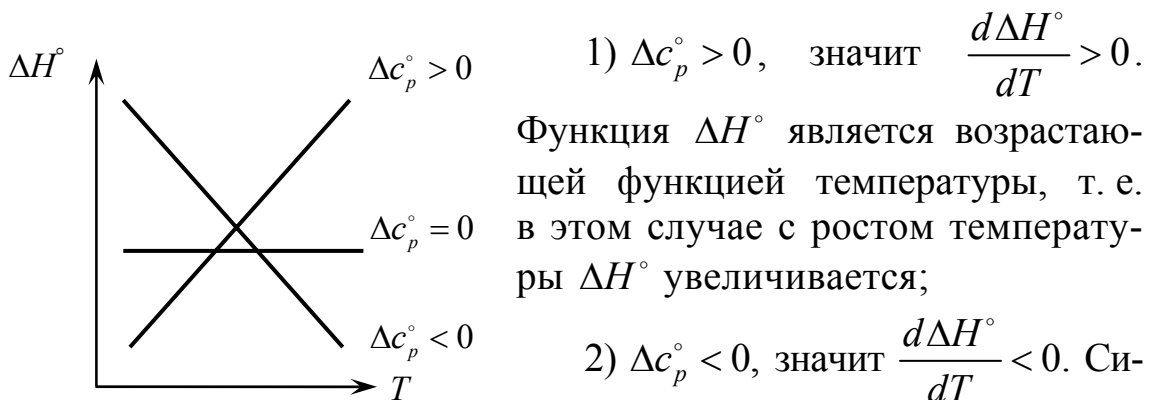


Рис. 1.3. Температурные зависимости теплового эффекта химической реакции ΔH° при различных знаках Δc_p°

3) $\Delta c_p^\circ = 0$, значит $\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = 0$. При этом тепловой эффект химической реакции ΔH° не зависит от температуры (что часто наблюдается для твердофазных реакций).

Для практических расчетов уравнение Кирхгоффа надо проинтегрировать, предварительно разделив переменные:

$$\int_{\Delta H_{T_1}^\circ}^{\Delta H_{T_2}^\circ} d\Delta H^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p^\circ dT.$$

При этом получим уравнение Кирхгоффа в интегральной форме:

$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p^\circ dT. \quad (1.47)$$

Если $T_1 = 298$ К и $T_2 = T$, то уравнение Кирхгоффа примет вид

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p^\circ dT, \quad (1.48)$$

где ΔH_T° – тепловой эффект химической реакции при температуре T ; ΔH_{298}° – тепловой эффект химической реакции при 298 К (может быть рассчитан по уравнениям (1.29) или (1.30)).

На практике, особенно при вычислениях, в которых не нужна высокая точность, используют следующие приближения:

1) принимают, что $\Delta c_p^\circ \approx 0$, т. е. в результате реакции суммарная теплоемкость веществ не изменяется (иначе говоря, суммарная теплоемкость продуктов реакции равна суммарной теплоемкости исходных реагентов)*. Тогда

$$\Delta H_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ; \quad (1.49)$$

* Данное приближение хорошо выполняется для твердофазных реакций (все участники которых – и исходные реагенты, и продукты реакции – находятся в твердом агрегатном состоянии). Для таких реакций выполняется правило аддитивности Коппа – Неймана: теплоемкость системы, в которой протекает твердофазная реакция, в ходе этой реакции не изменяется

$$\left(\sum_{j=1}^m \nu_j c_{p,j} = \sum_{i=1}^n \nu_i c_{p,i} \right).$$

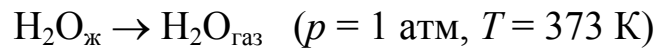
2) считают, что $\Delta c_p^\circ \neq f(T) = \text{const} = \Delta c_{p,298}^\circ$. Тогда

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ (T - 298), \quad (1.50)$$

где $\Delta c_{p,298}^\circ$ – изменение стандартной изобарной теплоемкости в результате одного пробега химической реакции, Дж · К⁻¹:

$$\Delta c_{p,298}^\circ = \sum_{j=1}^m \nu_j c_{p,298,j}^\circ - \sum_{i=1}^n \nu_i c_{p,298,i}^\circ \quad (1.51)$$

Расчет теплот фазовых превращений (испарение, плавление и т. д.) производится аналогично расчету теплового эффекта химической реакции, но с небольшим отличием. Поскольку теплота фазового превращения рассчитывается на 1 моль вещества (по определению), то она выражается не в кДж (как для теплового эффекта химической реакции), а в кДж · моль⁻¹. Так, для процесса



$$\Delta H_{\text{исп},373}^\circ = \Delta H_{\text{исп},298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ (373 - 298); \quad (1.52)$$

$$\Delta H_{\text{исп},298}^\circ = \Delta H_{f,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}}^\circ - \Delta H_{f,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}}^\circ; \quad (1.53)$$

$$\Delta c_{p,298}^\circ = c_{p,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}}^\circ - c_{p,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}}^\circ, \quad (1.54)$$

причем в данном случае $[\Delta H_{\text{исп},373}^\circ] = [\Delta H_{\text{исп},298}^\circ] = \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $[\Delta c_{p,298}^\circ] = \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (испарение – фазовый переход).

1.7. Второй закон термодинамики. Энтропия

В изолированной системе вследствие отсутствия внешнего воздействия могут протекать только самопроизвольные процессы. На основании первого закона термодинамики нельзя определить возможность протекания процесса и указать условия, при которых наступает состояние равновесия. Первоначально (в XIX в.) в качестве критерия возможности протекания самопроизвольных процессов использовали знак их теплового эффекта.

Согласно *принципу Бертелло*, самопроизвольно могут протекать только экзотермические ($\Delta H < 0$) реакции или процессы. Иногда это действительно так, однако в природе имеется значительное число процессов, протекающих самопроизвольно и

сопровождающихся не выделением, а поглощением тепла ($\Delta H > 0$): растворение веществ в воде, испарение жидкостей и т. д.

Строгий критерий направленности процессов может быть дан только с помощью *второго закона термодинамики*, вводящего понятие *энтропии*. Существует ряд формулировок этого закона.

Формулировка Клаузиуса: единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

Формулировка Томсона (Кельвина): единственным результатом любой совокупности процессов не может быть полное преобразование теплоты в работу. Другими словами, никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению теплоты в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процесса (совокупности процессов).

Формулировка Планка: в природе каждый физический или химический процесс протекает таким образом, чтобы увеличить сумму энтропий всех тел, участвующих в этом процессе.

Формулировка Ферми: состояние с максимальной энтропией является наиболее устойчивым состоянием изолированной системы.

Формулировка Больцмана: любой самопроизвольный процесс протекает в направлении, в котором система переходит из менее вероятного состояния в более вероятное.

Математической записью второго закона термодинамики является так называемое *равенство – неравенство Клаузиуса* в дифференциальной (1.55) или интегральной (1.56) формах:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}; \quad (1.55)$$

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.56)$$

где S – новая функция состояния, названная *энтропией*, Дж · К⁻¹; $\frac{\delta Q}{T}$ – элементарная приведенная теплота процесса, Дж · К⁻¹; знак « \Rightarrow »

относится к обратимым, а « $>$ » – к необратимым процессам.

Согласно Клаузиусу, существует некая величина (термодинамическая функция), которая является функцией состояния и ее изменение для обратимого изотермического процесса равно

приведенной теплоте процесса. Эта величина была названа им «энтропией».

Термодинамика ничего не говорит о физическом смысле энтропии и никак не связывает ее с молекулярным строением вещества. Больцман, изучая молекулярно-кинетические свойства газов, показал, что содержание второго закона термодинамики и смысл энтропии целиком определяется атомно-молекулярной структурой вещества и носит статистический (вероятностный) характер. Энтропия является функцией термодинамической вероятности системы:

$$S = k \ln W, \quad (1.57)$$

где k – постоянная (константа) Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж · К⁻¹; W – термодинамическая вероятность системы, показывающая, каким числом равновероятных *микросостояний* может быть реализовано данное *макросостояние* системы.

Постоянная Больцмана связана с универсальной газовой постоянной R соотношением

$$k = \frac{R}{N_A},$$

где N_A – число Авогадро, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Уравнение (1.57) носит название *формулы Больцмана*.

Макросостояние системы представляет собой совокупность *макропараметров* (параметров, характеризующих систему в целом, например давление p , температура T), а микросостояние – совокупность *микропараметров* (параметров, характеризующих отдельные частицы, составляющие систему, например координаты (x_i, y_i, z_i) и скорости $(v_{x,i}, v_{y,i}, v_{z,i})$ этих частиц), характеризующих систему.

Следует отличать термодинамическую вероятность от математической. Математическая вероятность равна отношению термодинамической вероятности к общему числу состояний с одинаковой энергией, она всегда меньше или равна 1; термодинамическая же вероятность равна 1 или больше нее, причем W для реальных систем, состоящих из большого числа частиц (атомов, молекул или ионов), выражается достаточно большими числами.

Для изолированных систем ($\delta Q = 0$, $Q = 0$) второй закон термодинамики может быть записан в виде

$$\left. \begin{array}{l} dS \geq 0, \\ S \geq 0 \end{array} \right\} \quad (1.58)$$

или

$$\Delta S_{\text{необр}} > 0 \text{ (для необратимых процессов);} \quad (1.59)$$

$$\Delta S_{\text{обр}} = 0 \text{ (для обратимых процессов)} \quad (1.60)$$

и сформулирован следующим образом: в изолированной системе любой самопроизвольный процесс протекает только с увеличением энтропии и заканчивается тогда, когда энтропия системы S достигает своего максимального значения (при этом система приходит в состояние устойчивого равновесия)*.

Проиллюстрировать все сказанное можно с помощью зависимости энтропии системы S от пути процесса при $U, V = \text{const}$ (рис. 1.4). Путь процесса – какая-либо величина, которая изменяется при протекании процесса и поддается экспериментальному определению. Как видно, система может самопроизвольно переходить из A в B ($A \rightarrow B$), а также из C в B ($C \rightarrow B$), тогда как обратные процессы ($B \rightarrow A, B \rightarrow C$) термодинамически невозможны, при этом состояние B является равновесным состоянием системы.

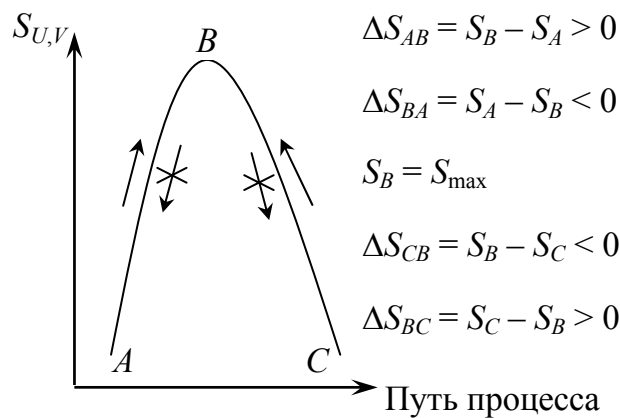


Рис. 1.4. Энтропия как критерий равновесия и возможности протекания процессов в изолированных системах

Таким образом, критерии возможности протекания процессов и равновесия для изолированных систем имеют следующий вид:

* См. формулировки второго закона термодинамики по Ферми и Больцману (с. 21).

$dS > 0, \Delta S > 0$ – процесс термодинамически возможен;
 $dS = 0, d^2S < 0, \Delta S = 0$ – система находится в равновесии;
 $dS < 0, \Delta S < 0$ – процесс термодинамически невозможен.

При этом $dS = 0$ является условием равновесия (условие экстремума), а $d^2S < 0$ – условием устойчивости этого равновесия (показывает, что экстремум является максимумом функции).

1.8. Третий закон термодинамики. Постулат Планка

Третий закон термодинамики в виде постулата Планка гласит: энтропия идеального индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю и математически записывается как

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} S_T^\circ = 0, \text{ или } S_0^\circ = 0. \quad (1.61)$$

Идеальное кристаллическое вещество – это твердое тело с идеальной, бездефектной кристаллической решеткой, термин «индивидуальное» указывает на то, что речь идет не о твердом растворе, в котором даже при нулевой температуре остается некоторый беспорядок. Постулат Планка не выполняется для реальных кристаллических веществ, поскольку в них, в отличие от идеальных кристаллов, всегда есть примеси и различного рода дефекты кристаллической решетки, и для них даже при $T = 0$ К энтропия больше нуля. Постулат Планка не выполняется также для сплавов (представляющих собой твердые растворы) и стекол (аморфных твердых тел, т. е. твердых тел, не имеющих кристаллической структуры).

Постулат Планка можно обосновать с помощью формулы Больцмана (1.57). Действительно, поскольку состояние идеального кристалла можно реализовать единственным способом, то при $T = 0$ К термодинамическая вероятность системы $W = 1$, следовательно, $S_0^\circ = 0$.

Легко показать, что для обратимых процессов при $p = \text{const}$

$$dS = \frac{c_p}{T} dT, \text{ или } dS^\circ = \frac{c_p^\circ}{T} dT \text{ (при } p = 1 \text{ атм)}. \quad (1.62)$$

Интегрируя (1.62) от $T = 0$ до T (К) (и, соответственно, от S_0° до S_T°), получаем:

$$\int_{S_0^\circ}^{S_T^\circ} dS^\circ = \int_0^T \frac{c_p^\circ}{T} dT, \text{ или } S_T^\circ - S_0^\circ = \int_0^T \frac{c_p^\circ}{T} dT. \quad (1.63)$$

Согласно постулату Планка $S_0^\circ = 0$, поэтому для веществ, не претерпевающих фазовых переходов в интервале температур от $T = 0$ до T , получаем:

$$S_T^\circ = \int_0^T \frac{c_p^\circ}{T} dT. \quad (1.64)$$

Зависимость $c_p^\circ = f(T)$ получают экспериментально, величину интеграла $\int_0^T \frac{c_p^\circ}{T} dT$ определяют аналитическим или графическим методом, а наличие точки отсчета $S_0^\circ = 0$ позволяет рассчитывать не только изменение энтропии вещества при его изобарном нагреве, но и величину его *абсолютной энтропии*. Если $T = 298$ К, то

$$S_{298}^\circ = \int_0^{298} \frac{c_p^\circ}{T} dT \quad (1.65)$$

и говорят об *абсолютной молярной стандартной энтропии вещества* S_{298}° ($[S_{298}^\circ] = \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), ее величина зависит только от природы вещества (состава и агрегатного состояния). Отметим, что энтропия некоторого количества вещества S измеряется в $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ и зависит от температуры, давления, природы вещества и его количества (поскольку является экстенсивным параметром).

1.9. Расчет изменения энтропии при различных процессах и в ходе химической реакции

Переход системы из исходного состояния в конечное может осуществляться различными способами – как обратимо, так и необратимо, при этом реальные процессы протекают, как правило, необратимо (с конечной скоростью). Поскольку энтропия является

функцией состояния, ее изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния (S_1) в другое (S_2):

$$\Delta S_{\text{необр}} = \Delta S_{\text{обр}} = S_2 - S_1.$$

Вследствие этого для нахождения изменения энтропии в реально протекающем необратимо процессе (ΔS_1) его необходимо заменить (реально или мысленно) обратимым процессом (ΔS_2) либо суммой нескольких обратимых процессов (рис. 1.5), далее рассчитать изменения энтропии по известным (и довольно простым) уравнениям для этих обратимых процессов, а затем просуммировать изменения энтропии для отдельных стадий (если процесс обратимо проводится в несколько стадий):

$$\Delta S_1 = \Delta S_2 = \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5.$$

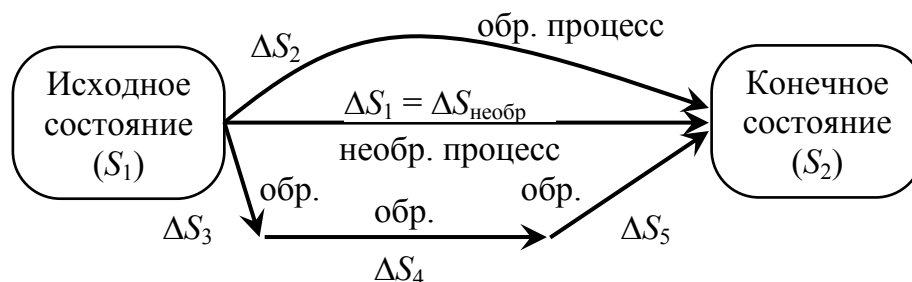


Рис. 1.5. К расчету энтропии необратимых процессов

Расчет изменения энтропии в процессе фазового перехода.

К фазовым переходам (ф. п.) относят процессы испарения, сублимации, плавления и т. д., которые при постоянном давлении и постоянной температуре протекают обратимо. В ходе обратимо протекающего при $p, T = \text{const}$ процесса

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \frac{Q_{p,\text{ф.п}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}}.$$

Если фазовый переход протекает при стандартном давлении $p = 1 \text{ атм}$, то

$$\Delta S_{\text{ф.п}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}^{\circ}}{T_{\text{ф.п}}}, \quad (1.66)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п}}^{\circ}$ рассчитывают по формулам (1.52)–(1.54).

Расчет изменения энтропии при изобарном нагреве (охлаждении) вещества. При $p = \text{const}$

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT. \quad (1.67)$$

Если $p = 1$ атм, $T_1 = 298$ К, $T_2 = T$, и $c_p \neq f(T) = c_{p,298}^\circ$, то формула для расчета изменения энтропии при нагреве 1 моль вещества имеет вид

$$\Delta S^\circ = S_T^\circ - S_{298}^\circ = \int_{298}^T \frac{c_{p,298}^\circ}{T} dT = c_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298}, \quad (1.68)$$

а для расчета изменения энтропии при нагреве n моль вещества:

$$\Delta S^\circ = n \int_{298}^T \frac{c_{p,298}^\circ}{T} dT = n c_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298}. \quad (1.69)$$

Расчет изменения энтропии при изохорном нагреве (охлаждении) вещества. При $V = \text{const}$

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_V}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V}{T} dT, \quad (1.70)$$

и если $c_V \neq f(T) = \text{const}$, $T_1 = 298$ К, $T_2 = T$, то изменение энтропии при нагреве n моль вещества:

$$\Delta S = n \int_{298}^T \frac{c_V}{T} dT = n c_V \ln \frac{T}{298}. \quad (1.71)$$

Расчет изменения энтропии при изотермическом расширении (сжатии) идеального газа. Подставив выражение (1.55) в (1.12), получим так называемое *объединенное выражение первого и второго законов термодинамики*:

$$TdS \geq dU + pdV + \delta A', \quad (1.72)$$

при этом если полезная работа $A = 0$, то

$$TdS \geq dU + pdV, \quad (1.73)$$

и, выражая из (1.73) dS для обратимого процесса, получаем:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV. \quad (1.74)$$

Учитывая, что $dU = c_V dT$ (см. формулу (1.33), с. 16), а уравнение Менделеева – Клапейрона для 1 моль идеального газа имеет вид $pV = RT$, при $T = \text{const}$ (изотермический процесс)

$$dS = \frac{c_V dT}{T} + \frac{R}{V} dV = \frac{R}{V} dV. \quad (1.75)$$

Интегрируем последнее выражение от V_1 до V_2 :

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.76)$$

Таким образом, при изотермическом расширении ($V_2 > V_1$) энтропия идеального газа увеличивается ($\Delta S > 0$). Так как при $T = \text{const}$ для идеального газа справедлив закон Бойля – Мариотта:

$$pV = \text{const},$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}, \quad (1.77)$$

то подставив (1.77) в (1.76), получим:

$$\Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2} = -R \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (1.78)$$

т. е. при изотермическом сжатии ($p_2 > p_1$) энтропия идеального газа уменьшается ($\Delta S < 0$).

Если выражать давление в атмосферах, то при $p_1 = 1$ атм и $p_2 = p$

$$\Delta S = -R \ln p. \quad (1.79)$$

Учитывая, что $\Delta S = S_2 - S_1 = S - S^\circ$, получим:

$$S = S^\circ - R \ln P, \quad (1.80)$$

где S – энтропия 1 моль идеального газа при давлении p , атм; S° – энтропия 1 моль идеального газа при давлении 1 атм; p – безразмерная величина, численно равная давлению газа, выраженному в атмосферах.

Если расширению (сжатию) подвергается n моль идеального газа, то формулы (1.76), (1.78), (1.79) будут иметь вид

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = -nR \ln p. \quad (1.81)$$

Расчет изменения энтропии при изотермическом смешении идеальных газов. Рассмотрим герметичный сосуд, разделенный непроницаемой перегородкой на две части, имеющие объемы V_1 и V_2 , в которых при постоянных и одинаковых температуре и давлении находится соответственно n_1 и n_2 моль различных идеальных газов. Если мы уберем перегородку, то газы смешаются, а изменение энтропии в ходе этого процесса можно рассчитать при помощи соотношения (1.76), рассматривая процесс смешения двух идеальных газов как сумму процессов расширения каждого из этих газов:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (1.82)$$

Поскольку процесс смешения протекает при $p, T = \text{const}$, а смешиваются идеальные газы, то, используя уравнение Менделеева – Клапейрона, выражение (1.82) можно записать в виде

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2}. \quad (1.83)$$

Учитывая, что $\frac{n_1}{n_1 + n_2} = x_1$, а $\frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2$, где x_1 и x_2 – молярные доли соответственно первого и второго идеального газа в конечной смеси, выражение (1.83) преобразуем к виду

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2), \quad (1.84)$$

или, в расчете на 1 моль конечной газовой смеси:

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (1.85)$$

Поскольку $x_1, x_2 < 1$, то из уравнения (1.82) следует, что $\Delta S_{\text{смеш}} > 0$.

Знание величин S_{298}° для химических соединений* дает возможность рассчитать изменение энтропии в результате химической реакции непосредственно, без использования термодинамических циклов**:

* Значения S_{298}° химических соединений могут быть рассчитаны при помощи постулата Планка (см. подраздел 1.8, уравнение (1.65)).

** В отличие от значения ΔH_{298}° , для расчета которого необходимо использовать различные следствия из закона Гесса (подраздел 1.4, формулы (1.29), (1.30)).

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum_{j=1}^n \nu_j S_{298,j}^{\circ} - \sum_{i=1}^m \nu_i S_{298,i}^{\circ}, \quad (1.86)$$

где ΔS_{298}° – изменение энтропии в результате одного пробега химической реакции при стандартных условиях и температуре 298 К, Дж · К⁻¹; S_{298}° – значения абсолютных молярных стандартных энтропий участников химической реакции, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹; ν – количества веществ, соответствующие стехиометрическим коэффициентам участников реакции (индекс j соответствует продуктам реакции, индекс i – исходным реагентам), моль.

Изменение энтропии в результате химической реакции при любой температуре можно рассчитать при помощи уравнения

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta c_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T}{298}, \quad (1.87)$$

в котором $\Delta c_{p,298}^{\circ}$ рассчитывают по формуле (1.48).

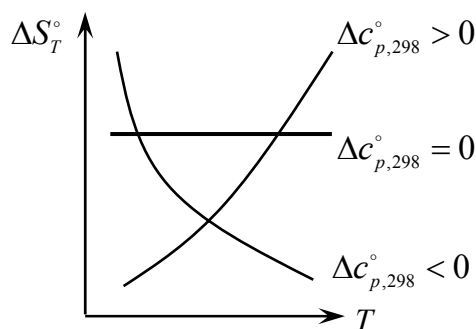


Рис. 1.6. Температурные зависимости изменения энтропии в результате одного пробега химической реакции ΔS_T° при различных знаках $\Delta c_{p,298}^{\circ}$

Как видно из уравнения (1.87) и рис. 1.6, характер зависимости $\Delta S_T^{\circ} = f(T)$ определяется знаком $\Delta c_{p,298}^{\circ}$, как и характер зависимости $\Delta H_T^{\circ} = f(T)$ (рис. 1.3, формула (1.46)).

1.10. Понятие о термодинамических потенциалах

Записав объединенное выражение первого и второго законов термодинамики (1.72), выразим из него элементарную полезную работу $\delta A'$:

$$\delta A' \leq -dU + TdS - pdV. \quad (1.88)$$

Рассмотрим обратимый изохорно-изотермический ($V, T = \text{const}$) переход системы из начального состояния в конечное. При этом

$$\delta A' = -dU + TdS - pdV = -dU + d(TS) = -d(U - TS). \quad (1.89)$$

Под знаком дифференциала находится новая функция состояния, которую обозначают $F \equiv U - TS$ и называют *энергией Гельмгольца* или *изохорно-изотермическим потенциалом*. Тогда

$$\delta A' = -dF_{V,T}; \quad (1.90)$$

$$A' = -\Delta F_{V,T}. \quad (1.91)$$

Рассмотрим обратимый изобарно-изотермический ($p, T = \text{const}$) переход системы из начального состояния в конечное. При этом

$$\begin{aligned} \delta A' &= -dU + TdS - pdV = -dU + d(TS) + d(pV) = \\ &= -d(U - TS + pV). \end{aligned} \quad (1.92)$$

Под знаком дифференциала находится еще одна функция состояния, которую обозначают $G \equiv U - TS + pV \equiv H - TS$ и называют *энергией Гиббса* или *изобарно-изотермическим потенциалом*. Тогда

$$\delta A' = -dG_{p,T}; \quad (1.93)$$

$$A' = -\Delta G_{p,T}. \quad (1.94)$$

Обе новые функции состояния (F и G) являются примерами так называемых термодинамических потенциалов (в качестве таковых могут выступать и другие функции состояния, в частности, внутренняя энергия U и энтальпия H). *Термодинамический потенциал* (Π) представляет собой такую функцию состояния, убыль которой ($-\Delta\Pi$) при обратимом переходе системы из исходного состояния в конечное при условии постоянства двух соответствующих параметров (x, y), называемых собственными параметрами, равна максимальной полезной работе системы:

$$\delta A' = -d\Pi_{x,y}; \quad (1.95)$$

$$A' = -\Delta\Pi_{x,y}. \quad (1.96)$$

Для энергии Гиббса такими параметрами являются p и T , а для энергии Гельмгольца – V и T . В общем случае для обратимых и необратимых процессов можно записать:

$$\delta A' \leq -d\Pi_{x,y} \quad (\delta A' \leq -dF_{V,T}, \delta A' \leq -dG_{p,T}); \quad (1.97)$$

$$A' \leq -\Delta\Pi_{x,y} \quad (A' \leq -\Delta F_{V,T}, A' \leq -\Delta G_{p,T}). \quad (1.98)$$

Термодинамические потенциалы можно рассматривать как критерии направленности процесса и равновесия в термодинамических системах: в ходе самопроизвольного процесса при соответствующих условиях ($x, y = \text{const}$) термодинамические потенциалы уменьшаются ($\Delta\Pi_{x,y} < 0, \Pi_2 < \Pi_1$) и достигают минимума при равновесии ($\Delta\Pi_{x,y} = 0, \Pi_2 = \Pi_1$).

В изолированных системах критерием направленности процесса и равновесия является энтропия. В общем случае (для любых систем) в качестве такого критерия выступает термодинамический потенциал Π .

Как видно из рис. 1.7, система может самопроизвольно переходить из A в B ($A \rightarrow B$), а также из C в B ($C \rightarrow B$) ($\Delta\Pi_{x,y} < 0$), тогда как обратные самопроизвольные процессы ($B \rightarrow A, B \rightarrow C$) термодинамически невозможны ($\Delta\Pi_{x,y} > 0$), при этом состояние B является равновесным состоянием системы ($\Delta\Pi_{x,y} = 0$).

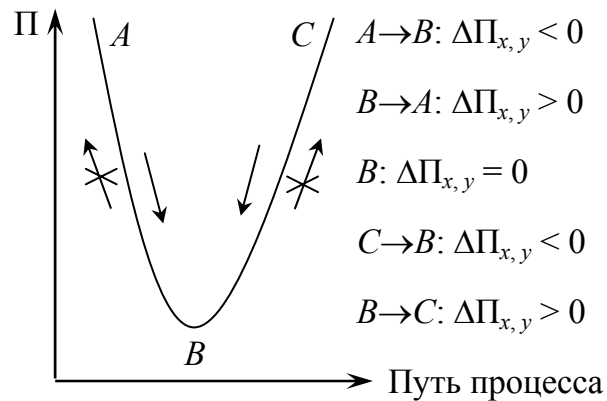


Рис. 1.7. Термодинамический потенциал как критерий равновесия и возможности самопроизвольного протекания процессов (при $x, y = \text{const}$)

Поскольку на практике большинство реакций проводится при изобарно-изотермических условиях, в качестве критериев направленности процессов и равновесия в системе удобнее использовать изменение энергии Гиббса химической реакции. В том случае, если реакция проводится при изохорно-изотермических

условиях, в качестве таких критериев лучше применять изменение энергии Гельмгольца химической реакции.

Таким образом, критерии возможности протекания процессов и равновесия для *неизолированных систем* имеют следующий вид:

$$\left. \begin{array}{l} dG_{p,T} < 0 \quad (dF_{V,T} < 0), \\ \Delta G_{p,T} < 0 \quad (\Delta F_{V,T} < 0) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{процесс термодинамически возможен} \\ \text{при } p, T = \text{const} \quad (V, T = \text{const}); \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} dG_{p,T} = 0 \quad (dF_{V,T} = 0), \\ d^2G_{p,T} = 0 \quad (d^2F_{V,T} = 0), \\ \Delta G_{p,T} = 0 \quad (\Delta F_{V,T} = 0) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{система находится в равновесии при} \\ p, T = \text{const} \quad (V, T = \text{const}); \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} dG_{p,T} > 0 \quad (dF_{V,T} < 0), \\ \Delta G_{p,T} > 0 \quad (\Delta F_{V,T} < 0) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{самопроизвольный процесс тер-} \\ \text{модинамически невозможен при} \\ p, T = \text{const} \quad (V, T = \text{const}). \end{array}$$

При этом $dG_{p,T} = 0$ ($dF_{V,T} = 0$) является условием равновесия (условие экстремума), а $d^2G_{p,T} > 0$ ($d^2F_{V,T} > 0$) – условием устойчивости этого равновесия (показывает, что экстремум является минимумом функции).

Рассмотрим способы расчета ΔG . Поскольку $G \equiv U - TS + pV$, а $H \equiv U + pV$, т. е. $G \equiv H - TS$, при $p, T = \text{const}$ получим:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.99)$$

Из $F \equiv U - TS$ при $V, T = \text{const}$ получается:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (1.100)$$

Если реакция протекает при стандартных условиях, то

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \text{ или } \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ. \quad (1.101)$$

Значения ΔH_T° , ΔS_T° можно рассчитать по формулам (1.50), (1.87) соответственно.

Для быстрых и не требующих высокой точности (оценочных) расчетов величину ΔG_T° вычисляют по формуле

$$\Delta G_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ. \quad (1.102)$$

Уравнения (1.99), (1.101) или (1.102) можно использовать для выбора интервала температур, в котором самопроизвольно способна протекать та или иная химическая реакция. Действительно,

поскольку химическая реакция возможна при $\Delta G_T^\circ > 0$ (при стандартных условиях ΔG_T°), а изменение энтальпии (ΔH_T°) и энтропии (ΔS_T°) в ходе реакции может быть как больше, так и меньше нуля, возможны следующие зависимости ΔG_T° (и ΔG_T°) от температуры (рассмотрим на примере ΔG_T° (формула 1.101)):

1) если $\Delta H_T^\circ > 0$ и $\Delta S_T^\circ < 0$, то $\Delta G_T^\circ > 0$ при любых T (рис. 1.8, линия 1), такая реакция термодинамически невозможна при любых температурах;

2) если $\Delta H_T^\circ < 0$ и $\Delta S_T^\circ < 0$, то такая реакция термодинамически возможна ($\Delta G_T^\circ < 0$) при низких ($T < T^*$) и невозможна ($\Delta G_T^\circ > 0$) при высоких ($T > T^*$) температурах (рис. 1.8, линия 2);

3) если $\Delta H_T^\circ > 0$ и $\Delta S_T^\circ > 0$, то такая реакция термодинамически невозможна ($\Delta G_T^\circ > 0$) при низких ($T < T^*$) и возможна ($\Delta G_T^\circ < 0$) при высоких ($T > T^*$) температурах (рис. 1.8, линия 3);

4) если $\Delta H_T^\circ < 0$ и $\Delta S_T^\circ > 0$, то $\Delta G_T^\circ < 0$ при любых T (рис. 1.8, линия 4), такая реакция термодинамически возможна при любых T .

Таким образом, предварительную оценку возможности протекания химической реакции, а также выбора температурного интервала ее проведения можно делать уже на основании знаков ΔH_T° , ΔS_T° .

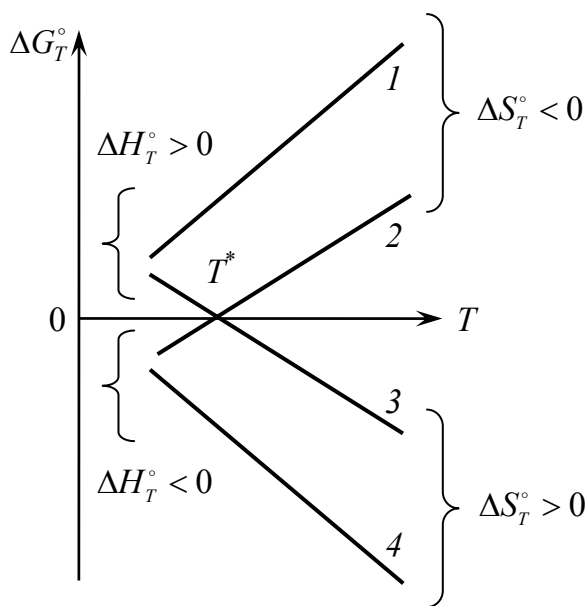


Рис. 1.8. Температурные зависимости стандартного изменения энергии Гиббса в результате одного пробега химической реакции (ΔG_T°) при различных знаках ΔH_T° , ΔS_T° (при $T = T^*$ $\Delta G_T^\circ = 0$)

Как видно из рис. 1.8, при низких температурах возможны ($\Delta G_T^\circ < 0$) экзотермические реакции ($\Delta H_T^\circ < 0$, линии 2, 4), а при высоких – реакции, протекающие с увеличением энтропии ($\Delta S_T^\circ > 0$, линии 3, 4). Получается, что при низких температурах возможность протекания химической реакции определяется, главным образом, первым (ΔH_T°), а при высоких – вторым ($-T\Delta S_T^\circ$) слагаемыми в уравнении (1.101). Другими словами, при низких температурах преобладает *энтальпийный*, а при высоких – *энтропийный фактор* возможности протекания химической реакции, т. е. вклад энтропии в вероятность самопроизвольного протекания химической реакции возрастает при повышении температуры.

Рассмотрим взаимосвязь между G и F (ΔG и ΔF):

$$G = U - TS + pV = H - TS = F + pV. \quad (1.103)$$

Дифференцируя последнее равенство, получаем:

$$dG = d(F + pV) = dF + d(pV) = dF + pdV + Vdp.$$

При условии $p = \text{const}$ ($Vdp = 0$) полученное выражение упрощается до

$$dG = dF + pdV. \quad (1.104)$$

Интегрируя последнее равенство, получим формулу

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V. \quad (1.105)$$

Если в реакции участвуют газообразные вещества, которые можно считать идеальными газами (что допустимо при невысоких давлениях), то с учетом уравнения Менделеева – Клапейрона

$$p\Delta V = \Delta nRT$$

получаем уравнение

$$\Delta G = \Delta F + \Delta nRT, \quad (1.106)$$

где Δn – изменение числа молей *газообразных* веществ в результате *одного пробега* реакции (см. формулу (1.24), с. 12).

Если реакции протекают без участия газообразных веществ (т. е. все участники реакции – и исходные реагенты, и продукты реакции – являются твердыми или жидкими веществами) или если $\Delta n = 0$, то $\Delta V \approx 0$ и

$$\Delta G \approx \Delta F. \quad (1.107)$$

1.11. Понятие о характеристических функциях. Уравнения Гиббса – Гельмгольца. Соотношения Максвелла

Характеристической функцией называется такая термодинамическая функция (функция состояния), с помощью которой и ее частных производных можно выразить в явном виде *любое* термодинамическое свойство системы. Характеристическими функциями являются внутренняя энергия $U = U(S, V)$, энтальпия $H = H(S, p)$, а также энергия Гельмгольца $F = F(V, T)$ и энергия Гиббса $G = G(p, T)$ *.

Выразим из объединенного выражения первого и второго законов термодинамики (1.72) для обратимых процессов величину dU :

$$dU = TdS - pdV - \delta A'. \quad (1.108)$$

Если полезная работа не совершается ($\delta A' = 0$), то

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.109)$$

Рассматривая внутреннюю энергию как функцию энтропии и объема $U = U(S, V)$, можно записать выражение для ее полного дифференциала:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (1.110)$$

Сравнивая коэффициенты при dS и dV в выражениях (1.109) и (1.110), получаем:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V &= T, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S &= -p. \end{aligned} \right\} \quad (1.111)$$

* Отметим, что функция состояния в качестве характеристической функции может выступать только в том случае, если она выражена как функция так называемых собственных переменных. Например, такая функция состояния, как внутренняя энергия, является характеристической, если она выражена как функция энтропии и объема ($U = U(S, V)$), и не является характеристической, если она выражена через другие параметры, в частности через температуру и объем ($U = U(T, V)$).

Полный дифференциал функций $G = U - TS + pV = H - TS$ и $F = U - TS$ имеет вид:

$$dG = dU + Vdp + pdV - SdT - TdS; \quad (1.112)$$

$$dF = dU - pdV - Vdp - SdT - TdS. \quad (1.113)$$

Подставляя в (1.112), (1.113) выражение для dU из (1.109), получим:

$$dG = Vdp - SdT; \quad (1.114)$$

$$dF = -pdV - SdT. \quad (1.115)$$

Выражая полные дифференциалы функций $G = G(p, T)$ и $F = F(V, T)$ через их частные производные, имеем:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT; \quad (1.116)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT. \quad (1.117)$$

Сопоставляя уравнения (1.114)–(1.116), получаем:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T &= V, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p &= -S, \end{aligned} \right\} \quad (1.118)$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T &= -p, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V &= -S. \end{aligned} \right\} \quad (1.119)$$

Вторые производные от функций F и G позволяют определить теплоемкости c_V и c_p , а также коэффициент изотермического сжатия β :

$$c_V = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V; \quad (1.120)$$

$$c_p = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p ; \quad (1.121)$$

$$\beta = \frac{1}{V_0 (\partial^2 F / \partial V^2)_T} = - \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T . \quad (1.122)$$

Учитывая свойство коммутативности операторов ∂ и Δ (т. е. $\partial\Delta = \Delta\partial$), для химической реакции (или физико-химического процесса) можно записать выражения:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T &= \Delta V, \\ \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p &= -\Delta S, \end{aligned} \right\} \quad (1.123)$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right)_T &= -\Delta p, \\ \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V &= -\Delta S. \end{aligned} \right\} \quad (1.124)$$

Подставляя S из (1.118), (1.119) в формулы $G = H - TS$, $F = U - TS$, а ΔS из (1.123), (1.124) в выражения (1.99), (1.100), получим серию уравнений:

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p ; \quad (1.125)$$

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V ; \quad (1.126)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p ; \quad (1.127)$$

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V , \quad (1.128)$$

называемых *уравнениями Гиббса – Гельмгольца*.

В заключение подраздела рассмотрим являющиеся важным инструментом термодинамики соотношения, впервые полученные Максвеллом (*соотношения Максвелла*). Напомним, что если дифференциал какой-либо функции Φ является полным дифференциалом:

$$d\Phi = M(x, y)dx + N(x, y)dy,$$

то для этой функции справедливо соотношение

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (1.129)$$

Применив уравнение (1.129) к выражениям (1.109), (1.114), (1.115), получим формулы (1.130)–(1.132), которые являются примерами *соотношений Максвелла*:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V; \quad (1.130)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T; \quad (1.131)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \quad (1.132)$$

Уравнение (1.131) используют для вычисления энтропии и энтальпии системы как функций давления и температуры, а формулу (1.132) применяют в теории фазовых равновесий и при других термодинамических расчетах. В качестве примера рассмотрим, как выражение (1.132) можно использовать при описании фазовых равновесий. При гетерогенном равновесии давление является функцией только одной переменной – температуры, откуда следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{ф.п}},$$

причем значение последней производной $-(dp/dT)_{\text{ф.п}}$ – зависит только от температуры и при $T = \text{const}$ остается постоянным, откуда следует

$$dS_{\text{ф.п}} = \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ф.п}} dV_{\text{ф.п}}.$$

Интегрируя это выражение, получаем уравнение (1.133), которое называют *уравнением Клапейрона – Клаузиуса*:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ф.п}} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п}}}{\Delta V_{\text{ф.п}}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T \Delta V_{\text{ф.п}}}. \quad (1.133)$$

Это уравнение играет большую роль в теории фазовых превращений и исторически было получено довольно сложным образом. Как было продемонстрировано выше, при математическом построении теории уравнение Клапейрона – Клаузиуса вытекает непосредственно из соотношений Максвелла.

1.12. Понятие о химическом потенциале. Уравнение Гиббса – Дюгема

Выражения (1.109)–(1.119), полученные в предыдущем разделе, справедливы для закрытых систем (систем с постоянной массой). Для открытых же систем, масса и состав которых могут изменяться, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца, энтальпия и внутренняя энергия являются также функциями количества образующих данную систему индивидуальных компонентов (веществ). Рассмотрим это на примере энергии Гиббса: $G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$, где n_1, n_2, \dots, n_k – это число молей 1, 2, ..., k -го компонента. Тогда выражение для полного дифференциала энергии Гиббса имеет вид

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, \dots, n_k} dT + \sum_{i=1}^k \left(\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i \right), \quad (1.134)$$

в котором величина

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (1.135)$$

называется химическим потенциалом i -го компонента в системе данного состава.

Химический потенциал μ_i представляет собой бесконечно малое изменение энергии Гиббса системы, происходящее в результате изменения количества молей данного i -го компонента в системе на бесконечно малую величину dn_i при постоянных давлении, температуре и количествах молей всех других, кроме i -го, компонентов.

Поскольку dn_i бесконечно мало, а числа молей других компонентов не изменяются, можно говорить о том, что i -й компонент добавляется в систему (или удаляется из нее) при постоянном составе системы.

Зачастую химический потенциал μ_i относят к 1 моль добавляемого компонента, тогда физический смысл химического потенциала можно сформулировать следующим образом. *Химический потенциал* – это изменение энергии Гиббса однородной многокомпонентной системы при добавлении к ней 1 моль данного компонента при постоянных температуре, давлении и составе системы (т. е. добавление должно производиться при бесконечно больших количествах всех компонентов).

В отличие от энергии Гиббса, химический потенциал является интенсивным параметром, $[\mu_i] = \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (или $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$), его величина зависит не от массы системы, а от природы системы (природы входящих в нее компонентов), ее состава, температуры и давления. На величину μ_i влияет сила химического взаимодействия данного компонента с другими: чем это взаимодействие сильнее, тем меньше μ_i .

Комбинируя уравнения (1.114), (1.134) и (1.135), получим уравнение (1.136), которое в химической термодинамике называют *фундаментальным уравнением Гиббса* для гомогенной многокомпонентной системы:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (1.136)$$

При постоянных p , T уравнение (1.136) после интегрирования превращается в соотношение (1.137), называемое *уравнением Гиббса – Дюгема*:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i. \quad (1.137)$$

Это уравнение часто записывают в виде

$$\sum_{i=1}^k x_i d\mu_i = 0, \quad (1.138)$$

где x_i – молярная доля i -го компонента многокомпонентной системы.

Химический потенциал i -го компонента μ_i можно выразить, аналогично (1.135), как производную функций F , H , U :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}, \quad (1.139)$$

а фундаментальное уравнение Гиббса (1.136) записать относительно любой из этих функций (F , H , U) в виде уравнений:

$$dF = -pdV - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i; \quad (1.140)$$

$$dH = Vdp + TdS + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i; \quad (1.141)$$

$$dU = -pdV + TdS + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (1.142)$$

Зависимость химического потенциала идеального газа в смеси от его парциального давления имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i, \quad (1.143)$$

где μ_i – химический потенциал идеального газа, т. е. его потенциал при его же парциальном давлении p_i ; μ_i° – стандартный химический потенциал идеального газа, т. е. его потенциал при стандартном давлении $p_i^\circ = 1$ атм; p_i – безразмерная величина, численно равная парциальному давлению идеального газа, выраженному в атмосферах: $p_i = \{p_i (\text{атм}) / (p_i^\circ = 1 \text{ атм})\}$.

Химический потенциал μ_i зависит от природы вещества, температуры и парциального давления этого вещества в смеси, т. е. $\mu_i = \mu_i(T, p_i)$; стандартный химический потенциал зависит только от природы вещества и температуры и не зависит от p_i (поскольку отнесен к стандартному давлению $p_i^\circ = 1$ атм), т. е. $\mu_i^\circ = \mu_i^\circ(T) \neq \mu_i^\circ(p_i)$.

Химический потенциал реального газа в смеси выражают не через его парциальное давление p_i , а через его парциальную активность a_i или парциальную летучесть f_i :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i; \quad (1.144)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i, \quad (1.145)$$

где f_i – безразмерная величина, численно равная парциальному давлению идеального газа, выраженному в атмосферах $f_i = \{f_i \text{ (атм)} / (f_i^\circ = 1 \text{ атм})\}$.

Активность a_i реального газа связана с его летучестью f_i соотношением

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ}, \quad (1.146)$$

где f_i° – парциальная летучесть реального газа в стандартном состоянии, $f_i^\circ = 1 \text{ атм}$.

2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.1. Понятие о химическом равновесии. Константа равновесия химической реакции, способы ее выражения

Реакции, которые могут протекать в двух противоположных направлениях, называются *обратимыми*. Состояние химической системы, когда скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции, называют *состоянием химического равновесия*, а концентрации участников реакции в этом состоянии – равновесными концентрациями (парциальные давления – равновесными парциальными давлениями), которые не изменяются с течением времени.

Устойчивое равновесие обладает следующими признаками:

1) *неизменностью* равновесного состояния системы при сохранении внешних условий;

2) *подвижностью* равновесия, т. е. самопроизвольным восстановлением равновесия после прекращения внешнего воздействия, вызвавшего незначительное отклонение системы от положения равновесия;

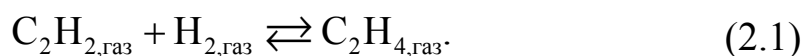
3) *динамическим характером* равновесия, т. е. установлением и сохранением его вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов;

4) *возможностью подхода* к состоянию равновесия с двух противоположных сторон, т. е. вводя либо только исходные вещества, либо только продукты реакции;

5) *минимальным значением* энергии Гиббса G (или энергии Гельмгольца F) в изобарно-изотермическом (или изохорно-изотермическом) процессе или экстремальным значением другой функции состояния при иных путях проведения процесса.

Для химических реакций из приведенных общих условий можно вывести конкретные условия равновесия, одним из которых является *закон действующих масс* (*закон действия масс*).

Рассмотрим обратимую реакцию



Для прямой реакции при постоянной температуре ($T = \text{const}$) скорость реакции ($v_{\text{пр}}$) равна:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} C_{\text{C}_2\text{H}_2} C_{\text{H}_2}, \quad (2.2)$$

где $k_{\text{пр}}$ – константа скорости прямой реакции.

Для обратной реакции скорость реакции ($v_{\text{обр}}$) равна:

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} C_{\text{C}_2\text{H}_4}, \quad (2.3)$$

где $k_{\text{обр}}$ – константа скорости обратной реакции.

В состоянии равновесия $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$, откуда

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = K_C = \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_4}^*}{C_{\text{C}_2\text{H}_2}^* C_{\text{H}_2}^*}, \quad (2.4)$$

где $C_{\text{C}_2\text{H}_4}^*$, $C_{\text{C}_2\text{H}_2}^*$ и $C_{\text{H}_2}^*$ – равновесные* концентрации веществ – участников химической реакции; K_C – константа равновесия химической реакции, выраженная через равновесные концентрации реагентов, или *концентрационная константа равновесия*.

Выражение (2.4) является математическим выражением закона действующих масс для рассмотренной реакции, который в общем случае формулируется следующим образом: *отношение произведения равновесных концентраций (равновесных парциальных давлений) продуктов реакций, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к аналогичному произведению для исходных реагентов при данной температуре есть величина постоянная для данной реакции*.

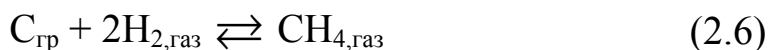
Для газофазных реакций при невысоких давлениях (когда газы можно считать идеальными) константу равновесия можно выражать через парциальные давления участников реакции. Например, для приведенной выше реакции:

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4}^*}{P_{\text{C}_2\text{H}_2}^* P_{\text{H}_2}^*}, \quad (2.5)$$

где $P_{\text{C}_2\text{H}_4}^*$, $P_{\text{C}_2\text{H}_2}^*$ и $P_{\text{H}_2}^*$ – равновесные парциальные давления участников реакции; K_p – константа равновесия химической реакции, выраженная через равновесные парциальные давления реагентов.

* Здесь и далее правым верхним индексом (*) будут обозначаться равновесные характеристики участников химической реакции: C_i^* – равновесная концентрация i -го реагента, p_i^* – его равновесное парциальное давление и т. д.

Если в обратимой реакции, протекающей при небольшом давлении, наряду с газообразными веществами участвуют также чистые индивидуальные вещества в конденсированном (твердом или жидком) состоянии, то в выражение для константы равновесия такой гетерогенной реакции входят парциальные давления (в случае K_p) или концентрации (в случае K_C) только газообразных веществ. Так, для гетерогенной реакции



$$\left. \begin{aligned} K_p &= \frac{P_{CH_4}^*}{P_{H_2}^{*2}}, \\ K_C &= \frac{C_{CH_4}^*}{C_{H_2}^{*2}}. \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

Константы равновесия K_p и K_C зависят *только* от природы участников реакции и от температуры и *не зависят* ни от концентраций, ни от парциальных давлений участников реакции, ни от общего давления в реакционной системе.

Константы равновесия K_p и K_C являются безразмерными величинами, однако их численное значение может зависеть от формы записи уравнения реакции, от того, через какой параметр выражена константа равновесия (p_i^* или C_i^*), а также единиц измерения этого параметра (парциальное давление можно выражать в Па, атм и т. д., концентрацию – в моль · л⁻¹, моль · м⁻³ и т. д.). Чтобы избежать недоразумений, следует указывать, какой форме записи уравнения реакции соответствует значение K_p (K_C), а также приводить так называемую формальную размерность константы равновесия химической реакции:

$$\begin{aligned} [K_C] &= [C]^{\Delta\nu}, \text{ например } [K_C] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]^{\Delta\nu}, \\ [K_p] &= [p]^{\Delta\nu}, \text{ например } [K_p] = [\text{атм}]^{\Delta\nu}, \end{aligned}$$

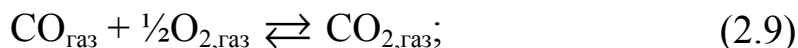
где $\Delta\nu$ – изменение числа молей газообразных участников реакции в результате одного пробега химической реакции* :

* Напомним, что в результате одного пробега реакции превращается количество молей реагирующих веществ, соответствующее их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

$$\Delta v = \sum_{\text{прод}} \nu_j - \sum_{\text{исх}} \nu_i. \quad (2.8)$$

Например, для реакции (2.1) $[K_C] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]^{-1}$, а для реакции (2.6) $[K_p] = [\text{атм}]^{-1}$.

Рассмотрим влияние формы записи уравнения реакции на величину константы равновесия этой реакции. Уравнение реакции окисления угарного газа ($\text{CO}_{\text{газ}}$) до углекислого ($\text{CO}_{2,\text{газ}}$) можно записать в виде (2.9) или (2.10):



Запишем выражения для констант равновесия этих реакций:

$$K_{p, (2.9)} = \frac{p_{\text{CO}_2}^*}{p_{\text{CO}}^* p_{\text{O}_2}^{*\frac{1}{2}}}; \quad (2.11)$$

$$K_{p, (2.10)} = \frac{p_{\text{CO}_2}^{*2}}{p_{\text{CO}}^{*2} p_{\text{O}_2}^*}. \quad (2.12)$$

Как видно из (2.11), (2.12), величина $K_{p, (2.9)} \neq K_{p, (2.10)}$:

$$K_{p, (2.9)} = \sqrt{K_{p, (2.10)}}, \text{ или } (K_{p, (2.9)})^2 = K_{p, (2.10)}. \quad (2.13)$$

Помимо равновесных концентраций (C^*) и равновесных парциальных давлений (p^*), константа равновесия газофазных реакций может быть выражена также через равновесные молярные (мольные) доли (x^*) участников реакции. Так, для реакции (2.1)

$$K_x = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_6}^*}{x_{\text{C}_2\text{H}_2}^* x_{\text{H}_2}^*}, \quad (2.14)$$

где K_x – константа равновесия химической реакции, выраженная через равновесные молярные доли реагентов; $x_{\text{C}_2\text{H}_6}^*$, $x_{\text{C}_2\text{H}_2}^*$ и $x_{\text{H}_2}^*$ – равновесные молярные доли участников реакции,

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (2.15)$$

Константа равновесия K_x – безразмерная величина (поскольку она выражена через безразмерные величины – молярные доли),

зависит от природы участников реакции, температуры, а также, как будет показано ниже, от общего давления в реакционной системе.

В общем виде выражения (2.4), (2.5), (2.14) имеют вид:

$$K_p = \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}; \quad (2.16)$$

$$K_C = \prod_{i=1}^n (C_i^*)^{v_i}; \quad (2.17)$$

$$K_x = \prod_{i=1}^n (x_i^*)^{v_i}, \quad (2.18)$$

где p_i^* , C_i^* , x_i^* – равновесные парциальные давления, равновесные концентрации и равновесные молярные доли участников реакции; v_i – их стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции ($v_i > 0$ для продуктов реакции и $v_i < 0$ для исходных реагентов).

Константу равновесия химической реакции можно выражать различными способами – K_p , K_C , или K_x – при этом каждая из констант может быть выражена через другую.

Так, для газофазной реакции (2.1) при небольших давлениях, когда можно считать, что участники реакции ведут себя как идеальные газы и для них выполняются законы Менделеева – Клапейрона:

$$\left. \begin{aligned} pV &= nRT, \\ p_i V &= n_i RT, \end{aligned} \right\} \quad (2.19)$$

откуда

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT,$$

и Дальтона

$$P = \sum p_i, \text{ или } p_i = x_i P, \quad (2.20)$$

где P – общее давление в реакционной смеси, легко показать, что

$$K_p = \frac{p_{C_2H_4}^*}{p_{C_2H_2}^* p_{H_2}^*} = \frac{(C_{C_2H_4}^* RT)}{(C_{C_2H_2}^* RT)(C_{H_2}^* RT)};$$

$$K_p = K_C (RT)^{-1}, \text{ или } K_C = K_p (RT); \quad (2.21)$$

$$K_p = \frac{P_{C_2H_4}^*}{P_{C_2H_2}^* P_{H_2}^*} = \frac{(x_{C_2H_4}^* P)}{(x_{C_2H_2}^* P)(x_{H_2}^* P)};$$

$$K_p = K_x P^{-1}, \text{ или } K_x = K_p P. \quad (2.22)$$

При этом из (2.22) видно, что поскольку $K_p \neq f(p)$, величина K_x зависит от общего давления в реакционной смеси.

В общем виде выражения (2.21), (2.22) имеют вид:

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta v}, \text{ или } K_C = K_p (RT)^{-\Delta v}; \quad (2.23)$$

$$K_p = K_x P^{\Delta v}, \text{ или } K_x = K_p P^{-\Delta v}, \quad (2.24)$$

где Δv – изменение числа моль газообразных участников реакции в результате одного пробега реакции.

Отметим, что если, используя выражения (2.21), (2.23), связывают между собой K_p , выраженную в атмосферах ($[K_p] = [\text{атм}]^{\Delta v}$) и K_C , выраженную в моль \cdot л $^{-1}$ ($[K_C] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]^{\Delta v}$), то для упрощения расчетов в эти соотношения подставляют $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (при этом рассчитываемая константа (K_p или K_C) автоматически приобретает соответствующую размерность).

2.2. Уравнение изотермы химической реакции

Выше было показано, что при $p, T = \text{const}$ критерием равновесия и возможности самопроизвольного протекания процесса является величина $\Delta G_{p,T}$ (подраздел 1.11).

Для химической реакции, протекающей при постоянных температуре и давлении, изменение энергии Гиббса ΔG_T можно рассчитать при помощи *уравнения изотермы химической реакции*, которое для газофазной реакции типа



имеет вид (2.26)

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{P_{0,C}^{v_C} P_{0,D}^{v_D}}{P_{0,A}^{v_A} P_{0,B}^{v_B}}, \quad (2.26)$$

где ΔG_T – изменение энергии Гиббса в результате одного пробега химической реакции при заданных парциальных начальных

давлениях участников реакции, Дж; ΔG_T° – стандартное изменение энергии Гиббса в результате одного пробега химической реакции или изменение энергии Гиббса в результате одного пробега химической реакции при стандартных условиях (когда начальные парциальные давления каждого газообразного участника реакции равны 1 атм), $[\Delta G_T^\circ] = \text{Дж}$; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ *; T – температура; $p_{0,A}$, $p_{0,B}$, $p_{0,C}$, $p_{0,D}$ – безразмерные величины, численно равные начальным парциальным давлениям исходных реагентов (А и В) и продуктов (С и D) реакции, выраженным в атмосферах.

В общем случае для газофазной реакции уравнение изотермы имеет вид

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}, \quad (2.27)$$

где $p_{0,i}$ – безразмерные величины, численно равные начальным парциальным давлениям участников реакции, выраженным в атмосферах; v_i – их стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции ($v_i > 0$ для продуктов реакции и $v_i < 0$ для исходных реагентов).

Величина ΔG_T химической реакции зависит от природы участников этой реакции (исходных реагентов и продуктов реакции), температуры, а также от начальных парциальных давлений участников реакции ($p_{0,i}$). Таким образом, на величину изменения энергии Гиббса конкретной химической реакции ΔG_T можно влиять как изменением температуры системы, так и изменением начальных давлений участников реакции ($p_{0,i}$).

Критерием равновесия и возможности протекания процессов при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ и заданных начальных парциальных давлениях реагентов является величина ΔG_T ; для химической реакции эти критерии можно записать следующим образом:

$\Delta G_T < 0$ реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении (в сторону образования продуктов реакции, т. е. вправо) и не может протекать в обратном (в сторону образования исходных реагентов, т. е. влево);

* В уравнении изотермы химической реакции (2.26), а также в уравнениях (2.27)–(2.33) величина R имеет усеченную размерность, без моль. Подробнее о причинах этого можно прочитать в [5].

- $\Delta G_T = 0$ в системе установилось химическое равновесие;
- $\Delta G_T > 0$ реакция не может самопроизвольно протекать в прямом направлении (в сторону образования продуктов реакции, т. е. вправо), но может протекать в обратном (в сторону образования исходных реагентов, т. е. влево).

Таким образом, чтобы судить о возможности и направлении протекания химической реакции или о наступлении в системе химического равновесия, необходимо с помощью уравнения (2.27) рассчитать величину ΔG_T химической реакции, предварительно при помощи формулы (1.101) определив величину изменения стандартной энергии Гиббса химической реакции ΔG_T° . Величина ΔG_T° является критерием равновесия и возможности протекания химической реакции при стандартных, а ΔG_T – при произвольно выбранных начальных условиях (величины $p_{0,i}$ имеют произвольные, не равные 1 атм, значения).

Рассмотрим вид, который будет иметь уравнение изотермы химической реакции (2.27) в случае, когда система достигает состояния химического равновесия. Очевидно, при этом $\Delta G_T = 0$, а $p_i \neq p_{0,i}$, но $p_i = p_i^*$ (символ «*» указывает на то, что речь идет о равновесном парциальном давлении реагента). Тогда

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{\nu_i}, \quad (2.28)$$

но так как, согласно (2.16), под логарифмом стоит величина, равная константе равновесия химической реакции K_p , получим формулу

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p^*. \quad (2.29)$$

Уравнение (2.29) при внешней простоте имеет глубокий физический смысл, поскольку связывает две принципиально различные величины: ΔG_T° , являющуюся критерием возможности протекания химической реакции при стандартных условиях, и K_p , которая характеризует систему в состоянии равновесия.

Практическая значимость уравнения (2.29) заключается в том, что с его помощью можно, с одной стороны, по определяемой

* Заметим, что уравнение (2.29) справедливо только в том случае, если K_p выражена в атмосферах.

экспериментально величине K_p рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции ΔG_T° . С другой стороны, рассчитав с помощью термодинамических справочных данных ($\Delta H_{f,298}^\circ$ или $\Delta H_{\text{гор},298}^\circ$, $c_{p,298}^\circ$, S_{298}°) по уравнениям (1.29), (1.30), (1.50), (1.51), (1.86), (1.87), (1.101) величину ΔG_T° , можно с ее помощью вычислить значение константы равновесия химической реакции (не проводя эксперимента) по уравнению

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}}. \quad (2.30)$$

Входящая в состав уравнений (2.29), (2.30) константа химического равновесия K_p представляет собой безразмерную величину, численно равную K_p , выражаемой из закона действующих масс (2.16) с формальной размерностью $[K_p] = [\text{атм}]^{\Delta v}$.

Подставляя (2.30) в (2.27), получим еще одну форму записи уравнения изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}, \quad (2.31)$$

или, с учетом (2.16):

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_T &= -RT \ln \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i} + RT \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}, \\ \Delta G_T &= RT (\ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} - \ln \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}). \end{aligned} \right\} \quad (2.32)$$

Выражение (2.32) можно представить в виде

$$\Delta G_T = RT \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}}{\prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}} \right) = RT \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}}{K_p} \right), \quad (2.33)$$

анализ которого позволяет иным образом сформулировать критерии равновесия и возможности протекания химической реакции. Действительно, выражение под логарифмом может быть меньше единицы, равно единице или больше единицы.

Тогда, если

$\left. \begin{array}{l} \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} < \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}, \\ \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} < K_p \end{array} \right\}$	$\Delta G_T < 0$	<p>при указанных условиях в системе возможно самопроизвольное протекание прямой реакции (происходит образование продуктов реакции из исходных реагентов);</p>
$\left. \begin{array}{l} \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} = \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}, \\ \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} = K_p \end{array} \right\}$	$\Delta G_T = 0$	<p>при этих условиях система будет находиться в состоянии равновесия;</p>
$\left. \begin{array}{l} \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} > \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}, \\ \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} > K_p \end{array} \right\}$	$\Delta G_T > 0$	<p>при этих условиях в системе возможно самопроизвольное протекание обратной реакции (происходит образование исходных реагентов из продуктов реакции).</p>

Из приведенного анализа уравнения изотермы химической реакции видно, что изменяя начальные парциальные давления участников реакции, можно изменять и направление протекания реакции.

В общем случае химическая реакция может протекать в прямом направлении, если $\Delta G_T < 0$, однако если величина ΔG_T° достаточно велика, можно принять, что $\Delta G_T \approx \Delta G_T^\circ$, и судить о возможности протекания химической реакции по знаку ΔG_T° . Так, если $\Delta G_T^\circ \ll 0$, то реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении при любых комбинациях начальных давлений реагентов, и наоборот, если $\Delta G_T^\circ \gg 0$, то при любых начальных условиях протекание реакции в прямом направлении невозможно.

Поскольку для большей части практически важных реакций температура и начальные давления реагентов таковы, что

$$\left| RT \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} \right| \leq 40 \text{ кДж},$$

и величину $|\Delta G_T^\circ|$ можно считать очень большой, если $|\Delta G_T^\circ| > 40 \text{ кДж}$ (иногда в качестве критериальной величины $|\Delta G_T^\circ|$ берут 50 кДж),

как критерий *приближенной* оценки возможности протекания реакции выбирают не ΔG_T , а ΔG_T° :

- | | |
|-----------------------------------|---|
| $\Delta G_T^\circ < -40$ кДж | реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении при любых начальных условиях (при любом соотношении начальных парциальных давлений участников реакции); |
| $-40 < \Delta G_T^\circ < 40$ кДж | в зависимости от соотношения начальных парциальных давлений участников реакции реакция может самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлениях; |
| $\Delta G_T^\circ > 40$ кДж | реакция не может самопроизвольно протекать в прямом направлении при любых начальных условиях (при любом соотношении начальных парциальных давлений участников реакции). |

В первом случае реакции являются практически необратимыми, в третьем – реакции практически неосуществимы*, во втором случае о возможности протекания реакции по знаку ΔG_T° судить нельзя, необходимо учесть величины начальных парциальных давлений участников реакции и рассчитать величину ΔG_T , знак которой и укажет направление (прямое или обратное) протекания реакции.

* Строго говоря, если в исходной реакционной смеси полностью отсутствуют продукты реакции, то, независимо от природы реакции и температуры, какое-то количество продуктов реакции неизбежно образуется (например, если для реакции (2.25) $p_{0,C}, p_{0,D} = 0$, то

$$RT \ln(p_{0,C}^{v_C} p_{0,D}^{v_D} / p_{0,A}^{v_A} p_{0,B}^{v_B}) = -\infty,$$

и при любом значении ΔG_T° величина $\Delta G_T < 0$, т. е. реакция идет в сторону образования продуктов (вправо)). Вместе с тем, если количества образовавшихся продуктов исчезающе малы (например аналитически неопределимы), то такую реакцию вполне можно считать *практически неосуществимой* (аналогичные рассуждения можно привести для *практически необратимых* реакций).

2.3. Уравнение изобары Вант-Гоффа. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры

Как указывалось ранее (подраздел 2.1), константа равновесия химической реакции зависит от температуры. Количественно влияние температуры на величину константы химического равновесия выражается при помощи *уравнения изобары Вант-Гоффа*. Уравнение изобары Вант-Гоффа можно получить из уравнения изотермы химической реакции в виде (2.31). Продифференцировав последнее по температуре при постоянном давлении, получим:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_T}{\partial T}\right)_p = -R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p + R \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{\nu_i}, \quad (2.34)$$

поскольку для начальных заданных парциальных давлений участников реакции $(p_{0,i}) \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{\nu_i} \neq f(T)$ и $\left(\frac{\partial \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{\nu_i}}{\partial T}\right)_p = 0$. Учитывая, что из уравнения изотермы химической реакции (2.31)

$$\frac{\Delta G_T}{T} = -R \ln K_p + R \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{\nu_i},$$

приведем уравнение (2.34) к виду

$$\left(\frac{\partial \Delta G_T}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta G_T}{T} - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p. \quad (2.35)$$

Преобразовав уравнение (1.127) к виду

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$$

и произведя замену $\left(\frac{\partial \Delta G_T}{\partial T}\right)_p$ в уравнении (2.35), получим формулу

$$\frac{\Delta G_T - \Delta H_T}{T} = \frac{\Delta G_T}{T} - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p,$$

откуда легко выразить уравнение изобары Вант-Гоффа в *дифференциальной форме*:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_T}{RT^2}, \quad (2.36)$$

где ΔH_T – тепловой эффект химической реакции при $p = \text{const}$; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ *

Если химическая реакция протекает при стандартных условиях, то уравнение изобары можно записать в виде

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2}. \quad (2.37)$$

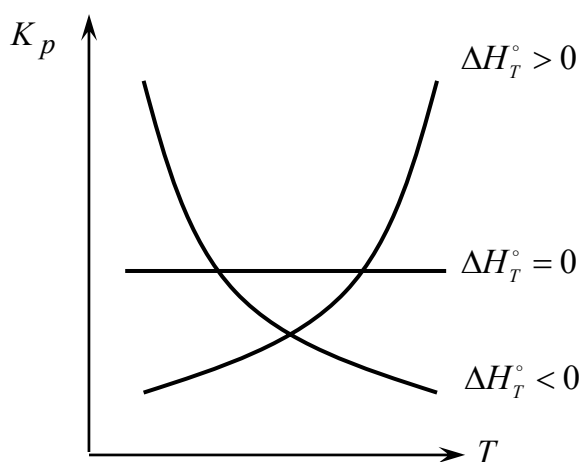


Рис. 2.1. Температурные зависимости константы равновесия K_p химических реакций при различных знаках теплового эффекта ΔH_T°

Рассмотрим зависимость $K_p = f(T)$, для чего проанализируем соотношение (2.37). Возможны три случая (рис. 2.1):

1) $\Delta H_T^\circ > 0$ (эндотермическая реакция, протекающая с поглощением теплоты), тогда, поскольку $R > 0$ и $T > 0$, получим $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$,

* В уравнении изобары Вант-Гоффа в различных формах (2.36)–(2.41) величина R имеет усеченную размерность, без моль (как и в уравнении изотермы химической реакции, из которой уравнение изобары Вант-Гоффа было получено).

K_p является возрастающей функцией температуры – она возрастает с ростом температуры и уменьшается при ее уменьшении;

2) $\Delta H_T^\circ < 0$ (экзотермическая реакция, протекающая с выделением теплоты), тогда получим $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$, K_p является убывающей функцией температуры – она уменьшается с ростом температуры и возрастает при ее уменьшении;

3) $\Delta H_T^\circ = 0$ (реакция, протекающая без теплового эффекта), в этом случае $\frac{d \ln K_p}{dT} = 0$ и K_p не зависит от температуры.

Интегральную форму уравнения изобары Вант-Гоффа можно получить, взяв неопределенный или определенный (в интервале температур от T_1 до T_2) интеграл от выражения (2.37). Принимая тепловой эффект реакции не зависящим от температуры ($\Delta H_T^\circ \neq f(T) = \Delta H^\circ$), что допустимо для не очень широкого интервала температур, получим:

$$\ln K_p = \text{const} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T}; \quad (2.38)$$

$$\ln \left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}. \quad (2.39)$$

Из соотношения (2.38) видно, что зная зависимость $K_p = f(T)$, можно графическим методом определить величину теплового эффекта химической реакции (ΔH°). Для определения ΔH° химической реакции по известной зависимости $K_p = f(T)$ строят график зависимости $\ln K_p = f(1/T)$ (рис. 2.2), при этом существуют три варианта:

1) $\Delta H^\circ > 0$ – эндотермическая реакция (теплота поглощается), $\Delta H_1^\circ = -R \text{tg } \alpha_1 = R \text{tg } \beta_1$;

2) $\Delta H^\circ = 0$ – нет теплового эффекта, $\Delta H_2^\circ = -R \text{tg } \alpha_2 = 0$;

3) $\Delta H^\circ < 0$ – экзотермическая реакция (теплота выделяется), $\Delta H_3^\circ = -R \text{tg } \alpha_3$.

Если экспериментально полученная зависимость $\ln K_p = f(1/T)$ нелинейна, это означает, что в исследованном интервале температур температурной зависимостью теплового эффекта химической реакции пренебрегать нельзя.

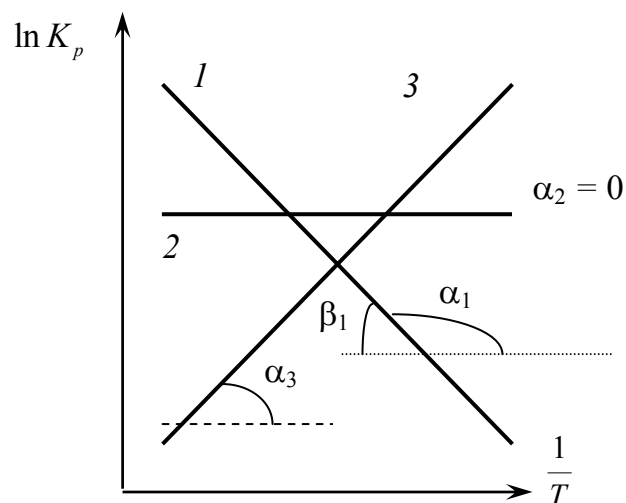


Рис. 2.2. Графическое определение теплового эффекта химической реакции ΔH° с помощью уравнения изобары Вант-Гоффа в интегральной форме

Уравнение (2.39) можно использовать для аналитического определения либо теплового эффекта химической реакции ΔH° по известным значениям константы равновесия (K_{p,T_2} и K_{p,T_1}) при двух различных температурах (T_2 и T_1):

$$\Delta H^\circ = \frac{RT_1T_2 \ln \left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} \right)}{T_2 - T_1}, \quad (2.40)$$

либо константы равновесия химической реакции при какой-либо температуре (например K_{p,T_2} при T_2), если известна величина ΔH° и значение константы равновесия при какой-либо другой температуре (например K_{p,T_1} при T_1):

$$K_{p,T_2} = K_{p,T_1} \exp \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1T_2} \right). \quad (2.41)$$

Отметим также, что соотношение (2.38) можно получить как путем интегрирования формулы (2.37), так и следующим способом. Комбинируя уравнение изотермы химической реакции (2.29) в виде

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (2.42)$$

с уравнением Гиббса – Гельмгольца

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ,$$

получаем

$$K_p = e^{\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT}} = e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}}. \quad (2.43)$$

Логарифмируя (2.43), получим формулу

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T}. \quad (2.44)$$

Сравнение (2.38) и (2.44) показывает, что $\Delta S^\circ / R = \text{const}$ в уравнении (2.38).

Таким образом, из зависимости $\ln K_p = f(1/T)$ можно найти не только ΔH° , но и ΔS° для химической реакции (если пренебречь зависимостью $\Delta H^\circ = f(T)$).

2.4. Расчет состава равновесной смеси, равновесной степени превращения исходных реагентов и равновесного выхода продуктов реакции

Знание величины константы равновесия химической реакции (например K_p) при определенной температуре позволяет определить параметры системы в состоянии равновесия, а именно: состав равновесной смеси (равновесные парциальные давления, концентрации или молярные доли участников реакции), равновесную степень превращения исходных реагентов и равновесный выход продуктов реакции.

Равновесная степень превращения исходного i -го вещества (чаще обозначаемая как α_i) – это отношение количества вещества, прореагировавшего к моменту установления в системе равновесия, к исходному количеству этого вещества:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_i &= \frac{\Delta n_i}{n_{0,i}}, \\ \alpha_i &= \frac{\Delta n_i}{n_{0,i}} 100\%, \end{aligned} \right\} \quad (2.45)$$

где α_i , $n_{0,i}$ и Δn_i – степень превращения i -го исходного компонента реакционной смеси, его начальное количество и его расход (моль) к моменту установления равновесия соответственно.

Величина α_i (для прямой реакции) может меняться в пределах от нуля до единицы ($0 < \alpha_i < 1$) или, выраженная в процентах, от 0 до 100%. Отметим, что поскольку в результате протекания самопроизвольных процессов любая термодинамическая система с течением времени приходит в состояние равновесия, в котором в системе находятся как исходные реагенты, так и продукты реакции, то всегда $\alpha > 0$ ($\alpha \neq 0$, хотя и может иметь очень малое значение (например $\alpha = 0,0001$) – при этом говорят, что равновесие практически полностью смещено в сторону исходных реагентов) и всегда $\alpha < 1$ ($\alpha \neq 1$, хотя величина α может быть очень близка к 1 (например $\alpha = 0,9999$) – при этом равновесие практически полностью смещено в сторону продуктов реакции).

Степень превращения можно выражать через изменение парциального давления реагента:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_i &= \frac{\Delta p_i}{p_{0,i}} = \frac{p_{0,i} - p_i^*}{p_{0,i}}, \\ \alpha_i &= \frac{\Delta p_i}{p_{0,i}} 100\%, \end{aligned} \right\} \quad (2.46)$$

или, например, через изменение его концентрации:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_i &= \frac{\Delta C_i}{C_{0,i}} = \frac{C_{0,i} - C_i^*}{C_{0,i}}, \\ \alpha_i &= \frac{\Delta C_i}{C_{0,i}} 100\%, \end{aligned} \right\} \quad (2.47)$$

где $p_{0,i}$ ($C_{0,i}$) и p_i^* (C_i^*) – соответственно начальное и равновесное парциальное давление (концентрация) i -го исходного реагента.

Равновесный выход i -го продукта реакции (обозначаемый чаще как x – молярная доля продукта в реакционной смеси) – это отношение равновесного количества данного вещества к общему количеству вещества в равновесной реакционной смеси. При выражении выхода продукта через единицы давления получаем:

$$\left. \begin{aligned} x_i &= \frac{p_i^*}{\sum p_i^*} = \frac{p_i^*}{P^*}, \\ x_i &= \frac{p_i^*}{P^*} 100\%, \end{aligned} \right\} \quad (2.48)$$

где P^* – общее давление реакционной смеси в состоянии равновесия.

Равновесный выход продукта реакции, как и степень превращения исходного реагента, можно выражать через количество вещества или его концентрацию в системе. Как и α , в состоянии равновесия $0 < x < 1$.

Рассмотрим нахождение параметров системы в состоянии равновесия на конкретном примере. Для реакции



при $T = 400 \text{ K}$ величина $K_p = 0,2 \text{ (атм}^{-1}\text{)}$, а начальные парциальные давления участников реакции составляют 0,6, 0,5 и 0,0 атм соответственно.

Обозначим через x равновесное количество (парциальное давление) продукта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), образовавшегося в системе к моменту установления в ней равновесия, и составим таблицу:

Параметр	C_2H_4	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$p_{0,i}$, атм	0,6	0,5	0,0
Δp_i , атм	x	x	x
p_i^* , атм	$0,6 - x$	$0,5 - x$	$0,0 + x$

Подставим значения p_i^* в выражение для константы равновесия химической реакции K_p :

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^*}{p_{\text{C}_2\text{H}_4}^* p_{\text{H}_2\text{O}}^*} = \frac{x}{(0,6 - x)(0,5 - x)} = 0,2.$$

Преобразуем последнее соотношение в квадратное уравнение

$$0,2 x^2 - 1,22 x + 0,06 = 0.$$

Решая это уравнение, получим $x = 0,05 \text{ атм}$, откуда $p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^* = 0,05 \text{ атм}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}^* = 0,55 \text{ атм}$, а $p_{\text{H}_2\text{O}}^* = 0,45 \text{ атм}$.

Равновесные степени превращения исходных реагентов составят:

$$\alpha_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{\Delta p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{p_{0,\text{C}_2\text{H}_4}} = \frac{0,05 \text{ моль}}{0,6 \text{ моль}} = 0,0833 = 8,33 \text{ мол. \%};$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{0,\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,05 \text{ моль}}{0,5 \text{ моль}} = 0,10 = 10 \text{ мол. \%}.$$

Учитывая, что

$$P^* = p_{\text{C}_2\text{H}_4}^* + p_{\text{H}_2\text{O}}^* + p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^* = 0,55 + 0,45 + 0,05 = 1,1 \text{ атм},$$

равновесный выход продукта реакции составит

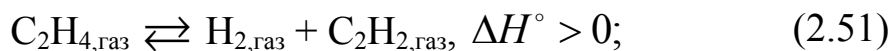
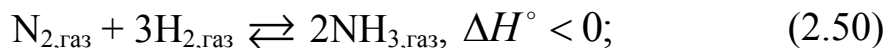
$$\begin{aligned} x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} &= \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^*}{p_{\text{C}_2\text{H}_4}^* + p_{\text{H}_2\text{O}}^* + p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^*} = \\ &= \frac{0,05 \text{ моль}}{1,1 \text{ моль}} = 0,0476 = 4,76 \text{ мол. \%}. \end{aligned}$$

2.5. Влияние различных факторов на положение равновесия химической реакции. Принцип Ле Шателье – Брауна

В качестве основных факторов, влияющих на положение химического равновесия, рассматривают температуру, общее давление, а также концентрации (парциальные давления) участников реакции, изменения которых можно добиться путем добавления в систему определенного количества того или иного компонента или путем разбавления системы (для жидкофазных реакций достигается добавлением растворителя, а для газофазных – добавлением в систему инертных, не участвующих в реакции, газообразных примесей при условии постоянства давления). Влияние указанных факторов на положение химического равновесия в качественной форме можно описать при помощи принципа Ле Шателье – Брауна, а более строго и количественно – при помощи различных приведенных выше термодинамических соотношений.

Принцип Ле Шателье – Брауна гласит: если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого равновесия, оказать какое-либо воздействие извне, то равновесие в системе сместится в направлении процесса, протекание которого уменьшает эффект от произведенного воздействия.

Рассмотрим влияние различных факторов на положение равновесия на примере нескольких химических реакций:



1. *Влияние температуры.* Поскольку реакция (2.50) протекает экзотермически (с выделением тепла), для нее $\Delta H^\circ < 0$, и, согласно (2.37), $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$, K_p является убывающей функцией темпера-

туры. Рост температуры приводит к уменьшению $K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^{*2}}{p_{\text{N}_2}^* p_{\text{H}_2}^{*3}}$, при

этом парциальное давление продукта реакции – аммиака ($p_{\text{NH}_3}^*$) – уменьшается, а парциальные давления исходных реагентов – азота и водорода ($p_{\text{N}_2}^*$ и $p_{\text{H}_2}^*$) – увеличиваются, т. е. равновесие смещается в сторону образования исходных реагентов (влево). Уменьшение температуры приводит к увеличению величины константы равновесия K_p экзотермической реакции (2.50), и равновесие этой реакции смещается в сторону образования продукта реакции – аммиака (т. е. вправо).

К аналогичному выводу приводит использование принципа Ле Шателье – Брауна: при повышении температуры в системе должен усиливаться процесс, сопровождающийся поглощением тепла (эндотермический процесс). Поскольку прямая реакция – образование аммиака – является экзотермической, эндотермической будет обратная реакция – разложение аммиака на водород и азот. Таким образом, повышение температуры приводит к смещению равновесия реакции (2.50) влево – в сторону протекания эндотермического процесса.

Аналогичным образом изменение температуры сказывается и на положении равновесия реакции (2.52), которая также является экзотермической ($\Delta H^\circ < 0$): равновесие этой реакции смещается в сторону образования исходных реагентов при повышении и в сторону образования продуктов реакции при понижении температуры.

Реакция (2.51) является эндотермической ($\Delta H^\circ > 0$), в этом случае $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$, следовательно, повышение температуры приводит к увеличению K_p реакции (2.51), т. е. к смещению ее равновесия вправо. Понижение температуры приведет к усилению (интенсификации) экзотермического процесса – обратной реакции, таким образом, при уменьшении температуры равновесие эндотермической реакции (2.51) сместится влево, в сторону образования исходных веществ.

2. *Влияние давления.* Поскольку константа равновесия химической реакции K_p (как и K_c) не зависит от давления (подраздел 2.1), повышение (или понижение) общего давления в системе никак не скажется на ее величине.

Не влияя на значение K_p , изменение общего давления сказывается на положении равновесия в системе, что легко показать, используя соотношение (2.24) в виде

$$K_x = K_p P^{-\Delta\nu}.$$

Прологарифмировав это выражение и продифференцировав результат по $\ln P$, получим формулу

$$\frac{d \ln K_x}{d \ln P} = -\Delta\nu. \quad (2.53)$$

Анализ уравнения (2.53) позволяет сделать следующие выводы.

Если $\Delta\nu < 0$, т. е. реакция протекает в прямом направлении с уменьшением числа молей газообразных веществ (например реакция (2.50), $\Delta\nu = -2$), то из (2.53) для этой реакции $\frac{d \ln K_x}{d \ln P} > 0$.

Это означает, что с увеличением общего давления в системе (при $T = \text{const}$) константа равновесия $K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^{*2}}{x_{\text{N}_2}^* x_{\text{H}_2}^{*3}}$ увеличивается. Следовательно, при повышении общего давления в системе увеличивается молярная доля продукта реакции – аммиака ($x_{\text{NH}_3}^*$), уменьшаются молярные доли исходных реагентов – азота и водорода ($x_{\text{N}_2}^*$ и $x_{\text{H}_2}^*$) и равновесие смещается в сторону прямой реакции.

Если $\Delta\nu > 0$, т. е. реакция протекает в прямом направлении с увеличением числа молей газообразных веществ (например реакция (2.51), $\Delta\nu = 1$), то из (2.53) для этой реакции $\frac{d \ln K_x}{d \ln P} < 0$. Увеличение общего давления в системе (при $T = \text{const}$) приведет к уменьшению константы равновесия $K_x = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_2}^* x_{\text{H}_2}^*}{x_{\text{C}_2\text{H}_4}^*}$, уменьшению молярных долей продуктов реакции – ацетилена и водорода ($x_{\text{C}_2\text{H}_2}^*$ и $x_{\text{H}_2}^*$) и увеличению молярной доли исходного реагента – этилена ($x_{\text{C}_2\text{H}_4}^*$), т. е. равновесие смещается в сторону обратной реакции.

Если $\Delta\nu = 0$, т. е. реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ (например реакция (2.52)), то из (2.53) для этой реакции $\frac{d \ln K_x}{d \ln P} = 0$. Изменение общего давления в системе никак не скажется на величине константы равновесия K_x данной реакции, следовательно, увеличение (или уменьшение) общего давления в системе никак не будет сказываться на положении химического равновесия.

Используя принцип Ле Шателье – Брауна, можно утверждать следующее: на увеличение (уменьшение) давления при изотермических (при $T = \text{const}$) условиях система будет стремиться отреагировать уменьшением (увеличением) объема. Поскольку уменьшение объема системы будет происходить за счет уменьшения числа молей газообразных участников реакции, то при увеличении давления в системе равновесие в ней будет смещаться в сторону реакции, протекающей с уменьшением объема, т. е. реакции, для которой $\Delta\nu < 0$.

3. *Влияние инертных (газообразных) примесей.* Добавление инертных газообразных примесей в систему может производиться как при $V, T = \text{const}$, так и при $p, T = \text{const}$. В первом случае (при $V = \text{const}$) добавление инертной примеси приведет к увеличению общего давления, а парциальные давления участников реакции никак не изменятся, неизменными останутся как величина константы равновесия химической реакции K_p , так и положение химического равновесия.

Во втором же случае (при $p = \text{const}$) добавление инертных (т. е. индифферентных) газообразных примесей в систему приведет к уменьшению парциальных давлений (концентраций) всех участников химической реакции, что, по сути, равносильно уменьшению общего давления в системе (или ее разбавлению; константа равновесия K_p химической реакции при этом останется неизменной).

Таким образом, добавление инертных примесей при $p, T = \text{const}$ в систему, в которой протекает реакция (2.50) ($\Delta v < 0$), приведет к смещению равновесия в сторону образования исходных реагентов (в сторону обратной реакции).

Для реакции (2.51) ($\Delta v > 0$) добавление инертных газообразных примесей, равносильное уменьшению общего давления, приведет к смещению равновесия реакции вправо, в сторону образования продуктов реакции. Иначе говоря, в данном случае разбавление системы инертной газообразной примесью приводит к увеличению равновесного выхода продукта реакции.

В случае реакции, протекающей без изменения числа молей газообразных участников реакции ($\Delta v = 0$, реакция (2.52)), добавление в систему инертной газообразной примеси, как и изменение общего давления в системе, никак не влияет на положение равновесия, а следовательно, и на величину равновесного выхода продукта реакции.

С помощью принципа Ле Шателье – Брауна влияние разбавления системы инертной примесью (не участвующий в реакции газ – для газофазных реакций, жидкий растворитель – для реакций, протекающих в жидком растворе) можно объяснить следующим образом.

Производимое любым способом разбавление системы приводит к уменьшению общей концентрации участвующих в реакции частиц (молекул, ионов и т. д.); при таком воздействии на систему равновесие в ней будет смещаться в сторону реакции, протекающей с увеличением общей концентрации частиц (как исходных реагентов, так и продуктов реакции).

Для газофазных реакций при разбавлении системы равновесие в ней будет смещаться в сторону реакции, протекающей с увеличением числа молей газообразных участников реакции ($\Delta v > 0$).

Если химическая реакция протекает в жидкой фазе (в жидком растворе), то при добавлении к системе растворителя равновесие

в ней сместится в сторону реакции, протекающей с увеличением числа частиц; так, например, равновесие реакции диссоциации слабой кислоты в водном растворе



при уменьшении концентрации раствора (разбавление системы растворителем) смещается вправо – степень диссоциации кислоты увеличивается (что приводит к увеличению суммарной концентрации частиц – молекул (CH_3COOH) и ионов (CH_3COO^- и H^+) – в растворе).

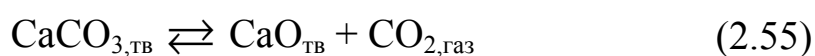
4. *Влияние изменения концентраций (парциальных давлений) участников реакции.* При добавлении к системе какого-либо участника реакции равновесие в системе, согласно принципу Ле Шателье – Брауна, сместится в сторону реакции, ослабляющей это воздействие, т. е. увеличение концентраций (парциальных давлений) исходных реагентов приведет к смещению положения равновесия в сторону образования продуктов реакции (вправо), а увеличение концентраций (парциальных давлений) продуктов реакции – наоборот, в сторону образования исходных реагентов (влево).

Так, например, если в систему, в которой протекает реакция (2.50), добавлять исходные реагенты – газообразные азот ($\text{N}_{2,\text{газ}}$) или водород ($\text{H}_{2,\text{газ}}$) (при $V, T = \text{const}$), то равновесие реакции (2.50) будет смещаться вправо, в сторону образования аммиака ($\text{NH}_{3,\text{газ}}$). Если же в систему, в которой протекает реакция (2.50), при $V, T = \text{const}$ добавлять продукт реакции – $\text{NH}_{3,\text{газ}}$, то равновесие реакции (2.50) будет смещаться влево, в сторону образования азота и водорода.

Таким образом, увеличения выхода продукта в ходе какой-либо реакции можно добиться при помощи изменения (увеличения или уменьшения) температуры или общего давления в системе, иногда – при разбавлении системы (инертной газообразной примесью или жидким растворителем), а также при увеличении концентраций (парциальных давлений) исходных реагентов.

В ряде случаев равновесие реакции можно сместить в сторону образования продуктов, если эти продукты тем или иным способом выводить из реакционной смеси.

Так, например, если реакцию разложения карбоната кальция



проводить в закрытом сосуде (реакторе), то с течением времени реакция придет в состояние равновесия, в котором в системе будут находиться три вещества – твердые CaCO_3 и CaO и газообразный CO_2 (имеющий равновесное парциальное давление, соответствующее температуре, при которой проводится разложение карбоната кальция).

Если же реакцию (2.55) проводить в открытом сосуде (на воздухе), то в ходе протекания реакции ее газообразный продукт – CO_2 – будет постоянно удаляться из зоны реакции, вследствие чего реакция (2.55) будет протекать практически до конца (до почти полного разложения карбоната кальция).

3. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.1. Фазовое равновесие. Основные понятия и определения

Системы бывают гомогенными (однородными) и гетерогенными (неоднородными). *Гомогенная система* состоит из одной фазы, а *гетерогенная* – из двух и более фаз.

Под *фазой* понимают совокупность всех гомогенных (однородных) частей системы, имеющих одинаковый состав, химические и физические свойства и отделенных от других частей системы *поверхностью раздела*. В гетерогенной системе, как правило, может быть одна газовая фаза (поскольку, за редким исключением, газы хорошо смешиваются друг с другом*), несколько жидких и твердых фаз.

Равновесие в гетерогенной системе, состоящей из нескольких фаз, называют *гетерогенным*, или *фазовым*. *Составляющие систему вещества (компоненты)* – это все те химические вещества, которые входят в состав системы, могут быть выделены из нее и существовать вне системы длительное время. Например, в водном растворе хлорида натрия компонентами являются NaCl и H₂O, из которых можно составить данную систему (но не ионы Na⁺, Cl⁻, H⁺, OH⁻). В зависимости от числа составляющих систему веществ различают одно-, двух-, трех- и более многокомпонентные системы.

Под *независимыми компонентами* понимают вещества, число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесии.

Число независимых компонентов – это наименьшее количество составляющих систему веществ, с помощью которых можно выразить состав каждой фазы. Состав системы чаще всего выражают в массовых или молярных долях или в соответствующих процентах. Число независимых компонентов k может быть равным числу составляющих систему веществ s или быть меньше s , если в системе протекают какие-либо химические реакции:

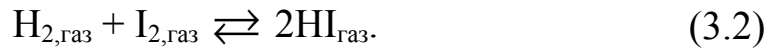
* Примером такого исключения является система N₂ – NH₃, которая расслаивается на две газовые фазы при давлениях свыше нескольких тысяч атмосфер (при $p > 6 \cdot 10^3$ атм для $T = 400$ К или при $p > 9 \cdot 10^3$ атм для $T = 420$ К [15]).

$$k = s - r, \quad (3.1)$$

где r – число уравнений связи, т. е. уравнений, которые могут связывать между собой концентрации каких-либо веществ в равновесной системе.

Рассмотрим применение уравнения (3.1) к различным системам.

Пусть в системе в равновесии находится три газа – водород (H_2), иод (I_2) и иодистый водород (HI), такая система является гомогенной (однофазной) и состоит из трех компонентов – составляющих веществ ($s = 3$). В системе возможна следующая реакция:



При равновесии в системе между концентрациями (парциальными давлениями) участников реакции выполняется следующее соотношение (уравнение связи):

$$K_C = \frac{C_{HI}^{*2}}{C_{H_2}^* C_{I_2}^*} \quad (\text{или} \quad K_p = \frac{p_{HI}^{*2}}{p_{H_2}^* p_{I_2}^*}). \quad (3.3)$$

Таким образом, зная концентрации двух веществ (величина K_p (или K_C) задается природой участников реакции и температурой), можно найти концентрацию третьего вещества. Поэтому в данной системе (состоящей из трех веществ) будет только два независимых компонента ($k = s - r = 3 - 1 = 2$).

Рассмотрим другой пример – гетерогенную систему, полученную при частичном термическом разложении кристаллического хлорида аммония NH_4Cl . Эта система состоит из трех веществ – твердого хлорида аммония (NH_4Cl) и газообразных аммиака (NH_3) и хлористого водорода (HCl) ($s = 3$), находящихся в двух фазах – твердой и газовой. В системе возможно протекание следующей реакции:



При равновесии в системе в данном случае выполняются следующие соотношения:

$$K_C = C_{NH_3}^* C_{HCl}^* \quad (\text{или} \quad K_p = p_{NH_3}^* p_{HCl}^*), \quad (3.5)$$

а также (в соответствии с уравнением реакции (3.4)):

$$C_{NH_3}^* = C_{HCl}^* \quad (\text{или} \quad p_{NH_3}^* = p_{HCl}^*). \quad (3.6)$$

Оба уравнения ((3.5) и (3.6)) являются уравнениями связи ($r = 2$). Учитывая (3.1), получим, что число независимых компонентов в указанной системе равно единице ($k = s - r = 3 - 2 = 1$), причем в данном случае в качестве независимого компонента выступает твердый хлорид аммония. В общем случае состояние каждой фазы определяется давлением, температурой и ее составом (например молярной долей каждого компонента x_i), при этом давление и температура являются *внешними параметрами*.

Уравнения состояния – это термодинамические соотношения, выражающие взаимосвязь параметров p , T , x_i , определяющих состояние отдельных фаз равновесной системы. С учетом этого можно дать другое определение фазы.

Фаза представляет собой совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, для которых справедливо одно и то же уравнение состояния, не совпадающее с уравнениями состояния других фаз. Знание уравнений состояния входящих в систему фаз позволяет дать полное термодинамическое описание системы. Чаще всего уравнения состояния получают не теоретически, а экспериментально (изучая взаимосвязь p , T и равновесных концентраций веществ в различных фазах равновесной системы).

Примерами уравнений состояния является уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева – Клапейрона):

$$pV = nRT, \quad (3.7)$$

а также различные уравнения состояния реальных газов, в том числе Ван-дер-Ваальса (3.8), Берглю (3.9), вириальное (3.10):

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT; \quad (3.8)$$

$$\left(p + \frac{a}{TV^2} \right) (V - b) = RT; \quad (3.9)$$

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots \quad (3.10)$$

Диаграмма состояния гетерогенной системы – это графическое выражение взаимосвязи между p , T и составами отдельных фаз равновесной системы. На диаграммах состояния различают фигуративные и фазовые точки.

Фазовой точкой называется точка, характеризующая на диаграмме состояние давление, температуру и состав отдельной фазы.

Фигуративная точка системы – это точка на диаграмме состояния, которая выражает давление, температуру и состав всей системы в целом (а не состав отдельной фазы). Любая фигуративная точка на диаграмме состояния дает полное представление о фазовом состоянии системы определенного состава при определенных p и T .

3.2. Условия равновесия в гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса

Правило фаз Гиббса – это основной закон фазового равновесия, который легко вывести из термодинамических условий равновесия в гетерогенных системах. Рассмотрим систему, состоящую из трех фаз (фаза I, фаза II и фаза III). *Условия равновесия* для этой системы можно записать следующим образом:

$$p^I = p^{II} = p^{III}; \quad (3.11)$$

$$T^I = T^{II} = T^{III}; \quad (3.12)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III}, \quad (3.13)$$

где (3.11) является условием *механического* равновесия (УМР), (3.12) – условием *термического* равновесия (УТР), а (3.13) – условием *химического* равновесия (УХР). Иначе говоря, гетерогенная система находится в состоянии равновесия при условиях равенства температур всех фаз, их давлений, а также равенства химических потенциалов каждого компонента в каждой фазе.

Из анализа условий (3.11)–(3.13) было получено *правило фаз Гиббса*, которое можно сформулировать следующим образом: число степеней свободы (f) равновесной гетерогенной системы, на которую влияют только температура (T) и давление (p), равно числу независимых компонентов системы (k) минус число фаз (Φ) плюс два. Математически правило фаз Гиббса обычно записывают в виде

$$f = k - \Phi + 2. \quad (3.14)$$

С учетом соотношения (3.1) правило фаз Гиббса можно записать в виде выражения

$$f = s - r - \Phi + 2, \quad (3.15)$$

или, если влияние на систему оказывают не два, а более (n) переменных параметров, в общей форме

$$f = s - r - \Phi + n. \quad (3.16)$$

Число степеней свободы – это число независимых переменных (p , T , концентрации компонентов), которые необходимо указать для полного и однозначного описания данной термодинамической системы. С другой стороны, *число степеней свободы* – это число *независимых переменных*, которые можно изменять *произвольно* в некоторых пределах таким образом, чтобы число и природа составляющих систему фаз оставались неизменными (прежними).

Число степеней свободы характеризует вариантность системы, которая в зависимости от величины f может быть:

- 1) нонвариантной (безвариантной), $f = 0$;
- 2) моновариантной (одновариантной), $f = 1$;
- 3) бивариантной (двухвариантной), $f = 2$.

Система может быть также трехвариантной и т. д.

Из правила фаз Гиббса следует, что число степеней свободы f возрастает с ростом числа независимых компонентов k и убывает с ростом числа фаз Φ . Максимальное число фаз, которое может находиться в равновесии в гетерогенной системе, можно определить, выразив Φ из формулы (3.14):

$$\Phi = k - f + 2. \quad (3.17)$$

При этом, как видно из (3.17), максимального значения Φ будет достигать при минимальном значении $f = 0$, т. е.

$$\Phi = k + 2. \quad (3.18)$$

Таким образом, в однокомпонентной системе в равновесии может находиться не более трех фаз, в двухкомпонентной – не более четырех и т. д.

Правило фаз Гиббса, выраженное в виде соотношений (3.17), (3.18), можно использовать в качестве необходимого, но не достаточного условия равновесия в гетерогенной системе. Так, например, если в двухкомпонентной системе, на которую оказывают влияние два внешних параметра, экспериментально установлено наличие пяти фаз, то, согласно (3.18), система не достигла состояния равновесия (поскольку в этом случае должно быть $\Phi \leq 4$).

Выражение (3.18) справедливо для систем, на состояние которых влияют два параметра (p и T). В более общем случае, для n параметров, влияющих на систему, получим:

$$\Phi \leq k + n. \quad (3.19)$$

На практике часто рассматривают влияние только одного внешнего параметра на систему (т. е. рассматривают поведение системы при $p = \text{const}$ (при переменной температуре) или $T = \text{const}$ (при переменном давлении)). В этом случае $n = 1$ и правило фаз Гиббса имеет вид

$$f = k - \Phi + 1. \quad (3.20)$$

Если рассматривать поведение системы при фиксированных температуре и давлении (т. е. $p, T = \text{const}, n = 0$), то

$$f = k - \Phi. \quad (3.21)$$

3.3. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

Будем рассматривать равновесие чистого вещества в двух фазах однокомпонентной ($k = 1$) системы. К таким двухфазным равновесиям относятся процессы:

а) $A_{\text{тв}} \rightleftharpoons A_{\text{ж}}$ – прямой процесс – плавление (обратный процесс – кристаллизация);

б) $A_{\text{ж}} \rightleftharpoons A_{\text{газ}}$ – прямой процесс – испарение (обратный процесс – конденсация);

в) $A_{\text{тв}} \rightleftharpoons A_{\text{газ}}$ – прямой процесс – сублимация (обратный процесс – десублимация или конденсация).

Для таких равновесий справедливо уравнение Клапейрона – Клаузиуса, которое легко вывести из термодинамических условий равновесия в гетерогенных системах. Для равновесия двух фаз (I и II) чистого вещества должны выполняться условия (3.22):

$$\left. \begin{aligned} p^I &= p^{II}, \\ T^I &= T^{II}, \\ \mu^I &= \mu^{II}. \end{aligned} \right\} \quad (3.22)$$

Из соотношения (3.22) следует, что $d\mu^I = d\mu^{II}$. Для чистого вещества химический потенциал μ есть не что иное, как молярная энергия Гиббса \bar{G} : $\mu = \bar{G}$, откуда $d\mu = d\bar{G}$ (черта над символом означает, что мы имеем дело с молярной величиной). Учитывая, что $dG = Vdp - SdT$ (1.114), для фаз I и II можно записать выражения:

$$d\mu^I = d\bar{G}^I = \bar{V}^I dp - \bar{S}^I dT; \quad (3.23)$$

$$d\mu^{II} = d\bar{G}^{II} = \bar{V}^{II} dp - \bar{S}^{II} dT, \quad (3.24)$$

где \bar{V}^I (\bar{S}^I) и \bar{V}^{II} (\bar{S}^{II}) – молярные объемы (молярные энтропии) вещества в фазах I и II соответственно ($\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$)).

С учетом того, что $d\mu^I = d\mu^{II}$, из равенства выражений (3.23) и (3.24) получим

$$\bar{V}^I dp - \bar{S}^I dT = \bar{V}^{II} dp - \bar{S}^{II} dT, \quad (3.25)$$

откуда, проведя необходимые преобразования, имеем:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\bar{S}^{II} - \bar{S}^I}{\bar{V}^{II} - \bar{V}^I} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п}}}{\Delta V_{\text{ф.п}}}; \quad \frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V_{\text{ф.п}}}{\Delta S_{\text{ф.п}}}, \quad (3.26)$$

где $\Delta S_{\text{ф.п}}$ – энтропия фазового перехода (т. е. разность молярных энтропий вещества в двух фазах), $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; $\Delta V_{\text{ф.п}}$ – изменение объема вещества при фазовом переходе (т. е. разность молярных объемов вещества в двух фазах), $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Подставляя в (3.26) выражение $\Delta S_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{ф.п}} / T_{\text{ф.п}}$ (подраздел 1.9, формула (1.66)), получим для обратимых изотермических фазовых переходов:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}} \Delta V_{\text{ф.п}}}; \quad \frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{ф.п}} \Delta V_{\text{ф.п}}}{\Delta H_{\text{ф.п}}}, \quad (3.27)$$

где dp/dT – температурный коэффициент давления для соответствующего фазового перехода (для сублимации и испарения – температурный коэффициент давления насыщенного пара), $\text{Па} \cdot \text{К}^{-1}$; $\Delta H_{\text{ф.п}}$ – молярная энтальпия (теплота) фазового перехода, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (или $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Выражения (3.24) и (3.25) представляют собой *дифференциальные формы записи уравнения Клапейрона – Клаузиуса* *.

* Напомним, что ранее, в подразделе 1.11, это уравнение в виде (1.133) было получено довольно простым путем непосредственно из соотношений Максвелла.

Для равновесий с участием газовой фазы (испарение, сублимация) уравнение Клапейрона – Клаузиуса часто приводят в ином, упрощенном виде. В этих случаях

$$\Delta V_{\text{ф.п}} = \bar{V}_{\text{г}} - \bar{V}_{\text{ж}} \text{ (испарение);}$$

$$\Delta V_{\text{ф.п}} = \bar{V}_{\text{г}} - \bar{V}_{\text{тв}} \text{ (сублимация),}$$

а поскольку молярный объем газа значительно больше молярного объема конденсированной (твердой или жидкой) фазы:

$$\bar{V}_{\text{г}} \gg \bar{V}_{\text{ж}};$$

$$\bar{V}_{\text{г}} \gg \bar{V}_{\text{тв}},$$

то

$$\Delta V_{\text{ф.п}} \approx \bar{V}_{\text{г}},$$

откуда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}} \bar{V}_{\text{г}}}. \quad (3.28)$$

Считая, что пар над жидкостью (твердым телом) ведет себя как идеальный и подчиняется уравнению Менделеева – Клапейрона (уравнению состояния идеального газа), получим:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T \left(\frac{RT}{p} \right)}; \\ \frac{d \ln p}{dT} &= \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{RT^2}. \end{aligned} \right\} \quad (3.29)$$

Формула (3.29) является дифференциальной формой записи уравнения Клапейрона – Клаузиуса для процессов сублимации (возгонки) и испарения.

Анализируя уравнение (3.29), можно сделать ряд выводов. Во-первых, поскольку для процессов сублимации и испарения $\Delta H_{\text{ф.п}} > 0$, то для этих переходов $\frac{d \ln p}{dT} > 0$, $\frac{dp}{dT} > 0$ и p является возрастающей функцией температуры, т. е. давление насыщенного пара при этих фазовых переходах возрастает с увеличением температуры.

Во-вторых, поскольку $\Delta H_{\text{субл}} > \Delta H_{\text{исп}}$, значит $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{субл}} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{исп}}$,

т. е. кривая сублимации имеет больший наклон к оси температур на диаграмме состояния.

Из выражения (3.29) легко получить *интегральные формы уравнения Клапейрона – Клаузиуса* (аналогично тому, как это делалось при рассмотрении уравнения изобары Вант-Гоффа). Разделим переменные и возьмем неопределенный или определенный (в интервале температур от T_1 до T_2) интеграл от выражения (3.29). Принимая, что теплота фазового перехода не зависит от температуры ($\Delta H_{\text{ф.п}} \neq f(T)$), что допустимо для не очень широкого интервала температур, получим:

$$\ln p = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{R} \frac{1}{T}; \quad (3.30)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}. \quad (3.31)$$

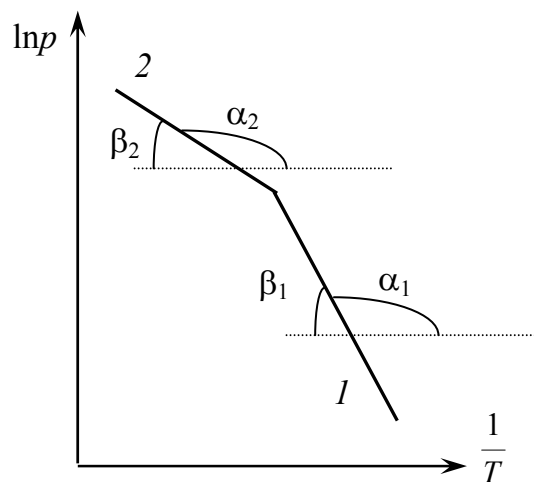


Рис. 3.1. Графическое определение тепловых эффектов сублимации (1) и испарения (2) с помощью уравнения Клапейрона – Клаузиуса

Уравнение (3.30) показывает, как зависит давление насыщенного пара от температуры. Оно представляет собой уравнение прямой в координатах $\ln p = f(1/T)$. На рис. 3.1 прямая 1

соответствует процессу сублимации, а прямая 2 – процессу испарения. Определив графически $\operatorname{tg}\alpha_1$ ($\operatorname{tg}\beta_1$), $\operatorname{tg}\alpha_2$ ($\operatorname{tg}\beta_2$), легко рассчитать $\Delta H_{\text{субл}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$:

$$\Delta H_{\text{субл}} = -R\operatorname{tg}\alpha_1 = R\operatorname{tg}\beta_1;$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = -R\operatorname{tg}\alpha_2 = R\operatorname{tg}\beta_2.$$

Уравнение (3.31) можно использовать для аналитического определения либо теплового эффекта фазового перехода (в частности, теплоты испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ по известным значениям давления насыщенного пара (p_2 и p_1) при двух различных температурах (T_2 и T_1) (3.32)), либо давления насыщенного пара при какой-либо температуре (например p_2 при T_2), если известна величина $\Delta H_{\text{исп}}$ и значение давления насыщенного пара при какой-либо другой температуре (например p_1 при T_1) (3.33):

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1}; \quad (3.32)$$

$$p_2 = p_1 \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right). \quad (3.33)$$

Рассмотрим теперь равновесие между двумя конденсированными фазами, в частности, процесс плавления. Запишем для этого процесса уравнение Клапейрона – Клаузиуса в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}} \Delta V_{\text{пл}}}. \quad (3.34)$$

Знак производной dp/dT определяется знаком $\Delta V_{\text{пл}}$, поскольку $\Delta H_{\text{пл}} > 0$. Обычно $\bar{V}_{\text{ж}} > \bar{V}_{\text{тв}}$, поэтому $\Delta V_{\text{пл}} > 0$ и $\frac{dp}{dT} > 0$. Для некоторых веществ (вода, висмут и др.) $\bar{V}_{\text{ж}} < \bar{V}_{\text{тв}}$, $\Delta V_{\text{пл}} < 0$ и $\frac{dp}{dT} < 0$.

При этом необходимо отметить следующее. Поскольку молярные объемы конденсированных фаз близки ($\bar{V}_{\text{ж}} \approx \bar{V}_{\text{тв}}$), изменение объема вещества при плавлении очень мало. Так как $\Delta V_{\text{пл}} \ll \Delta V_{\text{исп}}$,

$\Delta V_{\text{пл}} \ll \Delta V_{\text{субл}}$, то $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{пл}} \gg \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{исп}}$, $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{пл}} \gg \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{субл}}$; на диа-

грамме состояния однокомпонентной системы зависимость $p = f(T)$ для процесса плавления имеет наибольший наклон и изображается в виде практически прямой линии, проходящей почти вертикально (коэффициент $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{пл}}$ имеет очень большое значение). Из выше-

сказанного следует, что температура фазового перехода между конденсированными фазами слабо зависит от давления p (в отличие от температур испарения или сублимации, зависимость которых от давления выражена значительно сильнее), поэтому (3.34) можно записать как

$$\frac{dT}{dp} \approx \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T_{\text{пл}} \Delta V_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{пл}}}. \quad (3.35)$$

Таким образом, величина dT/dp численно равна изменению температуры плавления вещества при изменении давления на единицу. Для процесса плавления воды $\frac{\Delta T}{\Delta p} \approx -7,5 \cdot 10^{-3} \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1}$, т. е. повышение давления на 1 атм снижает точку плавления льда всего на 0,0075 К.

Если в равновесии находится три фазы одного и того же вещества (например твердое, жидкость и пар), то это будет так называемая *тройная точка*. В тройной точке выполняется соотношение

$$\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}, \quad (3.36)$$

которое легко вывести из закона Гесса, составив термохимический цикл (рис. 3.2). Учитывая (3.36), зная величины теплот двух фазовых переходов в тройной точке, легко рассчитать теплоту третьего процесса. Выражение (3.36) часто используют для определения теплоты плавления вещества $\Delta H_{\text{пл}}$ в тройной точке; при этом значения теплот сублимации $\Delta H_{\text{субл}}$ и испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ вещества в тройной точке предварительно определяют при помощи формул (3.30) (рис. 3.1) или (3.31).

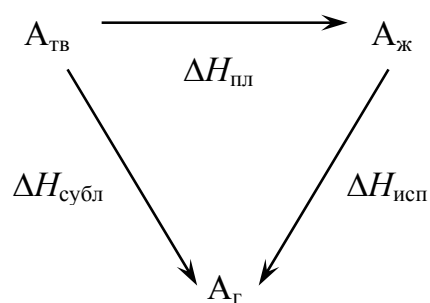


Рис. 3.2. К расчету теплоты плавления вещества $\Delta H_{\text{пл}}$ в тройной точке

3.4. Диаграммы состояния однокомпонентных систем

В однокомпонентной системе число независимых компонентов $k = 1$, поэтому правило фаз Гиббса имеет вид

$$f = 3 - \Phi. \quad (3.37)$$

В этом случае в качестве внешних переменных параметров выбраны температура и давление. Поскольку $f \geq 0$, то $(3 - \Phi) \geq 0$, откуда $\Phi \leq 3$, т. е. число фаз, находящихся в равновесии в однокомпонентной системе, не может быть больше трех.

Поскольку состав всех фаз в однокомпонентной системе одинаков, уравнение состояния имеет вид $f(P, V, T) = 0$ и диаграмма состояния однокомпонентной системы является трехмерной (в координатах $p - V - T$). Для удобства часто по отдельности рассматривают проекции диаграммы состояния на соответствующие плоскости; получаемые при этом плоские (двумерные) диаграммы называют $p - V$ -, $V - T$ - и $p - T$ -диаграммами однокомпонентной системы. На практике часто используют последний вид диаграмм (диаграммы в $p - T$ координатах), изображающих зависимость состояния однокомпонентной системы от естественных внешних параметров: p и T .

В основе анализа диаграмм состояния, как показал Н. С. Курнаков, лежат два общих положения (принципа): принцип непрерывности и принцип соответствия.

Согласно *принципу непрерывности*, при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных составляющих систему фаз изменяются также непрерывно. Свойства же системы в целом непрерывно изменяются до тех пор, пока не изменяется число и природа составляющих ее фаз; при исчезновении старых или появлении новых фаз свойства системы в целом изменяются *скачкообразно*.

Согласно *принципу соответствия*, на диаграмме состояния в равновесии каждому комплексу фаз и каждой фазе в отдельности соответствует свой *геометрический образ* – *плоскость (поле), линия, точка*. Например, фаза на плоской (двумерной) диаграмме состояния однокомпонентной системы изображается *полем*, представляющим собой совокупность *фигуративных точек*, обозна-

чающих состояние равновесной системы. Равновесия двух фаз изображаются *линиями*, разграничивающими эти поля. Равновесие трех фаз показывается *точкой* пересечения этих линий, называемой *тройной точкой*.

По диаграмме состояния можно установить число, химическую природу и границы (области) существования фаз.

На рис. 3.3 представлена типичная диаграмма состояния однокомпонентной системы в $p - T$ координатах. На диаграмме можно выделить три фазовые области (фазовых поля): «кристалл», «жидкость» и «пар». Кристаллическое состояние вещества («кристалл») наиболее устойчиво при высоких давлениях и низких температурах (выше и левее AOB). При низких давлениях и высоких температурах (ниже и правее AOK) вещество существует в виде газообразной фазы («пар»). Жидкое состояние вещества («жидкость») наиболее устойчиво при средних температурах и давлениях (между линиями OB и OK).

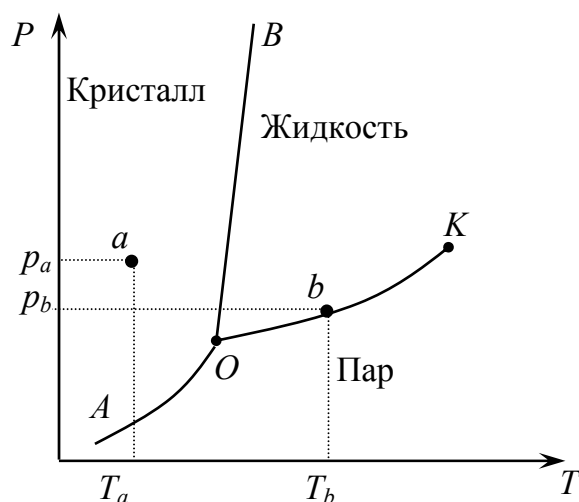


Рис. 3.3. Диаграмма состояния однокомпонентной системы (при отсутствии полиморфных превращений)

В этих областях (полях) число фаз $\Phi = 1$ и, согласно правилу фаз Гиббса (3.14), $f = k - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$, т. е. в этих областях система бивариантна. Это означает, с одной стороны, что для однозначного описания однофазной системы (например кристалла – фигуративная точка «a») необходимо указать оба характеризующих ее параметра – температуру и давление (T_a и p_a).

С другой стороны, наличие у системы в точке «а» двух степеней свободы ($f=2$) позволяет в широких пределах (внутри фазового поля «кристалл») независимо друг от друга изменять оба параметра (p и T) без изменения числа ($\Phi = 1$) и природы («кристалл») составляющих систему фаз.

Разделяющая области «кристалл» и «пар» кривая AO выражает давление насыщенного пара над твердым телом в зависимости от температуры и называется *кривой возгонки (сублимации)*. Кривая OK , разделяющая области «жидкость» и «пар», – это кривая зависимости давления насыщенного пара над жидкостью от температуры, т. е. это *кривая испарения*. Как было показано выше (подраздел 3.3), ввиду того что $\Delta H_{\text{субл}} > \Delta H_{\text{исп}}$, кривая сублимации идет круче, нежели кривая испарения. Кривая OB , разделяющая фазовые области «кристалл» и «жидкость», выражает зависимость температуры кристаллизации (плавления) вещества в зависимости от внешнего давления и называется *кривой плавления*. На рис. 3.3 приведена типичная диаграмма состояния (диаграмма состояния вещества, для которого $\Delta V_{\text{пл}} > 0$ и $\frac{dp}{dT} > 0$), по-

этому кривая OB имеет положительный (вправо) наклон к оси абсцисс (температур). Кривые AO , OK и OB соответствуют двухфазным равновесиям: «кристалл» – «пар», «жидкость» – «пар» и «кристалл» – «жидкость» соответственно. При этих условиях $\Phi = 2$ и $f = 3 - 2 = 1$, т. е. система является моновариантной. Для описания такого состояния системы необходимо указать только один параметр (независимый): температуру или давление, величину второго (зависимого параметра) можно определить из уравнения Клапейрона – Клаузиуса. С другой стороны, если мы хотим, чтобы фигуративная точка системы оставалась на фазовой линии (например, точка «b» на кривой испарения), то, изменяя температуру системы, мы должны соответствующим образом изменять и давление – увеличивать при возрастании T и наоборот.

На диаграмме состояния, приведенной на рис. 3.3, имеется две особые точки – O и K . Точка O называется *тройной точкой* и выражает условия, при которых в системе в равновесии находится одновременно три фазы – твердая, жидкая и газообразная. Так как $\Phi = 3$, то $f = 3 - 3 = 0$, т. е. система в этой точке нонвариантна

(безвариантна). Это означает, что в однокомпонентной системе три фазы («кристалл», «жидкость» и «пар») в равновесии будут находиться только при определенных значения температуры ($T_{\text{тр.т}}$) и давления ($p_{\text{тр.т}}$). Если мы изменим хотя бы один параметр ($T_{\text{тр.т}}$ или $p_{\text{тр.т}}$), то в системе произойдет процесс, приводящий к исчезновению одной или двух фаз. Таким образом, в тройной точке мы не в состоянии изменить ни один параметр системы без изменения (уменьшения) числа фаз в системе. С другой стороны, параметры тройной точки (температура $T_{\text{тр.т}}$ и давление $p_{\text{тр.т}}$) зависят *только* от природы вещества, что позволяет использовать температуры тройных точек различных веществ (вода, аргон и др.) в качестве реперных (точек отсчета) при построении практических температурных шкал (иначе говоря, при измерении температуры). Для воды (H_2O) эти параметры составляют: $T_{\text{тр.т}} = 0,0099^\circ\text{C} = 273,1599\text{ K}$ и $p_{\text{тр.т}} = 610\text{ Па} \approx 0,006\text{ атм}$.

Точка K называется *критической* и отвечает состоянию системы, в котором исчезают различия между жидкостью и паром, т. е. их свойства становятся тождественными. Это состояние (*критическое состояние*) характеризуется *критическими параметрами* (температура $T_{\text{крит}}$ и давление $p_{\text{крит}}$)*. Критические параметры, как и параметры тройной точки, являются важными свойствами вещества. Для воды (H_2O) эти параметры составляют: $T_{\text{крит}} = 374^\circ\text{C} = 647\text{ K}$ и $p_{\text{крит}} = 22,1\text{ МПа} \approx 218\text{ атм}$.

Плавление ряда веществ протекает не с увеличением (что типично), а с уменьшением объема ($\Delta V_{\text{пл}} < 0$). В этом случае

$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{пл}} < 0$ и линия плавления OB имеет отрицательный наклон

к оси абсцисс (температур) (рис. 3.4). Температура плавления в этом случае не увеличивается, а уменьшается при увеличении давления. Как было указано выше, к таким веществам относятся вода, висмут и ряд других химических соединений.

Если вещество в твердом состоянии может существовать в нескольких полиморфных модификациях, то вид диаграммы состояния усложняется.

* В закритическом состоянии ($p > p_{\text{крит}}$, $T > T_{\text{крит}}$) вещество приобретает особые свойства. Так, например, закритическая вода способна в больших количествах растворять в себе стекло, фарфор и даже некоторые металлы.



Рис. 3.4. Диаграмма состояния однокомпонентной системы в случае $\Delta V_{пл} < 0$

Область существования твердой фазы («кристалл» на рис. 3.3, 3.4) окажется разбитой на несколько фазовых полей, количество которых будет соответствовать количеству устойчивых полиморфных модификаций вещества.

3.5. Растворы, их виды и способы выражения их состава

Раствором называется гомогенная система, состоящая из двух и более компонентов, состав которой можно непрерывно изменять в определенных пределах. По *агрегатному состоянию* различают *газообразные* (смеси газов, например воздух), *жидкие* (раствор этанола или сахарозы в воде) и *твердые растворы* (сплавы, например бронзы или латуни).

Различают твердые растворы *замещения*, *вычитания* и *внедрения*, а также твердые растворы с *неограниченной* и *ограниченной* растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии.

С термодинамической точки зрения все составляющие раствора равнозначны, хотя при описании жидких растворов обычно различают *растворитель* и *растворенное вещество*. При этом растворителем всегда считают то вещество, которое в чистом виде находится в том же агрегатном состоянии, что и раствор (т. е. в жидком). Если агрегатное состояние всех компонентов раствора в чистом

виде одинаковое и соответствует агрегатному состоянию раствора (жидкое), то в качестве растворителя, как правило, рассматривают то вещество, которое содержится в растворе в большем количестве.

Одной из важнейших характеристик раствора, от которой существенно зависят его свойства, является его состав (концентрации всех его компонентов). Существуют различные способы выражения концентраций компонентов раствора:

1) молярная доля x_i – отношение количества молей i -го компонента раствора n_i к общему количеству молей всех веществ в растворе:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \text{ или } x_i(\%) = \frac{n_i}{\sum n_i} 100\%; \quad (3.38)$$

$$\sum x_i = 1, \text{ или } \sum x_i(\%) = 100 \text{ мол. } \%;$$

2) массовая доля ω_i (или g_i) – отношение массы i -го компонента раствора m_i к общей массе раствора:

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i}, \text{ или } g_i(\%) = \frac{m_i}{\sum m_i} 100\%; \quad (3.39)$$

$$\sum g_i = 1, \text{ или } \sum g_i(\%) = 100 \text{ мас. } \%;$$

3) объемная доля φ_i – отношение объема i -го компонента раствора V_i к общему объему раствора:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum V_i}, \text{ или } \varphi_i(\%) = \frac{V_i}{\sum V_i} 100\%; \quad (3.40)$$

$$\sum \varphi_i = 1, \text{ или } \sum \varphi_i(\%) = 100 \text{ об. } \%;$$

4) молярная концентрация (молярность) C_i – количество моль i -го компонента, содержащееся в 1 л раствора:

$$C_i = \frac{n_i}{V}, [C_i] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}; \quad (3.41)$$

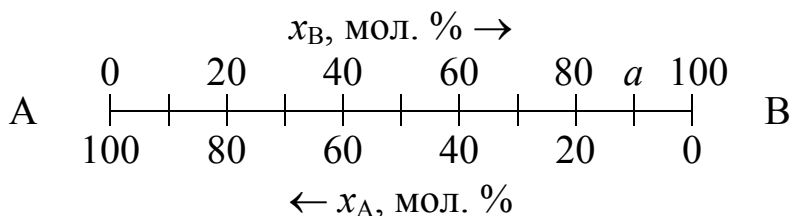
5) моляльная концентрация (моляльность) m_i – количество моль i -го компонента, приходящееся на 1 кг растворителя:

$$m_i = \frac{n_i}{m_{\text{р-ля}}}, \quad (3.42)$$

где $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг; $[m_i] = \text{моль} \cdot (\text{кг растворителя})^{-1}$.

При построении и описании диаграмм состояния двухкомпонентных систем для выражения состава фаз (и системы в целом) чаще всего пользуются молярными или массовыми долями или соответствующими процентами*.

Состав двухкомпонентной системы, состоящей из двух компонентов А и В, выражается следующим образом. Ось составов (отрезок АВ) разбивается на определенное число (10, 100 и т. д.) равных отрезков (масштабируется). Крайние точки на оси составов (края отрезка АВ) соответствуют чистым компонентам. Так, слева, в точке А, система однокомпонентна и содержит только вещество А (100 мол. % А и 0 мол. % В); справа, в точке В, система состоит только из вещества В (100 % мол. В и 0 мол. % А). Содержание компонента В в системе увеличивается слева направо, а компонента А – справа налево. Система, состав которой обозначен точкой *a*, состоит из 90 мол. % В и 10 мол. % А:



Для двухкомпонентной системы $x_A + x_B = 100$ мол. % достаточно указать содержание в системе только одного (любого) компонента, содержание другого задается автоматически.

По характеру взаимодействия компонентов раствора различают идеальные и реальные растворы. В *идеальных растворах* (состоящих из компонентов А и В) энергия взаимодействия двух различных частиц (E_{A-B}) такая же, как и двух одинаковых (E_{A-A} и E_{B-B}):

$$E_{A-B} = \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}). \quad (3.43)$$

Образование таких растворов происходит атермически (без теплового эффекта – теплота не выделяется и не поглощается, теплота

* Преимущество этих способов выражения состава заключается в том, что молярная (массовая) доля вещества в растворе меняется в жестких пределах: $0 \leq x_i (\omega_i) \leq 1$ (для соответствующих процентов: $0\% \leq x_i (\omega_i) \leq 100\%$), тогда как, например, моляльность раствора может, в принципе, принимать любые значения: $0 \leq m_i \leq \infty$ моль \cdot (кг растворителя)⁻¹ (для систем, компоненты которых неограниченно растворимы друг в друге).

смешения $\Delta H_{\text{см}} = 0$), без изменения объема (изменение объема при смешении $\Delta V_{\text{см}} = 0$), изменение энтропии системы при образовании таких растворов такое же, как и при смешении идеальных газов:

$$\Delta S_{\text{см}} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \text{ (на 1 моль смеси),} \quad (3.44)$$

где x_1 и x_2 – молярные доли компонентов 1 и 2.

Идеальные жидкие растворы подчиняются закону Рауля. Такие растворы образуются из веществ, которые очень близки по своим свойствам (изотопы, гомологи; например, смесь обычной (H_2O или $^1\text{H}_2\text{O}$) и тяжелой воды (D_2O или $^2\text{H}_2\text{O}$), смесь пропилового (*n*-пропанола, пропан-1-ола) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и изопропилового (изопропанола, пропан-2-ола) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ спиртов).

На практике в большинстве случаев при смешении жидких компонентов образуются *реальные растворы*. В этих растворах энергия взаимодействия разнородных частиц отличается от энергии взаимодействия одинаковых частиц:

$$E_{\text{A-B}} \neq \frac{1}{2}(E_{\text{A-A}} + E_{\text{B-B}}), \quad (3.45)$$

образование таких растворов сопровождается тепловым эффектом ($\Delta H_{\text{см}} \neq 0$) и/или изменением объема ($\Delta V_{\text{см}} \neq 0$), изменение энтропии при смешении компонентов реальных растворов отличается от энтропии смешения идеальных газов (3.44); реальные жидкие растворы не подчиняются закону Рауля.

Различают реальные растворы с положительными и отрицательными отклонениями от идеальности (от закона Рауля). При *положительных отклонениях* от идеальности энергия взаимодействия разнородных частиц в растворе *меньше* энергии взаимодействия одинаковых частиц:

$$E_{\text{A-B}} < \frac{1}{2}(E_{\text{A-A}} + E_{\text{B-B}}), \quad (3.46)$$

такие растворы образуются, как правило, эндотермически ($\Delta H_{\text{см}} > 0$), с увеличением объема ($\Delta V_{\text{см}} > 0$). Если в растворе энергия взаимодействия разнородных частиц в растворе *больше* энергии взаимодействия одинаковых частиц:

$$E_{\text{A-B}} > \frac{1}{2}(E_{\text{A-A}} + E_{\text{B-B}}), \quad (3.47)$$

говорят о растворах с *отрицательными отклонениями* от идеальности (закона Рауля); образование таких растворов сопровождается выделением теплоты ($\Delta H_{\text{см}} < 0$) и уменьшением объема ($\Delta V_{\text{см}} < 0$).

Чем больше величина теплового эффекта процесса смешения ($\Delta H_{\text{см}}$) и изменение объема при образовании раствора ($\Delta V_{\text{см}}$), тем больше отклонение системы от идеальности. В случае, если $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta V_{\text{см}}$ невелики (по модулю), говорят о системах (растворах) с незначительными (слабыми) отклонениями от идеальности. Если же образование раствора сопровождается значительным тепловым эффектом ($\Delta H_{\text{см}}$) и/или изменением объема ($\Delta V_{\text{см}}$), то говорят о значительном (сильном) отклонении раствора (системы) от идеальности.

3.6. Давление насыщенного пара над раствором. Законы Рауля, Дальтона и Генри

Рассмотрим двухкомпонентную систему А – В, компоненты которой неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и при любых соотношениях образуют идеальный раствор. При нагревании таких растворов в пар переходят оба компонента, поэтому пар, как и жидкость, состоит из двух веществ – А и В. Общее давление насыщенного пара над раствором (p) равно $p = p_A + p_B$, где p_A и p_B – парциальные давления насыщенного пара компонентов А и В соответственно. При этом молярные доли компонентов в паре (y_A, y_B), в соответствии с законом Дальтона, будут равны:

$$\left. \begin{aligned} y_A &= \frac{p_A}{p}, \\ y_B &= \frac{p_B}{p}. \end{aligned} \right\} \quad (3.48)$$

Согласно закону Рауля, при любой заданной температуре парциальное давление насыщенного пара любого компонента над жидким идеальным раствором прямо пропорционально молярной доле этого компонента в растворе*:

* При описании равновесий «жидкость – пар» молярные доли компонентов в растворе принято обозначать x_i , а в паре – y_i .

$$\left. \begin{aligned} p_A &= x_A p_{0,A}, \\ p_B &= x_B p_{0,B}, \end{aligned} \right\} \quad (3.49)$$

где x_A, x_B – молярные доли компонентов А и В в жидкой фазе (растворе); $p_{0,A}, p_{0,B}$ – давление насыщенного пара над чистыми жидкими компонентами А и В при данной температуре T .

В общем виде математическое выражение закона Рауля можно записать следующим образом:

$$p_i = x_i p_{0,i}. \quad (3.50)$$

Для идеальных растворов закон Рауля выполняется для всех компонентов при всех температурах и концентрациях. Изобразим графически, как изменяются парциальные давления насыщенного пара компонентов идеального раствора и общее давление насыщенного пара над идеальным раствором при изменении его состава.

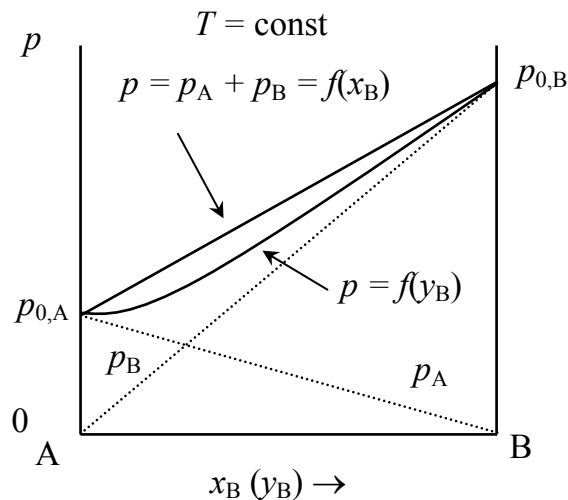


Рис. 3.5. Зависимости $p_A = f(x_B), p_B = f(x_B), p = f(x_B), p = f(y_B)$ для идеальных растворов при $T = \text{const}$

Пусть $p_{0,A} < p_{0,B}$ (рис. 3.5), т. е. более летучим (легкокипящим) является компонент В – вещество, имеющее более высокое давление насыщенного пара при одинаковой температуре. Из закона Рауля получаем:

$$p_B = x_B p_{0,B};$$

$$p_A = x_A p_{0,A};$$

но поскольку для двухкомпонентной системы $x_A + x_B = 1$, то $x_A = 1 - x_B$ и $p_A = (1 - x_B)p_{0,A} = p_{0,A} - x_B p_{0,A}$. Согласно закону Дальтона, $p = p_A + p_B = p_{0,A} - x_B p_{0,A} + x_B p_{0,B}$, или

$$p = p_{0,A} + x_B(p_{0,B} - p_{0,A}), \quad (3.51)$$

т. е. общее давление пара над идеальным раствором линейно увеличивается при увеличении содержания в растворе более летучего (легкокипящего) компонента. Сравнивая (3.48) и (3.49), можно показать, что составы жидкости (x_A и x_B) и пара (y_A и y_B) связаны соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} \frac{y_A}{x_A} &= \frac{p_{0,A}}{p}, \\ \frac{y_B}{x_B} &= \frac{p_{0,B}}{p}. \end{aligned} \right\} \quad (3.52)$$

Поскольку в данной системе более летучим является компонент В, то $p_{0,A} < p < p_{0,B}$, и из (3.52) следует, что

$$\left. \begin{aligned} y_A &< x_A, \\ y_B &> x_B, \end{aligned} \right\} \quad (3.53)$$

т. е. более летучего компонента (В) в паре больше, чем в жидкости. Таким образом, зависимость общего давления пара над раствором от состава пара (y_B) $p = f(y_B)$ проходит ниже зависимости $p = f(x_B)$ и является нелинейной (рис. 3.5).

В случае реальных растворов парциальные давления компонентов (p_A, p_B) и общее давление насыщенного пара над раствором (p) нелинейно изменяются при изменении состава раствора. При этом общее давление насыщенного пара над раствором с положительными отклонениями от закона Рауля выше, чем над идеальным раствором ($p > p_{ид}$), а над раствором с отрицательными отклонениями ниже, чем над идеальным раствором ($p < p_{ид}$).

Для реальных растворов на зависимостях $p_A = f(x_B)$ и $p_B = f(x_B)$ можно выделить три участка (области). Рассмотрим эти области на примере раствора с положительными отклонениями от идеальности (рис. 3.6).

Область I – разбавленный раствор компонента В в компоненте А. В данной области зависимости $p_A = f(x_B)$ и $p_B = f(x_B)$ линейны,

при этом для растворителя (компонент А) выполняется закон Рауля: $p_A = x_A p_{0,A}$ (сплошная линия совпадает со штриховой), а для растворенного вещества (компонент В) – закон Генри:

$$p_B = x_B K_B, \quad (3.54)$$

где K_B – константа Генри для вещества В, $K_B \neq p_{0,B}$.

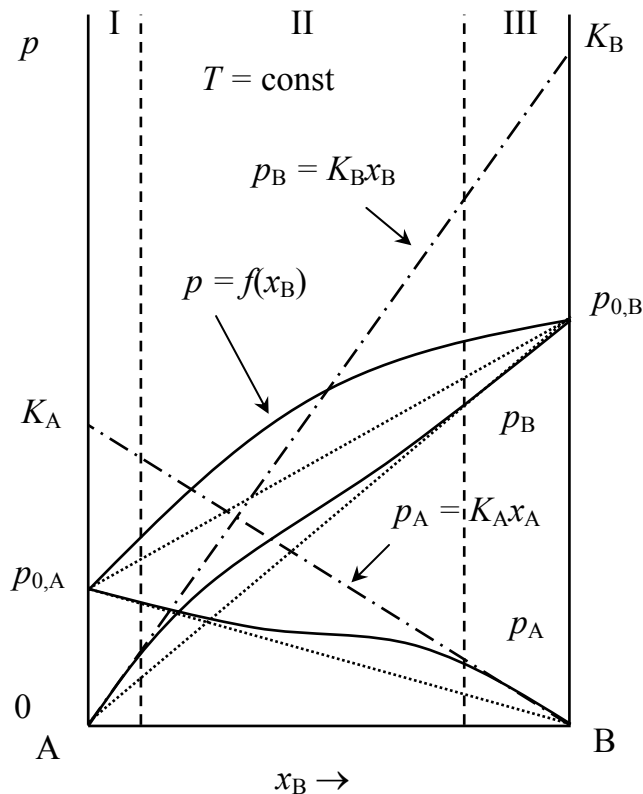


Рис. 3.6. Зависимости $p_A = f(x_B)$, $p_B = f(x_B)$, $p = f(x_B)$ для реальных растворов (жирные линии) с положительными отклонениями от закона Рауля при $T = \text{const}$. Для сравнения показаны аналогичные зависимости для идеальных растворов (штриховые линии)

Для растворов с положительными отклонениями от закона Рауля $K_B > p_{0,B}$, с отрицательными – $K_B < p_{0,B}$.

Область II – область средних (обычных) концентраций. В этой области зависимости $p_A = f(x_B)$ и $p_B = f(x_B)$, как и $p = f(x_B)$, носят сложный характер и теоретически их предсказать трудно или вообще невозможно.

Область III – разбавленный раствор компонента А в компоненте В. В этой области, как и в области I, зависимости $p_A = f(x_B)$ и $p_B = f(x_B)$ линейны, при этом в данном случае закон Рауля ($p_B = x_B p_{0,B}$) выполняется для компонента В (растворитель), а закон Генри – для компонента А (растворенное вещество):

$$p_A = x_A K_A, \quad (3.55)$$

где K_A – константа Генри для вещества А, $K_A \neq p_{0,A}$, $K_A > p_{0,A}$ (положительные отклонения от закона Рауля).

Следует отметить, что ширина областей I и III для реальных систем, как правило, не превышает 1–2 мол. %, поэтому на диаграммах состояния, построенных в реальном масштабе, эти области не всегда заметны.

Таким образом, в предельно разбавленных растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества – закон Генри.

Закон Генри был установлен опытным путем на основании анализа данных о растворимости газов в жидкостях и может быть сформулирован следующим образом:

1) парциальное давление насыщенного пара растворенного вещества над раствором пропорционально его молярной доле в растворе (при постоянной температуре):

$$p_i = x_i K_i; \quad (3.56)$$

2) растворимость газа в жидкости (при постоянной температуре) пропорциональна парциальному давлению газа над раствором:

$$x_i = \frac{1}{K_i} p_i = \text{const} \cdot p_i. \quad (3.57)$$

3.7. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар». Правило рычага. Законы Коновалова

На рис. 3.7 приведены типичные диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар» в случае систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии при $T = \text{const}$.

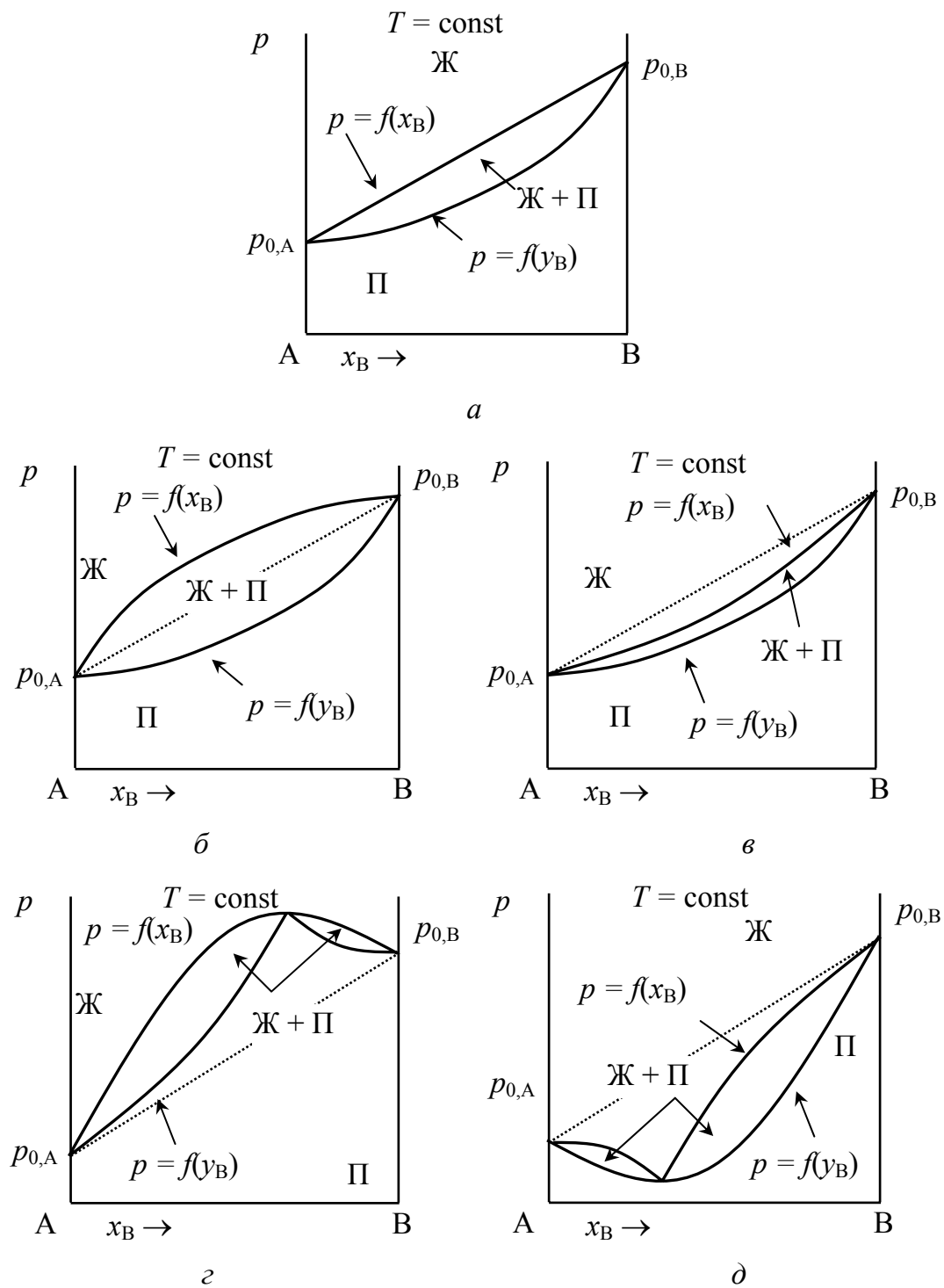


Рис. 3.7. Диаграммы состояния «жидкость – пар» (при $T = \text{const}$) двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии с образованием идеальных (а) и реальных растворов (б–д) с незначительными (б, в) и значительными (г, д) положительными (б, г) и отрицательными (в, д) отклонениями от идеальности

Приведенная на рис. 3.7, *а* диаграмма наблюдается в случае, если компоненты А и В образуют идеальный раствор. Как было показано выше, при этом зависимость давления насыщенного пара над раствором от состава раствора $p = f(x_B)$ линейна. Примерами таких систем на практике являются растворы многих стереоизомеров, структурных изомеров (*орто*-ксилол и *пара*-ксилол), некоторых соседей в гомологических рядах (*n*-гексан C_6H_{14} и *n*-гептан C_7H_{16} , *n*-декан $C_{10}H_{22}$ и *n*-ундекан $C_{11}H_{24}$). Классическим примером идеальных растворов являются системы, содержащие различные изотопы одного и того же элемента (H_2O и D_2O , $H_2^{16}O$ и $H_2^{18}O$). Необходимо, однако, отметить, что для изотопов легких элементов при низких температурах наблюдаются значительные отклонения от идеальности (закона Рауля). Так, закону Рауля не подчиняются жидкие растворы $H_2 - D_2$, $H_2 - HD$, $^3He - ^4He$ и т. д.

Для растворов с небольшими (незначительными) отклонениями от идеальности диаграммы состояния имеют вид, приведенный на рис. 3.7, *б*, *в*. Если отклонения от идеальности положительны (рис. 3.7, *б*), то общее давление насыщенного пара над реальным раствором больше, чем над идеальным $p > p_{ид}$ (зависимость $p_{ид} = f(x_B)$ на рис. 3.7, *б–д* показана штриховой линией). Компоненты такого раствора переходят в пар легче, чем компоненты идеального раствора. Примерами систем такого рода на практике являются системы, образованные из веществ, молекулы которых в растворе слабо взаимодействуют между собой: бензол – толуол ($C_6H_6 - C_6H_5CH_3$), вода – метанол ($H_2O - CH_3OH$), метанол – этанол ($CH_3OH - C_2H_5OH$), толуол – ацетон ($C_6H_5CH_3 - CH_3COCH_3$) и др.

Для систем с незначительными (небольшими) отрицательными отклонениями от идеальности (закона Рауля) общее давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над идеальным раствором $p < p_{ид}$ (рис. 3.7, *в*), перевод компонентов такого раствора в пар требует больших затрат энергии, чем перевод в пар компонентов идеального раствора.

Чем больше отклонения реального раствора от идеальности, тем больше отличается давление насыщенного пара над реальным раствором от давления насыщенного пара над идеальным раствором и тем большую кривизну имеет зависимость $p = f(x_B)$ для реального раствора. В случае больших (значительных) отклонений растворов от идеальности (закона Рауля) на зависимости

$p = f(x_B)$ появляется экстремум: максимум (рис. 3.7, *з*) для растворов с сильными положительными и минимум (рис. 3.7, *д*) для растворов с сильными отрицательными отклонениями от идеальности (закона Рауля). Как видно из рис. 3.7, *з*, *д*, в точках экстремума зависимости $p = f(x_B)$ (линия жидкости) и $p = f(y_B)$ (линия пара) совпадают. Примерами систем с сильными положительными отклонениями от идеальности (закона Рауля) являются системы этанол – четыреххлористый углерод ($C_2H_5OH - CCl_4$), вода – этилацетат ($H_2O - CH_3COOC_2H_5$), вода – этанол ($H_2O - C_2H_5OH$), этанол – гептан ($C_2H_5OH - C_7H_{16}$) и др. Сильные отрицательные отклонения от идеальности (закона Рауля) проявляют системы ацетон – хлороформ ($CH_3COCH_3 - CHCl_3$), азотная кислота – вода ($HNO_3 - H_2O$), серная кислота – вода ($H_2SO_4 - H_2O$) и др.

На практике разделение жидких смесей проводят при помощи перегонки (перевод части жидкости в пар с последующей конденсацией этого пара), которую осуществляют нагревая жидкую смесь при постоянном давлении. Учитывая это, значительный практический интерес представляют не только изотермические ($T = const$), но и изобарические ($p = const$) диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар». На рис. 3.8 показана взаимосвязь между такими диаграммами на примере систем с незначительными и большими (значительными) положительными отклонениями от идеальности (закона Рауля). В приведенном примере более летучим является компонент В, давление насыщенного пара которого выше ($p_{0,B} > p_{0,A}$), а температура кипения ниже ($T_B < T_A$), чем у компонента А.

Верхней линии на изотермической ($T = const$) диаграмме состояния (рис. 3.8, *а*, *в*) соответствует нижняя линия на изобарической ($p = const$) диаграмме состояния (рис. 3.8, *б*, *г*). Такая линия выражает зависимость общего давления насыщенного пара над раствором от состава раствора при постоянной температуре $p = f(x_B)$ или зависимость температуры кипения раствора от состава раствора при постоянном давлении $T = f(x_B)$ и называется *линией жидкости*.

Нижней линии на изотермической ($T = const$) диаграмме состояния (рис. 3.8, *а*, *в*) соответствует верхняя линия на изобарической ($p = const$) диаграмме состояния (рис. 3.8, *б*, *г*). Такая линия выражает зависимость общего давления насыщенного пара над раствором от состава пара при постоянной температуре

$p = f(y_B)$ или зависимость температуры кипения раствора от состава пара при постоянном давлении $T = f(y_B)$ и называется *линией пара*. Минимуму на зависимости $p = f(x_B)$ при $T = \text{const}$ (системы с сильными отрицательными отклонениями от идеальности) соответствует максимум на зависимости $T = f(x_B)$ при $p = \text{const}$, и наоборот, максимуму на зависимости давления насыщенного пара над раствором $p = f(x_B)$ при $T = \text{const}$ (системы с сильными положительными отклонениями от идеальности) отвечает минимум на зависимости $T = f(x_B)$ при $p = \text{const}$ (рис. 3.8, в, з).

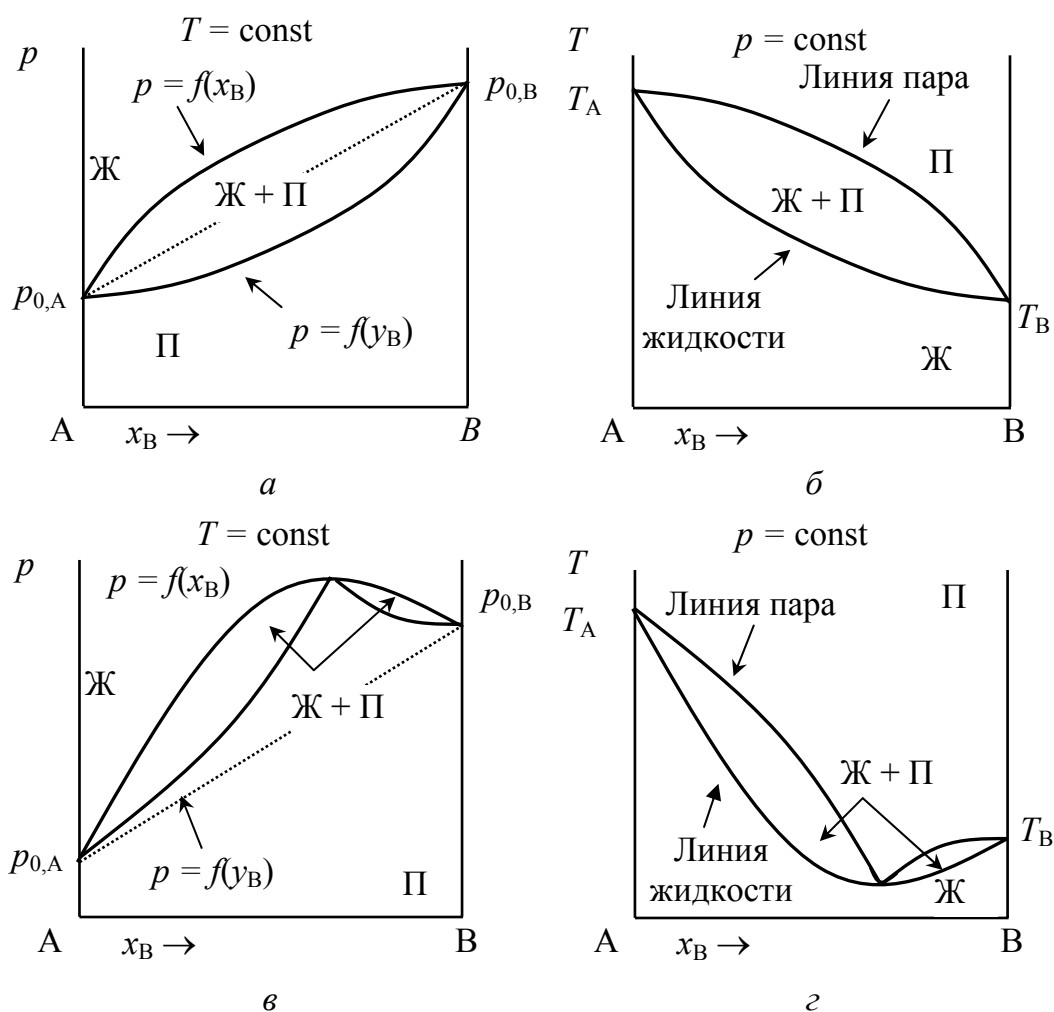


Рис. 3.8. Изотермические (а, в) и изобарические (б, з) диаграммы состояния «жидкость – пар» двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии с незначительными (а, б) и значительными (в, з) положительными отклонениями от идеальности (закона Рауля)

Точка экстремума на зависимостях $p = f(x_B)$ или $T = f(x_B)$ называется *azeотропной точкой* (*точкой aзеотропа*), а отвечающие ей температура и состав (при $p = \text{const}$) – *температурой* и *составом aзеотропа* (*azeотропным составом*) соответственно. Учитывая это, системы с сильными (значительными) отклонениями от идеальности называют также *azeотропными системами*, или системами с aзеотропной точкой (в общем случае – точками).

Как видно из рис. 3.8, область Ж, лежащая выше линии жидкости ($p = f(x_B)$) на изотермической ($T = \text{const}$) и ниже линии жидкости ($T = f(x_B)$) на изобарической ($p = \text{const}$) диаграмме состояния, соответствует случаю, когда устойчивой фазой является жидкость, т. е. это область существования *жидкой гомогенной системы* (Ж). При пониженном давлении (или повышенной температуре) устойчивой фазой является пар, поэтому область П, лежащая ниже линии пара ($p = f(y_B)$) на изотермической ($T = \text{const}$) и выше линии пара ($T = f(y_B)$) на изобарической ($p = \text{const}$) диаграмме состояния – это область существования *парообразной гомогенной системы* (П). Область на диаграмме, лежащая между линиями жидкости и пара (ограниченная этими линиями), является областью существования *гетерогенных систем*, состоящих из двух сосуществующих фаз – жидкого раствора и насыщенного пара (Ж + П).

Рассмотрим более детально изобарическую ($p = \text{const}$) диаграмму состояния двухкомпонентной системы типа «жидкость – пар» с незначительными положительными отклонениями от идеальности (рис. 3.9). Возьмем любую точку, лежащую в гетерогенной (двухфазной) области (Ж + П), например точку c . Эта точка является *фигуративной точкой системы*, поскольку ее положение на диаграмме определяет величину свойства системы (температуры T_c) и состав системы в целом, численно равный x_B^c . Важно отметить, что фигуративная точка гетерогенной системы *не выражает* состава фаз, находящихся в равновесии в системе при данных условиях.

Для определения состава равновесных фаз гетерогенной системы через фигуративную точку двухкомпонентной системы А – В необходимо провести отрезок hcj , параллельный оси составов, до пересечения его с граничными фазовыми линиями (линией жидкости и линией пара). Этот отрезок (hcj) называется *нодой* (или *конодой*). Точки пересечения ноды (коноды) с фазовыми (граничными)

линиями выражают состав фаз, находящихся в равновесии в системе при данных условиях, и называются *фазовыми точками*. Точка h лежит на линии пара и выражает состав паровой (газовой) фазы (y_B^h), а точка j – на линии жидкости и выражает состав жидкой фазы (x_B^j). Точки h и j характеризуют свойства (параметры состояния) пара и жидкости (температуру и состав) и называются также *точками пара и жидкости* соответственно.

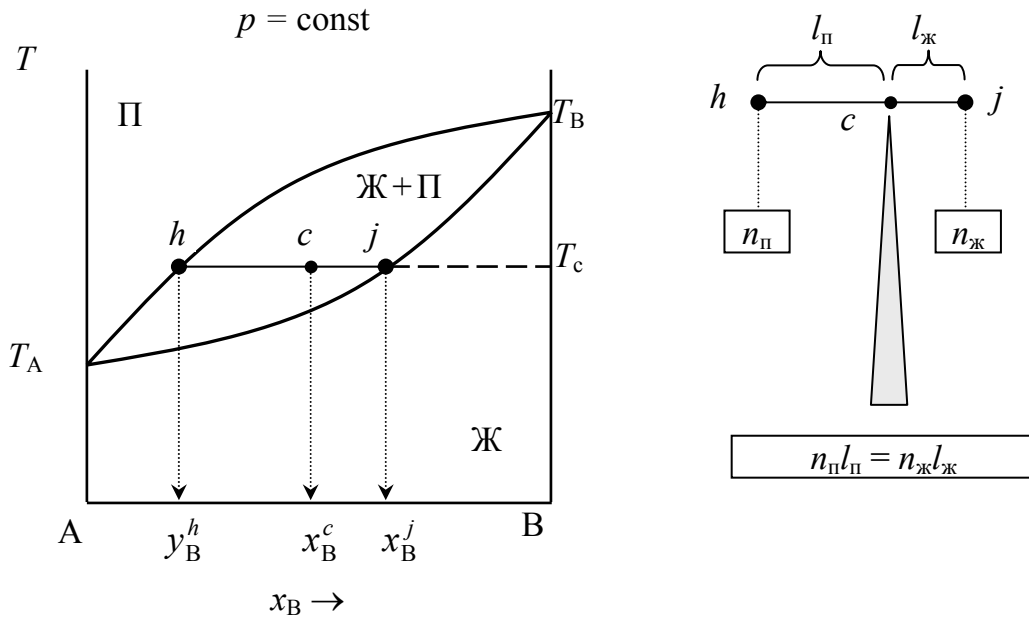


Рис. 3.9. Использование правила рычага

Стоит отметить, что любая точка, лежащая в областях существования гомогенных систем (Ж или П), является одновременно и фигуративной, и фазовой точкой системы, поскольку для гомогенных систем понятия система и фаза совпадают (гомогенная система состоит из одной фазы).

Учитывая вышесказанное, физический смысл линий жидкости и пара можно выразить иным образом: не через параметры системы в целом (T при $p = \text{const}$ или p при $T = \text{const}$), а через характеристики фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной системе. Действительно, линии жидкости ($T = f(x_B)$ при $p = \text{const}$ и $p = f(x_B)$ при $T = \text{const}$) и пара ($T = f(y_B)$ при $p = \text{const}$ и $p = f(y_B)$ при $T = \text{const}$) выражают зависимость составов находящихся в равновесии жидкости (x_A или x_B) и пара (y_A или y_B) от температуры системы (при $p = \text{const}$) или давления в системе (при $T = \text{const}$).

Для определения количеств (масс) фаз, сосуществующих (находящихся в равновесии) в гетерогенной системе, используют *правило рычага*: отношение количеств (масс) двух фаз, находящихся в равновесии, обратно пропорционально отношению расстояний от соответствующих фазовых точек до фигуративной точки системы.

Для гетерогенной системы, обозначенной на диаграмме состояния фигуративной точкой c (рис. 3.9), правило рычага можно записать следующим образом:

$$\frac{n_{\text{ж}}}{n_{\text{п}}} = \frac{l_{\text{п}}}{l_{\text{ж}}} = \frac{hc}{cj}, \text{ или } n_{\text{ж}}l_{\text{ж}} = n_{\text{п}}l_{\text{п}}. \quad (3.58)$$

Это уравнение аналогично «уравнению рычага» в механике, где нода (конода) hcj отождествляется с рычагом, имеющим точку опоры в фигуративной точке c (рис. 3.9). При этом массы фаз – это аналоги грузов на концах рычага, а отрезки hc и cj – плечи рычага: hc – плечо пара ($l_{\text{п}}$), а cj – плечо жидкости ($l_{\text{ж}}$). Для вычисления масс (количеств) каждой из фаз (жидкости и пара) необходимо учесть также уравнение материального баланса (т. е. количество вещества в системе в целом n_0):

$$n_0 = n_{\text{ж}} + n_{\text{п}}. \quad (3.59)$$

Количество вещества в системе задается условиями опыта, значения плеч рычага находят из диаграммы состояния, после чего путем совместного решения системы уравнений (3.58)–(3.59) определяют массы (количества) образующих (составляющих) систему фаз.

Если состав системы выражен в молярных долях (молярных процентах), то количества сосуществующих фаз удобно выражать в молях. Если же на диаграмме состояния состав выражен в массовых процентах, то количества образующих систему фаз изначально удобнее выражать в единицах массы (кг, г и т. д.).

Кроме того, зная координаты фазовых точек, т. е. содержание каждого из компонентов в каждой из фаз ($x_{\text{A}}^j, x_{\text{B}}^j, y_{\text{A}}^h, y_{\text{B}}^h$), а также зная массы (количества) жидкой и паровой фаз ($n_{\text{ж}}$ и $n_{\text{п}}$), можно определить и количество каждого из компонентов в каждой фазе ($n_{\text{A,ж}}, n_{\text{B,ж}}, n_{\text{A,п}}, n_{\text{B,п}}$), т. е. дать полное количественное описание гетерогенной системы (3.60):

$$\left. \begin{aligned} n_{A,ж} &= x_A^j n_{ж}, \\ n_{B,ж} &= x_B^j n_{ж}, \\ n_{A,п} &= y_A^h n_{п}, \\ n_{B,п} &= y_B^h n_{п}. \end{aligned} \right\} \quad (3.60)$$

С помощью диаграмм состояния можно получить важную информацию о реальных процессах, протекающих в системе при изменении давления (при $T = \text{const}$) или температуры (при $p = \text{const}$).

Рассмотрим детально превращения, протекающие при изобарическом нагреве жидкости (двухкомпонентного раствора). Обозначим исходное состояние системы фигуративной точкой a (рис. 3.10). Исходная система имеет состав x_B^a (здесь и далее для краткости состав системы (и составляющих ее фаз) будем выражать, указывая содержание в системе одного (любого) компонента, поскольку $x_A^a = 1 - x_B^a$) и находится при температуре T_a . Поскольку точка a лежит в гомогенной области (области жидкости), то фигуративная точка системы a является одновременно и фазовой точкой жидкости.

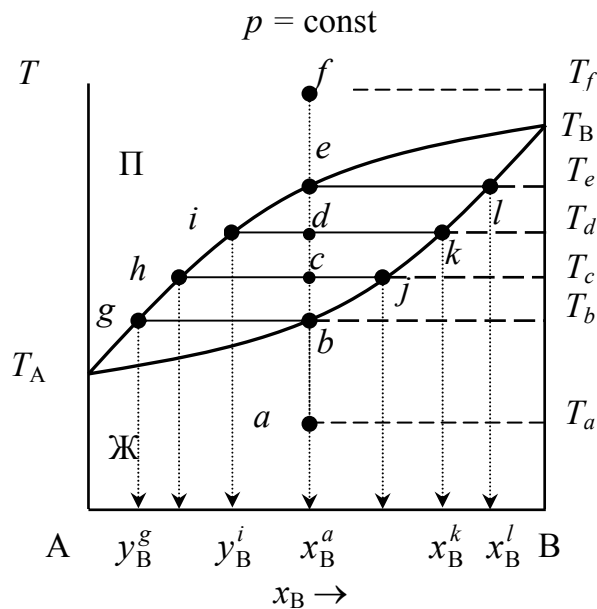


Рис. 3.10. Изобарическая диаграмма состояния двухкомпонентной системы «жидкость – пар» с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге

Изобарическому нагреванию системы соответствует, очевидно, перемещение фигуративной точки вверх по пунктирной линии af (рис. 3.10). В области температур $T < T_b$ система остается гомогенной (однофазной). При $T = T_b$ фигуративная точка системы коснется нижней кривой (линии жидкости), система при этом станет гетерогенной: в ней появится вторая фаза – пар. Поскольку фазовая точка жидкости в данном случае совпадает с фигуративной точкой системы b , состав жидкости совпадает с составом системы и равен x_B^b . Для определения состава паровой фазы проведем ноду bg до пересечения ее с линией пара. Фазовой точкой пара при $T = T_b$ является точка g , пар имеет состав y_B^g . Правило рычага для данной системы записывается в виде: $m_{ж}bb = m_{п}gb$ (поскольку плечо жидкости $bb \approx 0$), поэтому $m_{п} \approx 0$. Отсюда следует, что $m_{п} \ll m_{ж}$, т. е. при температуре T_b паровая фаза над раствором только начинает зарождаться (количество образующегося при $T = T_b$ пара состава y_B^g бесконечно мало). Температуру T_b называют *температурой начала кипения жидкости* (раствора) или *температурой появления первого пузырька пара* над раствором. При дальнейшем повышении температуры до $T = T_c$ фигуративная точка гетерогенной системы переместится в c , а далее в d . Состав жидкой фазы будет изменяться при этом по кривой bjk , а паровой фазы – по кривой ghi (рис. 3.10). Так, при температуре $T = T_d$ жидкость будет иметь состав x_B^k , а пар – y_B^i .

Обратим внимание на три закономерности: во-первых, пар над раствором обогащен по сравнению с раствором более летучим компонентом А ($T_A < T_B$, $y_A^i > x_A^k$); во-вторых, по мере увеличения температуры пар и жидкость постепенно обогащаются менее летучим компонентом В ($T_d > T_b$, $y_B^i > y_B^g$, $x_B^j > x_B^b$); в-третьих, как видно из рис. 3.10, по мере увеличения температуры плечо жидкости увеличивается, а плечо пара уменьшается ($T_d > T_c$, $dk > cj$, $id < hc$), т. е. при повышении температуры количество жидкости, составляющей равновесную гетерогенную систему, уменьшается, а количество пара увеличивается.

Наконец, при $T = T_e$ фигуративной точкой гетерогенной системы является точка e . Фазовой точкой пара является также точка e (состав пара – $y_B^e = x_B^a$), фазовой точкой жидкости – точка l (состав жидкости – x_B^l). Нодой является отрезок el . Плечо рычага для жидкой фазы – el , плечо паровой фазы приблизительно равно нулю,

поскольку в данном случае фазовая точка пара совпадает с фигуративной точкой гетерогенной системы e и количество жидкости в системе $m_{\text{ж}} \approx 0$. Отсюда следует, что $m_{\text{п}} \gg m_{\text{ж}}$, т. е. при температуре T_e жидкость практически полностью перешла в пар. Температуру T_e называют *температурой окончания кипения жидкости* (раствора) или *температурой исчезновения последней капли жидкости*. Чтобы убрать последние следы жидкости, температуру необходимо повысить на бесконечно малую величину, и тогда система полностью перейдет в пар – станет гомогенной. При дальнейшем повышении температуры, например до $T = T_f$ и выше, система будет оставаться гомогенной (однофазной) и парообразной.

Итак, при изобарическом нагревании жидкой смеси состава $x_{\text{В}}^a$ от температуры T_a до T_f фигуративная точка системы перемещается по линии $abcdef$, фазовая точка раствора (жидкости) перемещается при этом по линии $abjkl$ (изменение состава раствора), а фазовая точка пара – по линии $ghief$ (изменение состава пара). В это время происходят следующие фазовые превращения: раствор (жидкость) \rightarrow раствор + насыщенный пар \rightarrow пар.

При помощи диаграммы состояния можно решить еще одну важную проблему, связанную с *гомогенизацией гетерогенной системы*. Пусть существует гетерогенная система, характеризующаяся фигуративной точкой c (рис. 3.10). Согласно диаграмме состояния (рис. 3.10), система имеет состав $x_{\text{В}}^c$, находится при температуре T_c и состоит из двух фаз (Ж + П), составы которых – $x_{\text{В}}^j$ (Ж) и $y_{\text{В}}^h$ (П). Пусть вся система состоит из n моль вещества (из которых $n_{\text{В}} = n x_{\text{В}}^c$, $n_{\text{А}} = n(1 - x_{\text{В}}^c)$). Какими способами эту систему можно гомогенизировать, переведя полностью, например, в пар?

Указанную проблему можно решить тремя способами:

1) повысить температуру (при $p = \text{const}$): согласно диаграмме состояния (рис. 3.10), чтобы систему из точки c полностью перевести в пар, ее необходимо нагреть до $T = T_e$ (точнее, до температуры, на бесконечно малую величину превышающую T_e);

2) понизить давление (при $T = \text{const}$): чтобы узнать, до какого именно предела необходимо понизить давление при $T = T_c$ для полного перехода системы из точки c в пар, необходимо воспользоваться изотермической диаграммой состояния;

3) изменить состав системы (при $p, T = \text{const}$), добавив к ней тот или другой компонент: согласно диаграмме состояния (рис. 3.10),

чтобы систему из точки c при $T = T_c$ полностью перевести в пар, к ней необходимо добавлять компонент А, причем в таком количестве, чтобы фигуративная точка системы переместилась в точку h (точнее, в точку, отстоящую на бесконечно малую величину левее точки h). Обозначим искомое количество вещества А через x . Согласно (3.38):

$$x_B^c = \frac{n_B}{n};$$

$$x_B^h = \frac{n_B}{n + x},$$

откуда

$$x = \frac{x_B^c - x_B^h}{x_B^h} n. \quad (3.61)$$

Аналогичным образом могут быть разобраны способы перевода системы из точки c полностью в жидкость.

В завершение следует рассмотреть применение правила фаз Гиббса к данной диаграмме (рис. 3.10). Поскольку система рассматривается при постоянстве одного из параметров ($p = \text{const}$), то правило фаз Гиббса в данном случае будет иметь вид

$$f = k - \Phi + 1. \quad (3.62)$$

Применим выражение (3.62) для расчета вариантности различных систем на диаграмме, приведенной на рис. 3.10.

В точке a система является гомогенной ($\Phi = 1$) и двухкомпонентной ($k = 2$), поэтому в данном случае $f_a = 2 - 1 + 1 = 2$, т. е. рассматриваемая система *бивариантна* (*дивариантна*). Это означает, что для полного описания такой системы необходимо указать два параметра: температуру и содержание любого из компонентов (А или В) в растворе. Этот же результат можно интерпретировать иначе: фигуративная точка a соответствует таким системам, у которых произвольно в некоторых пределах (в пределах нижней области (Ж) на диаграмме) можно изменять температуру и концентрацию раствора, не вызывая возникновения какой-либо новой фазы.

Аналогичным будет анализ любой фигуративной точки из области жидкости (Ж) или пара (П), в которых система однофазна.

Рассмотрим фигуративную точку d . В этом случае система гетерогенна и состоит из двух фаз: жидкости и пара ($\Phi = 2$), поэтому в данном случае $f_d = 2 - 2 + 1 = 1$, т. е. рассматриваемая система *моновариантна*. Это означает, что для ее описания достаточно задать лишь один из трех параметров, характеризующих систему, чтобы по диаграмме определить значения двух других. Например, указав температуру T_d , мы однозначно определяем составы сосуществующих в системе при данной температуре фаз: жидкости и пара, которым на диаграмме отвечают фазовые точки i (точка пара) и k (точка жидкости). В данном случае в качестве независимого параметра выступает температура T , а составы фаз рассматриваются как зависимые параметры: $y_B = f(T)$, $x_B = f(T)$. Поскольку $f_d = 1$, то произвольно можно изменять только один из характеризующих систему параметров, сохраняя при этом число и природу образующих систему фаз. Так, например, при понижении температуры от T_d до T_c фигуративная точка системы переместится от d к c , при этом система останется двухфазной (Ж + П), изменятся лишь составы фаз в соответствии с кривыми ih и kj . Состав раствора при температуре T_c будет выражаться фазовой точкой j , а пара – h .

Точно таким же будет рассмотрение применения правила фаз Гиббса для любой другой точки из гетерогенной области (Ж + П), а также для точек, лежащих на линии жидкости или линии пара, поскольку эти линии входят в гетерогенную область.

В заключение рассмотрим фигуративную точку, отвечающую температуре кипения чистого компонента, например T_A . В этом случае $k = 1$ (один компонент), а $\Phi = 2$ (жидкий компонент А и его насыщенный пар). При этом $f = 1 - 2 + 1 = 0$. Система *нонвариантна*, что означает: температура кипения чистой жидкости при заданном давлении является постоянной величиной, зависящей только от природы вещества, которая не может быть изменена.

Рассматривая двухкомпонентную систему, диаграмма состояния которой изображена на рис. 3.10, мы указывали, что для таких систем насыщенный пар над раствором обогащен по сравнению с раствором более летучим компонентом А ($T_A < T_B$, $p_{0,A} > p_{0,B}$, $y_A^i > x_A^k$) и что повышение температуры приводит к увеличению содержания в паре и растворе менее летучего компонента В ($T_B > T_A$, $p_{0,B} < p_{0,A}$). Кроме того, в гетерогенной области для таких двухкомпонентных

систем всегда выполняется неравенство $x_A \neq y_A$ (различие в составах жидкости и пара, находящихся в равновесии в гетерогенных системах). Данное свойство описанных систем ($x_A \neq y_A$) положено в основу *перегонки* – метода разделения жидких смесей путем испарения части жидкости (раствора) с последующей конденсацией полученного пара.

Указанные выше закономерности не выполняются для систем с сильными (значительными) отклонениями от идеальности (закона Рауля). В качестве примера рассмотрим изотермическую ($T = \text{const}$) и изобарическую ($p = \text{const}$) диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар» с сильными положительными отклонениями от идеальности (рис. 3.11). В этом случае более летучим является компонент В ($T_B < T_A, p_{0,B} > p_{0,A}$).

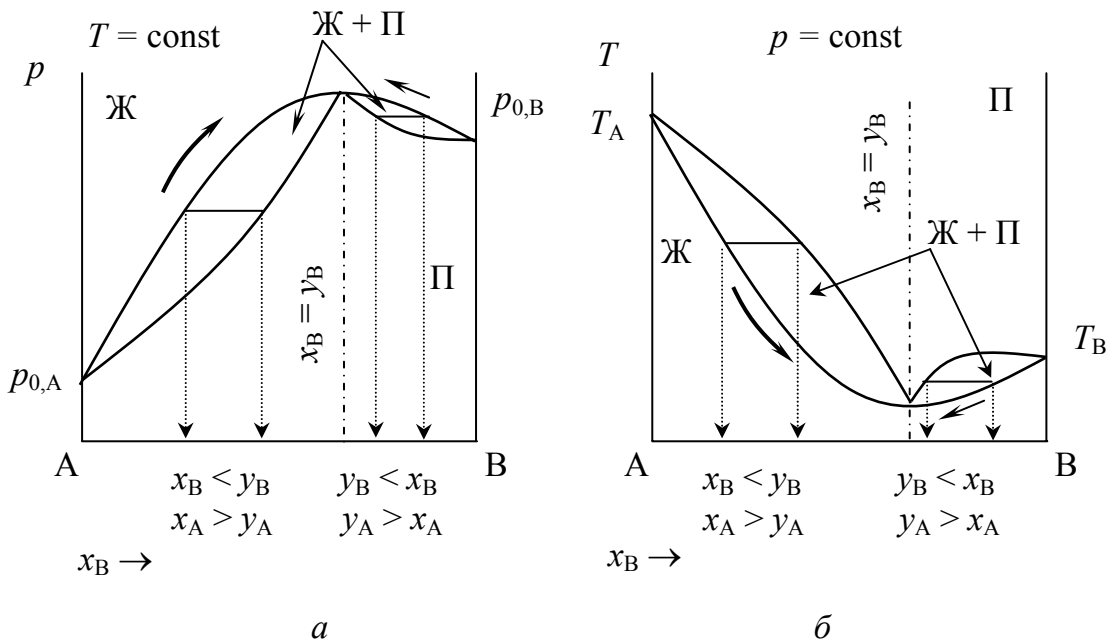


Рис. 3.11. Иллюстрация законов Коновалова на изотермической (а) и изобарической (б) диаграммах состояния «жидкость – пар» двухкомпонентной системы с положительными отклонениями от идеальности (закона Рауля)

Как видно, в области, богатой менее летучим компонентом А (левая часть диаграмм), отмеченные выше закономерности выполняются: $x_B \neq y_B$ и $y_B > x_B$ ($x_A > y_A$). Для составов в правой части диаграмм (составы, богатые более летучим компонентом В)

$x_B \neq y_B$, соотношение составов, находящихся в равновесии в гетерогенной области жидкости и пара, обратное: $x_B > y_B$ ($y_A > x_A$), в этом случае, оказывается, насыщенный пар над раствором обогащен не более, а менее летучим компонентом. В экстремальных точках (максимум на зависимости $p = f(x_B)$ при $T = \text{const}$ и минимум на зависимости $T = f(x_B)$ при $p = \text{const}$), как видно из рис. 3.11, составы находящихся в равновесии жидкости и насыщенного пара совпадают.

В общем случае взаимосвязь между составами насыщенного пара и жидкости (раствора), находящихся в равновесии в гетерогенной системе, выражается при помощи *законов Коновалова*.

1-й закон Коновалова: насыщенный пар над раствором обогащен по сравнению с раствором тем компонентом, увеличение содержания которого в растворе (добавление которого к раствору) приводит к повышению общего давления насыщенного пара над раствором (при постоянной температуре) и уменьшению температуры кипения раствора (при постоянном давлении).

На примере диаграмм, приведенных на рис. 3.11, легко убедиться в общем характере 1-го закона Коновалова. Действительно, для составов в левой части диаграммы в гетерогенной области пар над раствором обогащен по сравнению с раствором компонентом В ($y_B > x_B$), увеличение содержания которого в растворе приводит к повышению общего давления насыщенного пара над раствором (рис. 3.11, а) и понижению температуры кипения раствора (рис. 3.11, б) (показано стрелками). Для составов же в правой части диаграммы в гетерогенной области насыщенный пар над раствором обогащен компонентом А ($y_A > x_A$), добавление которого к раствору приводит к понижению температуры кипения раствора (при $p = \text{const}$) или увеличению общего давления насыщенного пара над раствором (при $T = \text{const}$).

Для азеотропных точек на диаграмме состояния справедлив *2-й закон Коновалова*: в точках экстремума (максимума или минимума) общего давления насыщенного пара над раствором (при $T = \text{const}$) или температуры кипения раствора (при $p = \text{const}$) составы находящихся в равновесии жидкой и парообразной фаз совпадают.

Математическое выражение 2-го закона Коновалова имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} x_B &= y_B, \\ x_A &= y_A. \end{aligned} \right\} \quad (3.63)$$

Поскольку 2-й закон Коновалова, по сути, является уравнением связи, наложенным на систему в азеотропной точке, число независимых компонентов в этом случае отличается от числа составляющих систему веществ (компонентов). В данном случае число компонентов равно двум ($s = 2$, вещества А и В), число уравнений связи равно единице ($r = 1$), откуда $k = s - r = 2 - 1 = 1$, и правило фаз Гиббса имеет вид $f = k - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$, т. е. в азеотропной точке система *нонвариантна*. Таким образом, в азеотропной точке нельзя изменить ни один из параметров без изменения числа фаз в системе. Иначе говоря, в азеотропной точке система ведет себя как однокомпонентная, т. е. как чистое вещество, кипящее без разложения.

Поскольку в азеотропной точке составы находящихся в равновесии насыщенного пара и жидкости одинаковы, такие смеси (называемые азеотропными) нельзя разделить при помощи перегонки (простой или фракционной).

3.8. Физико-химические основы перегонки растворов. Простая перегонка. Фракционная перегонка

Различие в составах газообразной и жидкой фаз, находящихся в равновесии в двухкомпонентных (в общем случае, в многокомпонентных) системах ($x_i \neq y_i$), широко используется в лабораторной и промышленной практике для разделения жидких растворов на жидкие компоненты и для очистки загрязненных веществ методом перегонки. Различают *простую* и *фракционную перегонку*.

Простая перегонка заключается в непрерывном нагревании жидкого раствора с отводом образующегося пара и его конденсации. Жидкость, полученную путем конденсации образовавшегося в ходе перегонки пара, называют *конденсат*, а часть исходной жидкости, не перешедшую в пар – *кубовый остаток*. Таким образом, исходную жидкую смесь можно разделить на две жидкости, одна из которых будет обогащена компонентом А, а другая – компонентом В по сравнению с исходной жидкостью. Простая перегонка более или менее эффективна при большом различии в температурах кипения образующих систему компонентов А и В

($T_A \gg T_B$ или $T_A \ll T_B$), при очистке жидкости от небольшого количества примесей и тогда, когда не требуется высокой чистоты образующихся продуктов. Значительно более эффективным методом разделения веществ является *фракционная перегонка*, которая заключается в многократном повторении процессов испарения и конденсации.

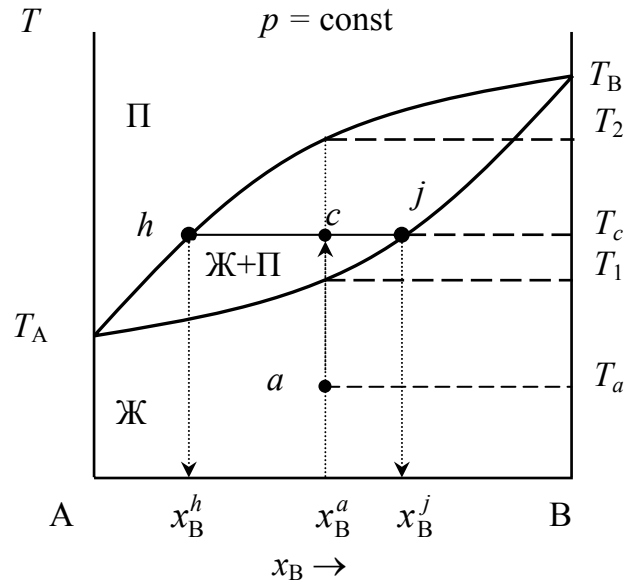
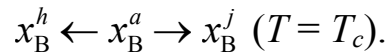


Рис. 3.12. Простая перегонка двухкомпонентной системы «жидкость – пар» при фиксированной температуре (закрытый сосуд)

Рассмотрим на конкретном примере, как осуществляется простая перегонка двухкомпонентной системы. Пусть у нас имеется жидкость состава x_B^a при температуре T_a (рис. 3.12). Для того чтобы испарить *часть* жидкости, мы должны нагреть систему до температуры T , которая является промежуточной между температурами начала и окончания кипения этой жидкости ($T_1 < T < T_2$). Пусть, например, мы нагреем систему до температуры T_c ($T_1 < T_c < T_2$), при этом фигуративная точка, характеризующая состояние системы, переместится из точки a в точку c . Проведя через точку c ноду $hcsj$, мы определим составы насыщенного пара и жидкости, находящихся в равновесии в гетерогенной системе при температуре T_c , – соответственно x_B^j и y_B^h . Охладив и сконденсировав пар состава y_B^h , мы получим *конденсат* состава x_B^h . Оставшаяся жидкость состава x_B^j представляет собой *кубовый остаток*.

Таким образом, проделав ряд операций, а именно: 1) нагрев жидкости состава x_B^a до температуры T_c (при которой часть жидкости переходит в пар), 2) отделение от системы при температуре T_c насыщенного пара состава y_B^h , 3) конденсация этого пара с образованием жидкости состава x_B^h , мы осуществили простую перегонку жидкости (при фиксированной температуре) по схеме



Если в исходной системе содержалось всего n моль вещества (А и В), то, используя правило рычага, мы легко определим, сколько вещества (А и В) будет содержаться в конденсате (n_k) и кубовом остатке (n_o):

$$n_k = \frac{cj}{hj} n; \quad n_o = \frac{hc}{hj} n. \quad (3.64)$$

Как видно из диаграммы состояния, перегонку жидкости состава x_B^a можно производить при любой температуре T , находящейся в интервале между температурами начала и окончания кипения этой жидкости ($T_1 < T < T_2$) (рис. 3.12). При этом чем ближе температура перегонки (T) к температуре начала кипения жидкости (T_1), тем сильнее конденсат будет отличаться по составу от исходной жидкости, и наоборот, чем ближе температура перегонки (T) к температуре окончания кипения жидкости (T_2), тем сильнее будет отличаться по составу кубовый остаток от исходной жидкости. С другой стороны, в соответствии с правилом рычага, при $T \approx T_1$ количество конденсата, а при $T \approx T_2$ количество кубового остатка будет исчезающе мало. Иными словами, при $T \approx T_2$ почти вся исходная жидкость перейдет в конденсат, состав которого будет мало отличаться от x_B^a , а при $T \approx T_1$ почти вся жидкость останется в виде кубового остатка, состав которого также будет близок к x_B^a , т. е. о практическом значении такой перегонки не может быть и речи.

Таким образом, при выборе температуры простой перегонки нужно находить разумный компромисс между различиями в составах конденсата, кубового остатка и исходной жидкости и соотношением количеств конденсата и кубового остатка, образующихся в результате простой перегонки.

Как упоминалось в начале подраздела, простая перегонка заключается в *непрерывном* нагревании жидкого раствора с *непрерывным* отбором (и последующей конденсацией) образующегося пара. В разобранный выше примере отбор пара производился только при достижении системой определенной температуры T_c ($T_1 < T_c < T_2$) (рис. 3.12), на практике же отбор пара и перевод его в конденсат проводится *во всем интервале температур*, в котором осуществляется простая перегонка.

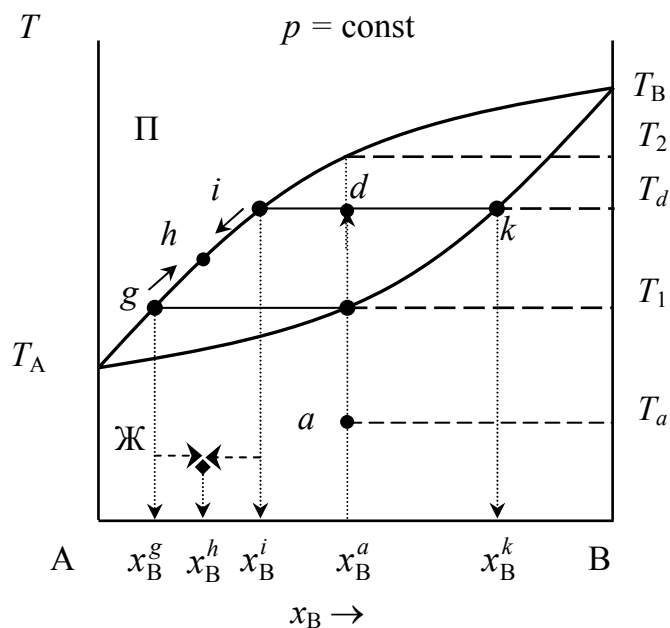


Рис. 3.13. Простая перегонка двухкомпонентной системы «жидкость – пар» в интервале температур (открытый сосуд)

Рассмотрим, как осуществляется простая перегонка двухкомпонентной системы на практике. Пусть имеется жидкость состава x_B^a при температуре T_a (рис. 3.13). Для простой перегонки мы нагреем эту жидкость до температуры T_d ($T_1 < T_d < T_2$), при этом фигуративная точка, характеризующая состояние системы, переместится из точки a в точку d . Первый пузырек пара в этой системе образуется при температуре T_1 (температуре начала кипения), и этот пузырек пара будет иметь состав y_B^g ; соответственно, первая капля конденсата будет иметь состав x_B^g . По мере дальнейшего повышения температуры фазовая точка пара, находящегося в равновесии с жидкостью, будет перемещаться по линии ghi , а его

состав будет изменяться от y_B^g до y_B^i ; соответственно, состав капель конденсата изменится от x_B^g до x_B^i (в интервале температур T_1-T_d), а средний состав конденсата будет промежуточным между x_B^g и x_B^i . Оставшийся после отделения конденсата от исходной жидкости кубовый остаток будет иметь состав x_B^k .

Таким образом, мы осуществили на практике простую перегонку жидкости (в интервале температур) по схеме

$$x_B^h \leftarrow x_B^a \rightarrow x_B^k \quad (T = T_1 - T_d).$$

Более эффективным, чем простая перегонка, способом разделения жидких растворов является фракционная перегонка, заключающаяся в многократном повторении процессов испарения части жидкости с последующей конденсацией пара. В качестве примера рассмотрим фракционную перегонку, осуществляемую в три стадии (простейший пример фракционной перегонки). Пусть исходная жидкость имеет состав x_B^a и температуру T_a (рис. 3.14). На первой стадии нагреем эту жидкость до температуры T_b , при этом фигуративная точка, характеризующая состояние системы, переместится из точки a в точку b . В соответствии с рассмотренным выше примером средний состав конденсата будет x_B^c . Кубовый остаток после первой стадии перегонки имеет состав x_B^d . На второй стадии перегонки конденсат, образовавшийся на первой стадии, нагреем до температуры T_e^* , при этом фигуративная точка, характеризующая состояние системы, переместится в точку e . Средний состав конденсата, образовавшегося на второй стадии перегонки, будет x_B^g . Кубовый остаток после второй стадии перегонки имеет состав x_B^f , который очень близок к составу исходной жидкости x_B^a . На третьей стадии перегонки кубовый остаток состава x_B^d , оставшийся после первой стадии перегонки, нагревают до температуры T_h , при этом фигуративная точка системы переместится в точку h . Средний состав конденсата, образовавшегося на третьей стадии перегонки, будет равен x_B^i , что очень близко к составу исходной жидкости x_B^a . Кубовый остаток после третьей стадии перегонки имеет состав x_B^j .

* Температуры, при которых осуществляется перегонка на второй и третьей стадиях, специально выбираются таким образом, чтобы одна из жидкостей (конденсат или кубовой остаток), получаемая в ходе этих стадий, была максимально близка по составу к исходной жидкости.

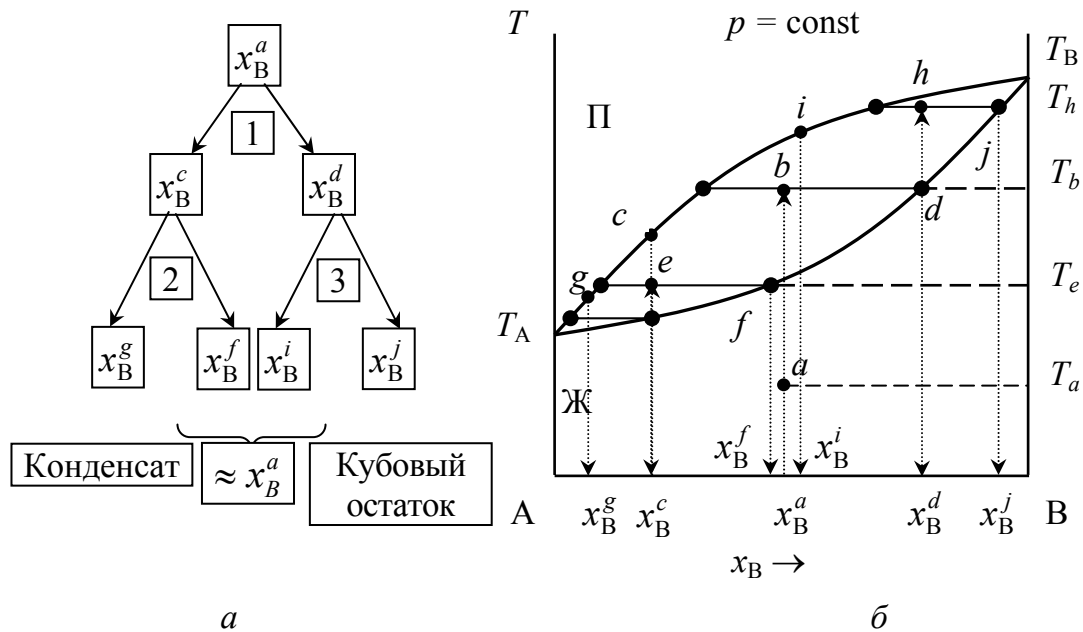


Рис. 3.14. Фракционная (трехстадийная) перегонка двухкомпонентной системы «жидкость – пар»:

a – схема процесса;

б – представление процесса на изобарической диаграмме состояния «жидкость – пар»

Таким образом, в результате фракционной перегонки, осуществляемой в три стадии, из исходной жидкости состава x_B^a мы получили две жидкости, которые сильно отличаются по составу от исходной (x_B^g и x_B^j) и близки по составу к чистым компонента А и В (рис. 3.14). Кубовый остаток состава x_B^f после второй стадии перегонки и конденсат состава x_B^i , полученный на третьей стадии перегонки, возвращаются на первую стадию перегонки и перегоняются вместе с исходной жидкостью состава x_B^a .

Перегонка систем с сильными отклонениями от идеальности (с азеотропной точкой) осуществляется таким же образом, но с небольшими отличиями. Рассмотрим, например, изобарическую диаграмму состояния «жидкость – пар» с минимумом температуры кипения (с нижней азеотропной точкой, с сильными отрицательными отклонениями от идеальности (закона Рауля)) (рис. 3.15).

Обозначим азеотропную точку буквой *c*. В этой точке, в соответствии со вторым законом Коновалова, $x_B^c = y_B^c$. Если исходная жидкость имеет состав x_B^a (точка *a*, рис. 3.15) такой, что $x_B^a < x_B^c$, то из нее путем перегонки (простой или фракционной) нельзя получить

жидкость, в которой содержание компонента В будет больше, чем в жидкости азеотропного состава (x_B^c). И наоборот, если исходная жидкость имеет состав x_B^b (точка b , рис. 3.15) такой, что $x_B^b > x_B^c$, то из нее путем перегонки (простой или фракционной) нельзя получить жидкость, в которой содержание компонента В будет меньше, чем в жидкости азеотропного состава (x_B^c).

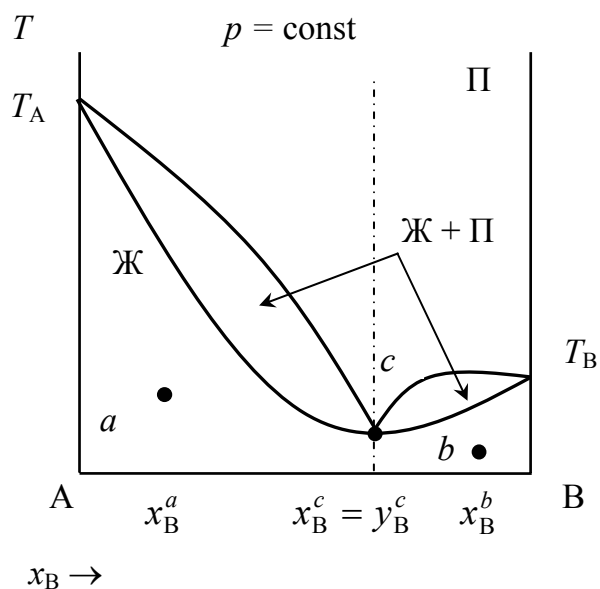


Рис. 3.15. Перегонка двухкомпонентной системы «жидкость – пар» с сильными отклонениями от идеальности (с азеотропной точкой)

На производстве фракционную перегонку осуществляют автоматически и непрерывно и называют *ректификацией*, а аппараты, в которых осуществляется ректификация, – *ректификационными колоннами*, они бывают периодического или непрерывного действия. Ректификационные колонны могут быть тарельчатого или насадочного типа.

Рассмотрим схему и принцип действия *тарельчатой ректификационной колонны* (рис. 3.16). В ректификационной колонне жидкость, подлежащую разделению, доводят до кипения в перегонном кубе (T_K). Образующийся при кипении пар, обогащенный более легколетучим компонентом (в соответствии с первым законом Коновалова), поднимается на первую тарелку, проходя под колпачком. Поскольку температура на первой тарелке (T_1) меньше, чем

температура в перегонном кубе ($T_1 < T_k$), то часть пара конденсируется на ней с выделением теплоты конденсации ($\Delta H_{\text{конд}} < 0$). Эта теплота нагревает стекающую по переливным трубкам со второй тарелки, расположенной выше, и накопившуюся на первой тарелке жидкость, часть которой вновь испаряется и поступает на следующую (вторую) тарелку через колпачок. При этом восходящий поток пара, теряя в результате контакта с жидкостью высококипящий (труднолетучий) компонент и приобретая легкокипящий (легколетучий) компонент, обогащается этим легколетучим компонентом. Жидкость же, стекающая вниз по переливным трубкам, по мере накопления ее на тарелках постепенно обогащается высококипящим (труднолетучим) компонентом. Так, от тарелки к тарелке, происходит постепенное обогащение пара легколетучим, а жидкости – труднолетучим компонентом. Пар, образующийся на последней тарелке, поступает в холодильник (конденсатор), где образует конденсат (дистиллят). Конденсат частично стекает обратно в колонну (в виде флегмы) на последнюю тарелку (для обеспечения нормального режима ее работы), а частично отбирается. При использовании ректификационной колонны с достаточным числом тарелок и правильном режиме работы выходящий из колонны в холодильник пар представляет собой практически чистый легколетучий компонент, а оставшаяся кубовая жидкость (кубовый остаток) – практически чистый менее летучий компонент. При необходимости получения смеси определенного состава пар (или жидкость) отбирается на определенной высоте колонны (с определенной тарелки).

Тарельчатые ректификационные колонны различают по числу и конструкции тарелок, способу подачи и отбора жидкости и т. д.

Насадочные ректификационные колонны заполняют различного рода насадками (металлическими или керамическими кольцами, спиралями и др.), которые обеспечивают большую по величине и постоянно освежающуюся поверхность соприкосновения стекающей вниз жидкости с поднимающимися вверх парами. В насадочных колоннах составы жидкости и пара изменяются непрерывно по высоте колонны.

Критерием способности колонны к разделению жидкого раствора служит так называемая *эффективность колонны*, определяемая *числом теоретических тарелок* (ступеней на диаграмме

состояния), необходимых для получения из жидкости состава x_i дистиллята (конденсата) состава y_i .

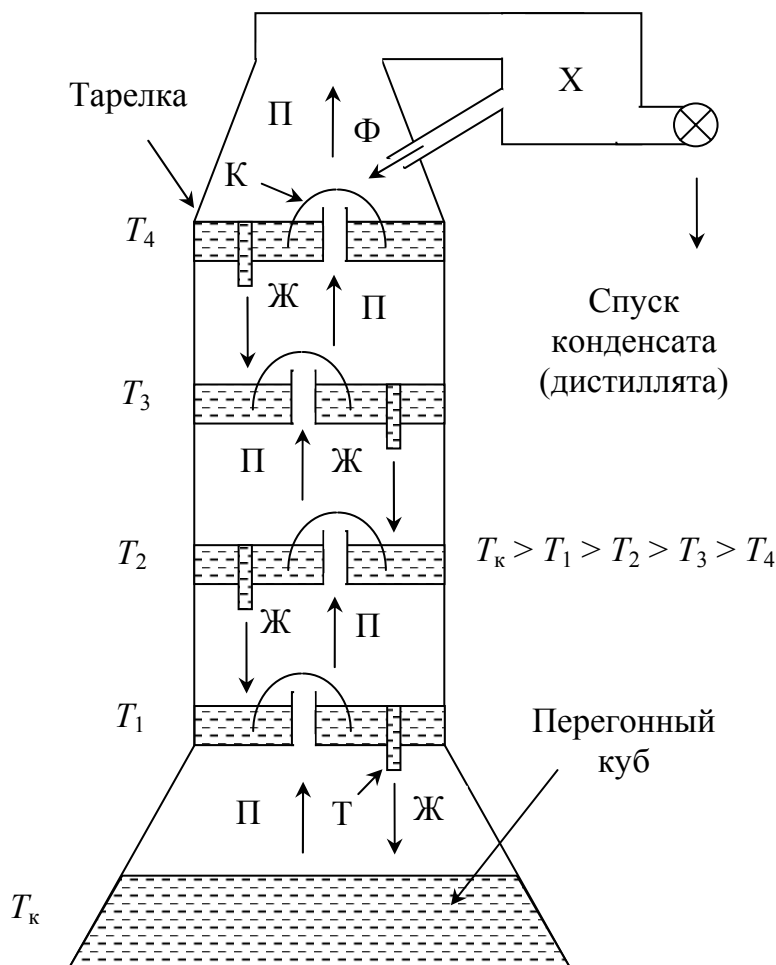


Рис. 3.16. Схема тарельчатой ректификационной колонны с четырьмя тарелками:
 П – пар; Ж – жидкость;
 Ф – флегма; Т – переливная трубка;
 К – колпачок; Х – холодильник (конденсатор)

Ректификацию широко применяют как в промышленности, так и в лабораторной практике. Она позволяет получать в чистом или, по крайней мере, в обогащенном состоянии составные части исходного раствора. Например, нефть или каменноугольная смола представляют собой смесь большого числа различных ценных химических соединений, причем многие выделенные в чистом виде компоненты этих смесей являются значительно более ценными продуктами, чем сами нефть или каменноугольная смола.

3.9. Физико-химические основы экстракции. Закон распределения Нернста – Шилова

Известно, что смесь двух жидкостей, нерастворимых или ограниченно растворимых друг в друге, разделяется на два слоя, которые представляют собой в первом случае чистые вещества, а во втором – насыщенные растворы веществ друг в друге, имеющие различный состав. Если в такую систему добавить третье вещество (третий компонент), растворимое в обеих жидкостях, то после достижения равновесия этот третий компонент распределится между двумя слоями, образуя растворы различной концентрации (рис. 3.17). Условию химического равновесия в такой системе при $p, T = \text{const}$ отвечает равенство химических потенциалов растворенного вещества в обоих растворах (жидких фазах):

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}, \quad (3.65)$$

где верхний символ обозначает фазу, а нижний – растворенное вещество.

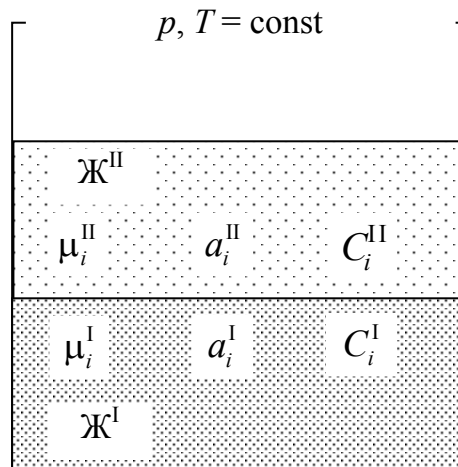


Рис. 3.17. Экстракционное равновесие между двумя жидкими растворами

Химический потенциал компонента раствора (μ_i) связан с активностью этого компонента в растворе соотношением

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (3.66)$$

где μ_i° – стандартный химический потенциал i -го компонента раствора; a_i – активность i -го компонента в растворе.

Подставляя выражение (3.66) в равенство (3.65), получим уравнение

$$\mu_i^{\circ(I)} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{\circ(II)} + RT \ln a_i^{II} \quad (3.67)$$

и преобразуем его в следующее соотношение:

$$K_i^* = \frac{a_i^{II}}{a_i^I} = \exp\left(-\frac{\mu_i^{\circ(II)} - \mu_i^{\circ(I)}}{RT}\right) = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}}, \quad (3.68)$$

где K_i^* – термодинамическая константа распределения i -го компонента между фазами I и II.

Соотношение (3.68) выражает закон распределения Нернста – Шилова. Учитывая, что

$$a_i = C_i \gamma_i, \quad (3.69)$$

где γ_i – коэффициент активности i -го компонента*, запишем уравнение (3.68) в виде

$$K_i^* = \frac{a_i^{II}}{a_i^I} = \frac{C_i^{II} \gamma_i^{II}}{C_i^I \gamma_i^I} = K_i \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I}, \quad (3.70)$$

где $K_i = \frac{C_i^{II}}{C_i^I}$ – коэффициент распределения i -го компонента между фазами (II) и (I); C_i^{II} и C_i^I – равновесные концентрации распределяющегося i -го компонента в фазах (II) и (I); γ_i^{II} и γ_i^I – коэффициенты активности i -го компонента в фазах (II) и (I).

Если фазы (I) и (II) представляют собой предельно разбавленные растворы, то $\gamma_i \rightarrow 1$ и $a_i \rightarrow C_i$. Отсюда получаем, что отношение равновесных концентраций вещества, растворенного в двух фазах, есть величина постоянная:

$$K_i^* \approx K_i = \frac{C_i^{II}}{C_i^I} (K_i \rightarrow K_i^*). \quad (3.71)$$

В таких растворах коэффициенты распределения практически не зависят от концентрации, а значения K_i и K_i^* почти совпадают

* Подробнее об активности и коэффициенте активности см. подраздел 5.2, с. 180–183.

и зависят только от температуры, природы растворенного i -го вещества и природы несмешивающихся жидкостей.

Если в двухфазную равновесную систему ввести несколько веществ, то каждое из них распределяется в соответствии со своим коэффициентом распределения при данной температуре. Следует отметить, что закон распределения Нернста – Шилова в форме уравнения (3.71) применим только в случае предельно разбавленных растворов и тогда, когда распределяющееся вещество не вызывает заметного изменения взаимной растворимости жидких фаз.

Если вещество, распределившееся между двумя жидкими фазами, диссоциирует или образует ассоциаты молекул в одной или обеих фазах, то соотношение (3.71) принимает иной вид. Если, например, i -й компонент CH_3COOH в одной фазе (I) диссоциирует на ионы, а в другой фазе (II) находится в виде димера $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ или более сложного ассоциата $(\text{CH}_3\text{COOH})_n$, то закон распределения принимает вид

$$K_i = \frac{\sqrt[n]{C_i^{\text{II}}}}{C_i^{\text{I}}(1-\alpha)}, \quad (3.72)$$

где α – степень диссоциации CH_3COOH в фазе (I); n – степень ассоциации, т. е. число молекул этого вещества, объединившихся в комплекс в фазе (II), т. е. $n = \frac{M_2}{M_1}$, где M_2 и M_1 – молярные массы

молекулярных форм CH_3COOH , существующих в фазах (II) и (I) соответственно.

Уравнение (3.72) является наиболее общим аналитическим выражением закона распределения Нернста – Шилова для предельно разбавленных растворов. Из него, как частные случаи, вытекают другие аналитические формы. Так, если CH_3COOH ни в одной из фаз не диссоциирует и не ассоциирует, значит, $\alpha = 0$, $n = 1$ и равенство (3.72) принимает вид

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{II}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{I}}}. \quad (3.73)$$

Если вещество CH_3COOH в фазе (I) не диссоциирует и не ассоциирует, а в фазе (II) ассоциирует, т. е. $\alpha = 0$, а $n > 1$, то

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{\sqrt[n]{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{II}}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{I}}} \quad (3.74)$$

При помощи закона распределения Нернста – Шилова по экспериментально найденному значению коэффициента распределения данного вещества можно определить степень его диссоциации или ассоциации в данном растворителе. Закон распределения Нернста – Шилова лежит в основе широко используемого на практике процесса экстракции.

Экстракцией называется процесс извлечения растворенного вещества из раствора с помощью второго растворителя (экстрагента), практически не смешивающегося с первым. Экстрагент вместе с извлеченным им веществом называют *экстракт*ом, а исходный раствор, очищенный (в той или иной степени) от растворенного в нем вещества – *рафинат*ом. Часто одним растворителем является вода, другим – тот или иной органический растворитель. В основе процесса экстракции лежат закономерности, вытекающие из закона распределения Нернста – Шилова. Экстракция протекает тем эффективнее, чем сильнее коэффициент распределения K_i отличается от единицы в пользу второго растворителя (экстрагента). Так, например, многие органические вещества, коэффициент распределения которых между органическими растворителями и водой значительно больше единицы, легко и практически полностью удаляются из водных растворов диэтиловым эфиром и другими органическими растворителями.

Пусть в объеме V_0 (л) исходного раствора (фаза I) растворено m (кг) вещества, подлежащего извлечению. Если после экстрагирования органическим растворителем объемом V (л) (фаза II) в водном растворе останется m_1 (кг) вещества, то при установлении равновесия в органический растворитель перейдет $(m - m_1)$ кг вещества. Тогда коэффициент распределения

$$K = \frac{c^{\text{II}}}{c^{\text{I}}} = \frac{(m - m_1)/V}{m_1/V_0}, \quad (3.75)$$

откуда

$$m_1 = m \frac{V_0}{V_0 + KV}. \quad (3.76)$$

После второго экстрагирования таким же объемом экстрагента (V) в водном растворе останется m_2 (кг) неизвлеченного вещества, а в экстрагент перейдет $(m_1 - m_2)$ кг этого вещества. Тогда при равновесии

$$K = \frac{c^{\text{II}}}{c^{\text{I}}} = \frac{(m_1 - m_2)/V}{m_2/V_0};$$

$$m_2 = m_1 \frac{V_0}{V_0 + KV} = m \left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^2.$$

После n -го экстрагирования в водном растворе останется m_n (кг) неизвлеченного вещества:

$$m_n = m \left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^n. \quad (3.77)$$

Так как $\frac{V_0}{V_0 + KV} < 1$, то из соотношения (3.77) следует, что чем больше n , т. е. число экстрагирований, тем меньше m_n . Таким образом, с увеличением n растворенное вещество экстрагируется полнее.

Если экстрагирование растворенного вещества производить при тех же условиях тем же суммарным ($nV = V^*$) объемом экстрагента, но однократно, то в результате однократной экстракции в исходном (водном) растворе останется m^* (кг) растворенного вещества:

$$m^* = m \frac{V_0}{V_0 + KV^*} = m \frac{V_0}{V_0 + KnV}. \quad (3.78)$$

Легко показать, что $\left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^n < \frac{V_0}{V_0 + KnV}$, и, таким образом, при использовании одного и того же объема экстрагента (V) извлечение эффективнее производить при порционном (дробном) добавлении экстрагента.

Общее количество вещества, извлеченного при n -кратном экстрагировании из водного раствора, равно:

$$m - m_n = m \left[1 - \left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^n \right]. \quad (3.79)$$

Из уравнений (3.78), (3.79) видно, что данным количеством растворителя можно значительно полнее извлечь растворенное вещество из другого растворителя, если производить экстракцию не сразу всем объемом V^* (л) этого растворителя (экстрагента), а последовательно несколькими порциями $V = \frac{V^*}{n}$ (л), при этом чем больше число последовательных стадий извлечения, или экстракций (n), тем больше полнота извлечения при одном и том же количестве взятого экстрагента (V).

Метод экстракции очень широко используется в химической и фармацевтической промышленности, в металлургии цветных и редких металлов, в аналитической химии.

3.10. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «твердое тело – жидкость» (диаграммы плавкости)

При описании равновесия типа «твердое тело – жидкость» используют те же принципы, закономерности и правила, которые были применены выше при описании фазовых равновесий типа «жидкость – пар». Принципиальное отличие диаграмм плавкости от диаграмм кипения заключается в различной природе фаз, находящихся в равновесии в этих случаях, что приводит к появлению на диаграммах плавкости новых геометрических образов, отсутствующих на диаграммах кипения, а также к некоторым изменениям в терминологии. Ниже будут схематически рассмотрены некоторые основные типы изобарических диаграмм равновесия типа «жидкость (расплав) – твердое тело» (диаграмм плавкости). Диаграммы плавкости реальных систем либо имеют такой же вид, либо могут быть представлены в виде комбинации этих основных диаграмм плавкости.

Диаграмму состояния равновесной системы, состоящей из жидкой и кристаллической (твердой) фаз, можно получить методами термического анализа, экспериментально изучая зависимость температуры системы от времени при медленном охлаждении этой системы. Такие графические зависимости называются *кривыми охлаждения*, на их основании строят диаграммы

плавкости, выражающие зависимость температур плавления смесей от их состава.

Рассмотрим в качестве примера кривую охлаждения чистого вещества (рис. 3.18). На участке 1–2 происходит охлаждение жидкости, здесь система однокомпонентна и однофазна. Применяя для ее описания правило фаз Гиббса (учитывая, что $p = \text{const}$), получим $f_{1-2} = k - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$, т. е. система моновариантна. На участке 2–3 происходит кристаллизация (затвердевание) жидкости (напомним, что кристаллизация – экзотермический процесс: $\Delta H_{\text{крист}} < 0$), температура при этом остается постоянной: система в данном случае двухфазна (жидкость и кристаллы) и нонвариантна: $f_{2-3} = 1 - 2 + 1 = 0$. Участок 3–4 соответствует охлаждению твердой (кристаллической фазы). Здесь, как и на участке 1–2, система однофазна (но эта фаза – кристаллы) и моновариантна: $f_{3-4} = 1 - 1 + 1 = 1$.

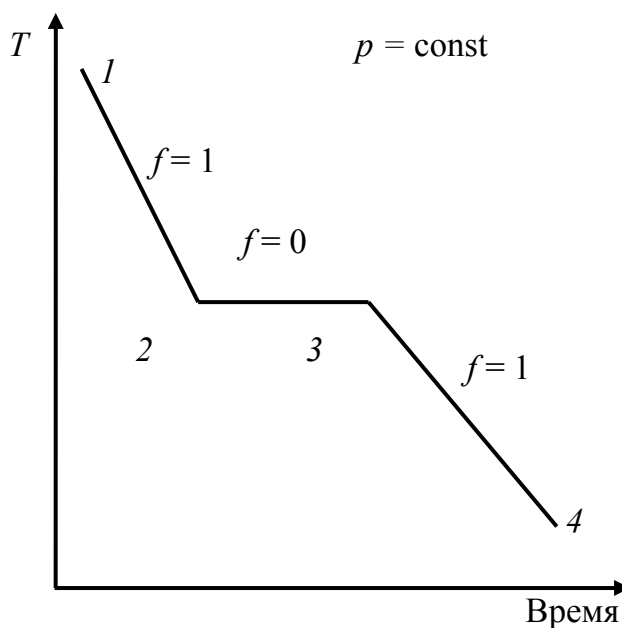


Рис. 3.18. Кривая охлаждения чистого расплавленного вещества

Характер кривых охлаждения двух- и более компонентных систем может быть иным и зависит от свойств компонентов системы. При этом на кривых охлаждения могут наблюдаться изломы (точки замедления охлаждения) и площадки (точки остановки охлаждения).

Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях. Такие системы образуют вещества, которые имеют одинаковый тип и близкие параметры кристаллической решетки: медь и никель (Cu – Ni), золото и серебро (Au – Ag), хлорид натрия и хлорид серебра (NaCl – AgCl) и др. Типичная диаграмма состояния для такой системы (называемой иногда *изоморфной смесью*) приведена на рис. 3.19.

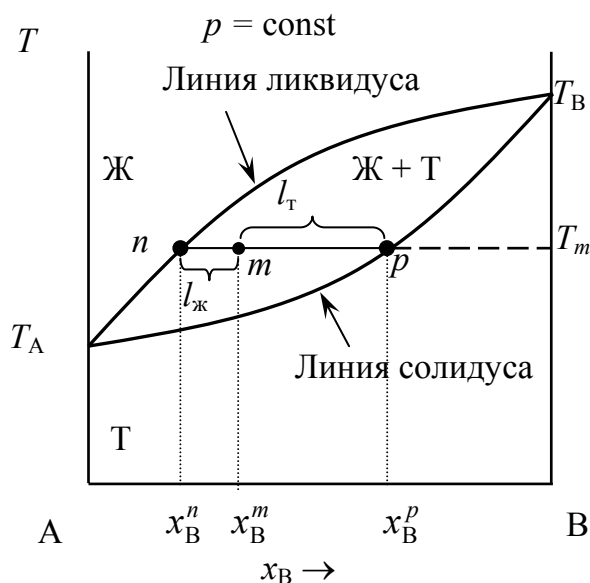


Рис. 3.19. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии при $p = \text{const}$

Верхняя линия на диаграмме называется *линией ликвидуса* (или просто *ликвидус*), она выражает зависимость *температуры начала кристаллизации* (затвердевания) от состава расплава. Нижняя линия – *линия солидуса* (или просто *солидус*), она выражает зависимость *температуры окончания кристаллизации* от состава расплава. Выше линии ликвидуса система находится в жидком, а ниже линии солидуса – в твердом состоянии. В области между линиями ликвидуса и солидуса система гетерогенна и состоит в случае диаграммы, изображенной на рис. 3.19, из двух фаз – твердого тела и жидкости (Т + Ж). Твердое тело в данном случае представляет собой твердый раствор замещения, или изоморфную смесь веществ А и В в твердом состоянии. Как видно из рис. 3.19, температура

начала (и окончания) кристаллизации зависит от состава расплава, причем состав выпадающих кристаллов не совпадает с составом жидкости ($x_B^n \neq x_B^p$ при температуре T_m).

Для определения составов фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной области диаграммы, проводят *коноды* (конода *итр*), а для расчета количеств (масс) фаз, находящихся в равновесии, применяют правило рычага. В целом, описание системы такого рода проводится по схеме, использованной ранее при рассмотрении системы, диаграмма состояния которой приведена выше (на рис. 3.9–3.10).

Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы эвтектического типа. Такие системы образуют вещества, сильно различающиеся по структуре либо по параметрам кристаллической структуры и вследствие этого практически полностью нерастворимые друг в друге в твердом состоянии: кадмий и висмут (Cd – Bi), алюминий и кремний (Al – Si) и др. На рис. 3.20 приведена диаграмма состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой.

Данная диаграмма состоит из четырех фазовых областей, смысл которых пояснен непосредственно на диаграмме, и двух фазовых линий – ликвидуса и солидуса. Солидус для данной системы проходит горизонтально и соответствует особому трехфазному равновесию, называемому *эвтектическим* (или просто *эвтектикой*). При *температуре эвтектики* T_E в равновесии находятся три фазы: две твердые (A_T и B_T) и одна жидкая – *эвтектический расплав* ($Ж_E$) состава x_B^E . Эвтектическое равновесие характеризуется следующими признаками: температура эвтектики ниже температур плавления обоих чистых компонентов, т. е.

$$T_A > T_B > T_E, \quad (3.80)$$

а эвтектический расплав имеет состав, промежуточный между составами чистых компонентов. При температуре эвтектики в системе протекает так называемая эвтектическая реакция:



которая при охлаждении системы идет в прямом, а при нагреве – в обратном направлении. Иначе говоря, при кристаллизации эвтектической смеси компонентов А и В происходит одновременное выпадение кристаллов компонентов А и В ($A_T + B_T$). Эвтектическое равновесие является *инвариантным*: $f_E = k - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$,

т. е. температура его (при заданном давлении) однозначно задается природой системы (природой образующих систему компонентов).

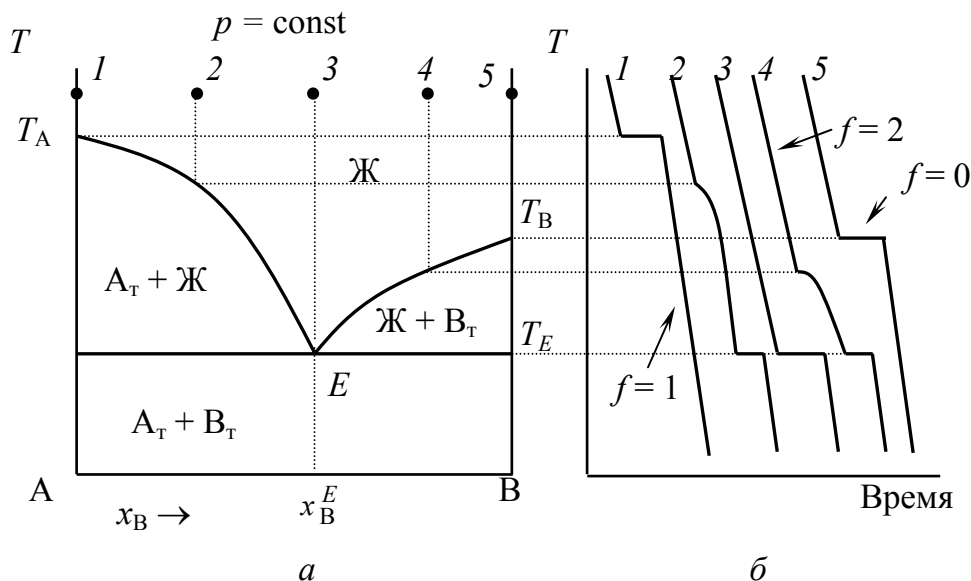


Рис. 3.20. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с простой эвтектикой (а) и кривые охлаждения в системе А – В (б)

Особенностью диаграммы плавкости эвтектического типа является то, что кривая охлаждения смеси состава 3 (смесь эвтектического состава) такая же, как и для чистых компонентов А (кривая 1) и В (кривая 5) (рис. 3.20, б). При кристаллизации этой смеси, как было сказано выше, происходит *одновременное* выпадение кристаллов А и В. При кристаллизации смеси неэвтектического состава (точки 2 и 4) вначале выпадают кристаллы только того компонента, которого в данной смеси больше по сравнению с эвтектическим составом (в точках 2 и 4 – кристаллы А и В соответственно). При этом жидкость постепенно обогащается другим компонентом, а ее состав приближается к эвтектическому. Температура кристаллизации остающейся жидкости с изменением ее состава понижается. Когда температура достигнет эвтектической (T_E), образуется эвтектический расплав, и в системе начинает протекать эвтектическая реакция (3.81) (при охлаждении она протекает слева направо!).

Приведенная на рис. 3.20 диаграмма является предельным случаем для систем эвтектического типа. На практике образующие

систему компоненты, как правило, ограниченно растворимы друг в друге в твердом состоянии (хотя ширина области гомогенности может быть очень мала и в этом случае незаметна на фазовой диаграмме).

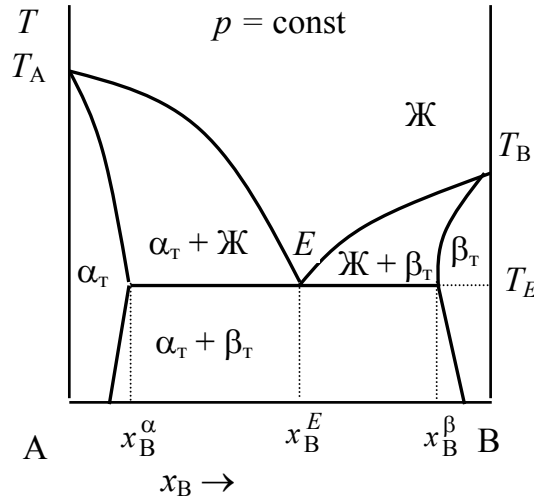


Рис. 3.21. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии эвтектического типа

Так, например, ограниченно растворимы друг в друге в твердом состоянии висмут и свинец (Bi – Pb). Диаграмма состояния систем такого типа (рис. 3.21) отличается от диаграммы состояния системы с простой эвтектикой только тем, что на ней появляются две дополнительные фазовые области: α_T и β_T – области существования твердых растворов замещения на основе компонентов А и В соответственно, а также сложным видом линии солидуса, средняя часть которой совпадает с линией твердофазного эвтектического равновесия. В области под горизонтальной частью солидуса в равновесии находятся две твердые фазы – упомянутые выше твердые растворы α_T и β_T . Эвтектический расплав в этой системе образуется также при температуре T_E и имеет состав x_B^E . При этом:

$$T_A > T_B > T_E; \quad x_B^\alpha < x_B^E < x_B^\beta, \quad (3.82)$$

т. е. состав эвтектического расплава является промежуточным между составами твердых растворов α_T и β_T , находящихся с ним в равновесии при эвтектической температуре T_E .

При температуре эвтектики в данной системе протекает эвтектическая реакция вида



которая, как и реакция (3.81), при охлаждении системы идет в прямом, а при нагреве – в обратном направлении.

Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы перитектического типа. Другим видом трехфазного равновесия, наблюдаемого в двухкомпонентных системах, компоненты которых неограниченно растворимы друг в друге в жидком и ограничено – в твердом состоянии, является так называемое *перитектическое равновесие* (или *перитектика*) (рис. 3.22).

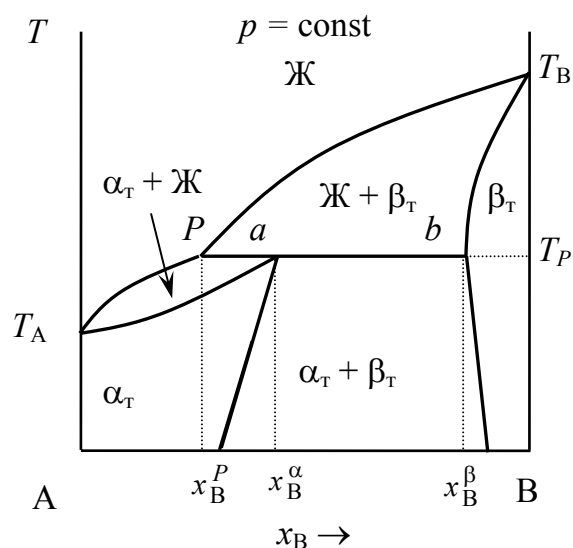
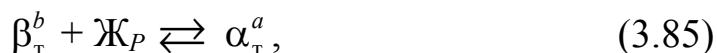


Рис. 3.22. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии перитектического типа

В этом случае, как и при эвтектическом равновесии, в системе сосуществуют две твердые фазы и одна жидкая (расплав), однако здесь температура перитектического равновесия является промежуточной между температурами плавления чистых компонентов А и В, а перитектический расплав (Ж_P) обогащен одним из компонентов (и обеднен другим) по сравнению с обеими твердыми фазами, находящимися с ним в равновесии при перитектической температуре T_P .

При температуре перитектики T_P в системе протекает так называемая перитектическая реакция:

$$T_B > T_P > T_A; x_B^\beta > x_B^\alpha > x_B^P; \quad (3.84)$$



которая идет слева направо при охлаждении и справа налево при нагреве. Иначе говоря, в ходе перитектической реакции при охлаждении одна твердая фаза (β_T^b состава x_B^β) взаимодействует с жидкостью (перитектическим расплавом $\mathcal{Ж}_P$ состава x_B^P) с образованием другой твердой фазы (α_T^a состава x_B^α), а при нагревании происходит распад твердой фазы α_T^a на перитектический расплав состава x_B^P и другую твердую фазу β_T^b . В этом отличие перитектической реакции от эвтектической, в ходе которой эвтектический расплав образуется из двух твердых фаз при их нагревании, и наоборот, при охлаждении из эвтектического расплава происходит одновременная кристаллизация двух твердых фаз.

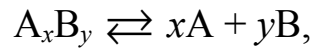
Примером двухкомпонентной системы, в которой наблюдается трехфазное перитектическое равновесие, является система, образованная из ртути и кадмия (Hg – Cd).

Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием конгруэнтно плавящегося химического соединения. На рис. 3.23 приведена типичная диаграмма плавкости системы, состоящей из двух компонентов А и В, образующих химическое соединение A_xB_y , не способное образовывать твердые растворы с этими компонентами.

Соединение A_xB_y плавится *конгруэнтно*, т. е. *без разложения в твердом состоянии*, и состав расплава совпадает с составом твердого химического соединения A_xB_y . Кривая охлаждения этого химического соединения имеет вид, аналогичный кривой охлаждения чистого вещества (рис. 3.18). Диаграмма состоит из семи фазовых областей, смысл которых пояснен непосредственно в подписи к рис. 3.23.

В системе наблюдается два эвтектических равновесия при T_{E_1} и T_{E_2} с эвтектическими расплавами состава $x_B^{E_1}$ и $x_B^{E_2}$ соответственно. Как видно, эту систему можно рассматривать как сочетание двух диаграмм плавкости с простой эвтектикой (т. е. системы А – A_xB_y и A_xB_y – В), изученных нами ранее. Фигуративная точка О харак-

теризует температуру плавления (кристаллизации) химического соединения A_xB_y . Если химическое соединение при температуре плавления частично диссоциирует в жидком состоянии по схеме



то кривая E_1OE_2 становится более полой в окрестностях точки O , причем чем больше степень диссоциации, тем более пологим будет максимум (и наоборот, чем менее диссоциировано химическое соединение A_xB_y в расплаве, тем более острым будет максимум).

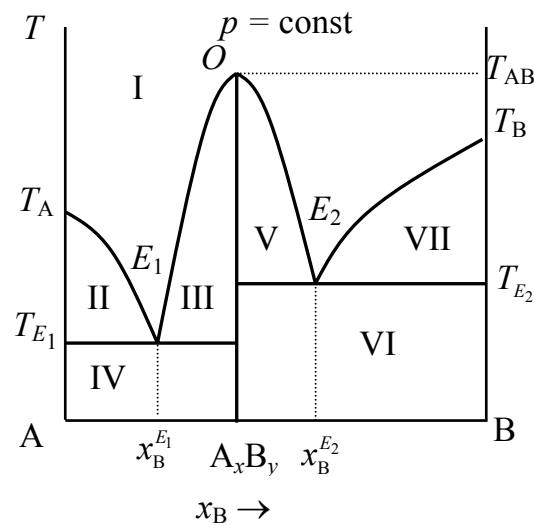


Рис. 3.23. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с образованием в ней химического соединения, плавящегося конгруэнтно (без разложения).
Области: I – Ж; II – $A_T + Ж$; III – $Ж + A_xB_{y,T}$;
IV – $A_T + A_xB_{y,T}$; V – $A_xB_{y,T} + Ж$;
VI – $A_xB_{y,T} + B_T$; VII – $Ж + B_T$

Само химическое соединение A_xB_y обозначается на диаграмме вертикальной линией. В системе может образовываться не одно, а несколько конгруэнтно плавящихся химических соединений, тогда каждому такому соединению на диаграмме состояния будет соответствовать свой максимум.

Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося химического соединения. Неустойчивые химические соединения плавятся *инконгруэнтно*, т. е. с разложением (в твердом состоянии). В этом случае

состав расплава не совпадает с составом твердого химического соединения A_xB_y , из которого этот расплав получают нагреванием. На рис. 3.24 приведена диаграмма плавкости системы, в которой компоненты А и В образуют химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно.

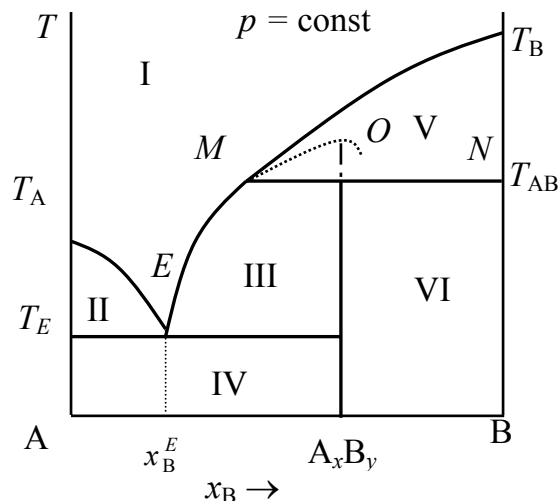


Рис. 3.24. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с образованием в ней химического соединения, плавящегося инконгруэнтно (с разложением). Области:
 I – Ж; II – $A_T + Ж$; III – $Ж + A_xB_{y,T}$;
 IV – $A_T + A_xB_{y,T}$; V – $Ж + B_T$;
 VI – $A_xB_{y,T} + B_T$

Так как неустойчивое химическое соединение A_xB_y полностью разлагается (на расплав, состав которого отвечает фазовой точке M , и твердое вещество B) при температуре T_{AB} , которая ниже его температуры плавления, то максимум, отвечающий температуре плавления (точка O), не реализуется, а попадает в область, находящуюся под линией ликвидуса. Такой максимум называется *скрытым*.

При температуре T_{AB} химическое соединение A_xB_y распадается на расплав, изображенный на диаграмме точкой M , и кристаллы компонента B – точка N . Видно, что состав расплава не соответствует составу твердого соединения (A_xB_y). Точку M называют *переходной* или *перитектической точкой*, поскольку по характеру взаимодействия фаз данное взаимодействие напоминает перитектическое (схема (3.85)). В процессе распада химического соединения расплав

находится в равновесии с двумя твердыми фазами: кристаллами химического соединения A_xB_y и кристаллами компонента В, поэтому система нонвариантна, так как $f = k - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$.

Физический смысл фазовых областей на диаграмме состояния указан непосредственно в подписи к рис. 3.24.

Как было указано выше, диаграммы плавкости реальных систем могут иметь (и, как правило, имеют) более сложный вид, чем диаграммы, приведенные на рис. 3.19–3.24.

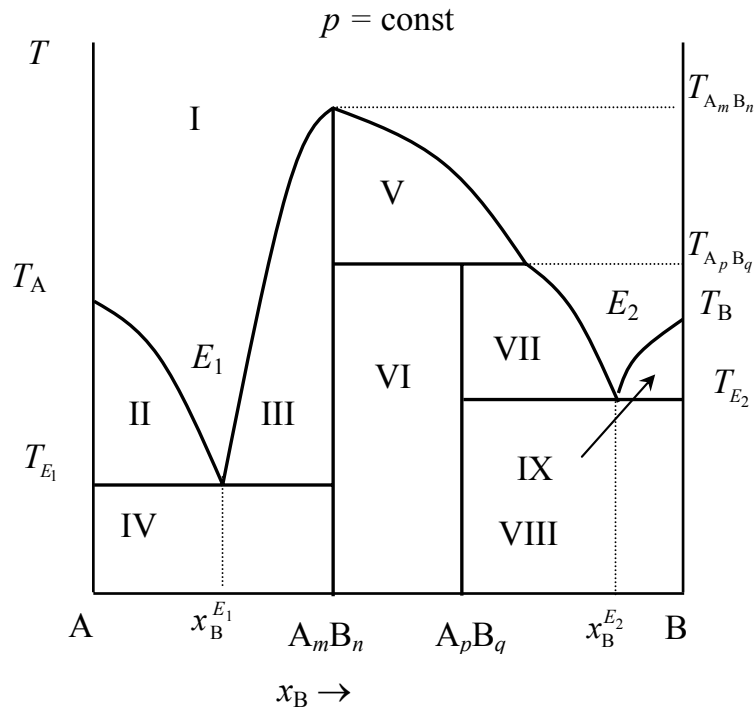


Рис. 3.25. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с образованием двух химических соединений:

A_xB_y , плавящегося конгруэнтно,
и A_pB_q , плавящегося инконгруэнтно. Области:
I – Ж; II – $A_T + Ж$; III – $Ж + A_mB_{n,T}$;
IV – $A_T + A_mB_{n,T}$; V – $A_mB_{n,T} + Ж$;
VI – $A_mB_{n,T} + A_pB_{q,T}$; VII – $A_pB_{q,T} + Ж$;
VIII – $A_pB_{q,T} + B_T$; IX – $B_T + Ж$

Так, например, реально образующиеся в различных системах конгруэнтно (без разложения в твердом состоянии) или инконгруэнтно (с разложением в твердом состоянии) плавящиеся химические соединения могут образовывать твердые растворы с чистыми

компонентами, что усложняет вид диаграммы. В реальной системе может образовываться несколько конгруэнтно или инконгруэнтно плавящихся химических соединений (см. диаграмму на рис. 3.25). Образующие систему компоненты и/или образующиеся в системе химические соединения могут проявлять полиморфизм (т. е. существовать в различных полиморфных модификациях в зависимости от температуры) и т. д.

Вместе с тем, знание основных геометрических образов, а также основных, простейших, типов диаграмм состояния (в том числе диаграмм плавкости) позволяет легко разобраться в достаточно сложных диаграммах состояния реальных систем, уметь читать эти диаграммы и проводить с их помощью необходимые расчеты.

4. АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

4.1. Свойства поверхностей твердых тел и жидкостей. Поверхностное натяжение

Любая гетерогенная система состоит из двух (или более) фаз, разделенных *границей (или поверхностью) раздела фаз*, которую называют также *межфазной поверхностью* или, если одна из фаз является газом, *поверхностным слоем*.

Молекулы (атомы, ионы) поверхностного слоя жидких и твердых тел обладают избыточной энергией по сравнению с молекулами (атомами, ионами), расположенными в объеме (внутри) фазы. Причина этого заключается в нескомпенсированности молекулярных сил, действующих на молекулы поверхностного слоя. Поверхностная энергия (G_S) является частью общей энергии системы (G)*:

$$G = G_V + G_S, \quad (4.1)$$

где G_V – объемная энергия.

В случае, если поверхность раздела фаз не очень развита, величина G_S мала по сравнению с G_V и ею можно пренебречь:

$$G \approx G_V, \quad (4.2)$$

при этом свойства материала, объекта (жидкости или твердого тела) определяются, главным образом, свойствами объема фазы.

Если же, наоборот, поверхность раздела фаз высокоразвита (т. е. большая часть молекул (атомов, ионов) объекта находится в поверхностном слое), то в этом случае величина G_V мала по сравнению с G_S :

$$G \approx G_S, \quad (4.3)$$

и свойства жидкой или твердой фазы будут определяться преимущественно свойствами поверхностного слоя.

* Поскольку в этом разделе мы будем обсуждать, главным образом, процессы, протекающие при $p, T = \text{const}$, то для описания энергетике этих процессов удобнее использовать энергию Гиббса (G).

Рассмотрим межфазную поверхность (поверхностный слой) «жидкость – газ». Состояние молекул вещества в поверхностном слое и внутри (в глубине) фаз различно. Молекула, находящаяся в объеме жидкости, окружена такими же молекулами, поэтому результирующая молекулярных сил, действующих на нее, равна нулю. Для молекул поверхностного слоя равнодействующая молекулярных сил (F) не равна нулю (рис. 4.1) и направлена в сторону жидкости (в общем случае в сторону той фазы, с которой молекулы поверхностного слоя взаимодействуют сильнее). Поверхностный слой вследствие нескомпенсированности молекулярных сил обладает *избыточной, поверхностной энергией*, мерой которой является *поверхностное натяжение*.

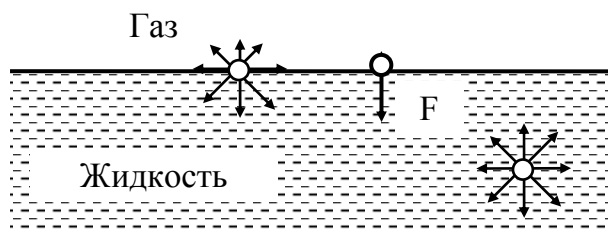


Рис. 4.1. Схема межмолекулярных взаимодействий в объеме жидкости и на поверхности раздела фаз «жидкость – газ»

Для индивидуальных жидкостей *поверхностное натяжение* (σ) представляет собой не что иное, как удельную поверхностную энергию Гиббса, т. е. энергию Гиббса, приходящуюся на единицу площади поверхности при $p, T = \text{const}$:

$$\sigma = \frac{G_S}{S}, \quad (4.4)$$

где σ – поверхностное натяжение, Дж · м⁻²; G_S – поверхностная энергия Гиббса, Дж; S – площадь поверхности раздела фаз, м².

Поверхностная энергия Гиббса чистой жидкости при $p, T = \text{const}$ равна:

$$G_S = \sigma S. \quad (4.5)$$

Рассматривая G_S как функцию поверхностного натяжения (σ) и площади поверхностного слоя (S):

$$G_S = G(\sigma, S),$$

ее полный дифференциал можно записать в виде

$$dG_S = \sigma dS + Sd\sigma. \quad (4.6)$$

Если $\sigma = \text{const}$, то уравнение (4.6) имеет вид

$$dG_S = \sigma dS. \quad (4.7)$$

Из формулы (4.7) вытекает еще одно определение поверхностного натяжения:

$$\sigma = \frac{dG_S}{dS}, \quad (4.8)$$

или в общем виде:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G_S}{\partial S} \right)_{p, T, n}. \quad (4.9)$$

Как видно из (4.9), *поверхностное натяжение* (σ) представляет собой бесконечно малое изменение поверхностной энергии Гиббса системы (dG_S), происходящее в результате изменения площади поверхности раздела фаз на бесконечно малую величину (dS) при постоянных давлении, температуре и количествах молей всех составляющих систему веществ (n_i)*.

Поскольку в обратимых изобарно-изотермических процессах убыль энергии Гиббса равна максимальной полезной работе, т. е.

$$-dG_S = \delta A', \quad (4.10)$$

то элементарная работа по созданию новой поверхности dS равна:

$$\delta A' = -\sigma dS, \quad (4.11)$$

где знак « \rightarrow » указывает на то, что работа совершается над системой. Тогда

$$A' = -\sigma S. \quad (4.12)$$

Из (4.11), (4.12) следует, что *поверхностное натяжение* можно представить как работу, которая затрачивается на создание единицы площади поверхности раздела фаз при $p, T = \text{const}$.

Поверхностное натяжение можно определить также как силу, стягивающую гипотетическую пленку на поверхности жидкости и

* Сравните с определением химического потенциала μ_i (подраздел 1.12, с. 41).

препятствующую ее растеканию (рис. 4.2). Таким образом, σ – это сила (f), направленная тангенциально (по касательной) поверхности раздела фаз и приходящаяся на единицу длины периметра (l), ограничивающего эту поверхность:

$$\sigma = \frac{f}{l}. \quad (4.13)$$

При таком способе определения размерность поверхностного натяжения $[\sigma] = \text{Н} \cdot \text{м}^{-1} = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ ($\text{Н} = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-1}$).

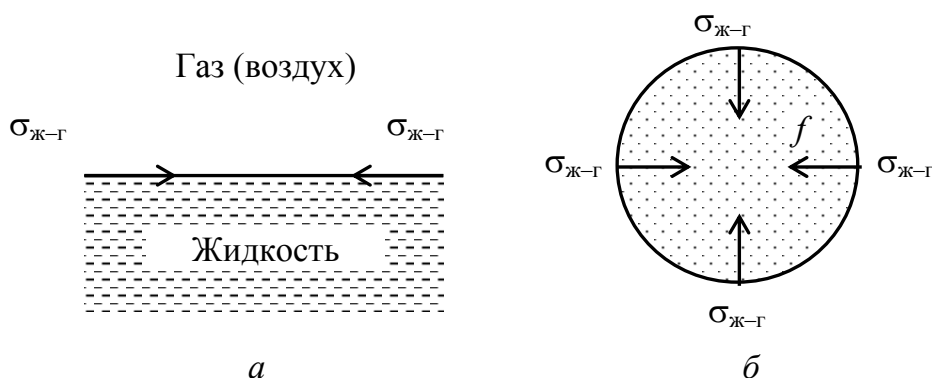


Рис. 4.2. К силовому определению поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость – газ»: a – вид сбоку; b – вид сверху

Величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость – газ» зависит от многих факторов.

1. *Природа жидкости.* Чем интенсивнее межмолекулярное взаимодействие в жидкости, тем больше величина поверхностного натяжения. Поэтому σ полярных жидкостей выше, чем неполярных (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Поверхностное натяжение чистых жидкостей на границе с воздухом ($T = 293 \text{ К}$)

Вещество	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$	Вещество	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$
Гексан	18,5	Октан	21,8
Этиловый спирт	21,6	Этиленгликоль	46,7
Хлороформ	27,1	Глицерин	66,0
Анилин	28,9	Вода	72,7
Бензол	42,9	Ртуть	485

2. *Температура.* При повышении температуры поверхностное натяжение чистых жидкостей понижается (зависимость $\sigma = f(T)$ близка к линейной (рис. 4.3)), что обусловлено уменьшением интенсивности сил межмолекулярного взаимодействия.

3. *Природа растворенного вещества.* При добавлении к жидкости какого-либо вещества ее поверхностное натяжение может изменяться в зависимости от природы растворенного вещества и его концентрации в растворе.

На поверхностях раздела фаз «жидкость – газ» и «жидкость – жидкость» равновесие устанавливается достаточно быстро. Поверхности твердых тел (поверхности раздела фаз «твердое – газ», «твердое – жидкость») обычно неравновесны, поэтому для них понятие поверхностного натяжения практически не используют, т. е. при обсуждении жидкостей говорят как о поверхностной энергии, так и о поверхностном натяжении (это не одно и то же!), а при описании твердых тел – как правило, только о поверхностной энергии.

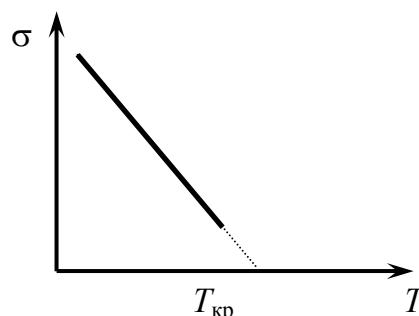


Рис. 4.3. Зависимость $\sigma = f(T)$ для чистых жидкостей ($T_{кр}$ – критическая температура)

4.2. Поверхностная активность. Поверхностно-активные вещества (ПАВ)

Рассмотрим истинный двухкомпонентный раствор, состоящий из полярного растворителя (H_2O) и растворенного вещества. Графическую зависимость поверхностного натяжения σ от концентрации растворенного вещества C при $T = \text{const}$ называют *изотермой поверхностного натяжения*. Виды изотерм поверхностного натяжения водных растворов представлены на рис. 4.4.

Линия 1 характерна для водных растворов неорганических кислот, оснований и солей, которые в воде практически полностью диссоциируют на ионы (HCl , H_2SO_4 , $NaOH$, KOH , $NaCl$, $MgSO_4$ и др.). Поскольку энергия взаимодействия между молекулами воды и ионами намного выше, чем между молекулами воды ($E_{H_2O-ион} > E_{H_2O-H_2O}$), то ионы этих соединений хорошо

гидратируются. В результате концентрация ионов в объеме ($C_{об}$) выше, чем их концентрация в поверхностном слое ($C_{пов}$). Для таких веществ $\sigma_{в-ва} > \sigma_{H_2O}$, поэтому $\sigma_{р-ра}$ увеличивается ($d\sigma/dC > 0$). Вещества, повышающие поверхностное натяжение растворителя, называют *поверхностно-инактивными веществами* (ПИВ).

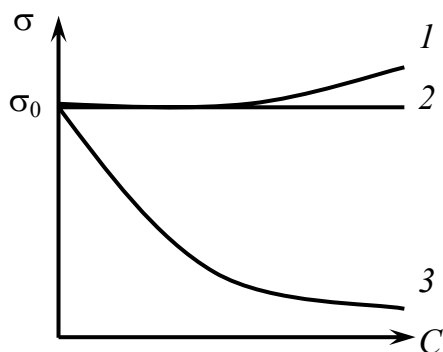


Рис. 4.4. Зависимость $\sigma = f(C)$ для водных растворов различных веществ:
 σ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя (H_2O)

Линия 2 характерна для растворов веществ, молекулы которых взаимодействуют с молекулами воды примерно с такой же интенсивностью, как и молекулы воды друг с другом ($E_{H_2O-в-во} \approx E_{H_2O-H_2O}$). Поэтому молекулы этих веществ равномерно распределяются между поверхностным слоем и объемом фазы раствора ($d\sigma/dC \approx 0$). Примером таких веществ являются сахара (например сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ или глюкоза $C_6H_{12}O_6$). Вещества, не влияющие на поверхностное натяжение растворителя, называют *поверхностно-неактивными веществами* (ПНВ).

Линия 3 характерна для органических веществ, молекулы которых имеют дифильное строение, т. е. состоят из полярной и неполярной частей. Схематически такие молекулы изображают в виде $O—$, где O — полярная часть, а $—$ — неполярная часть молекулы.

В качестве полярных (гидрофильных) частей молекул могут выступать группы, обладающие достаточно большим дипольным моментом: $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NO_2$ и т. д. При растворении таких веществ в воде неполярные части молекул будут «выталкиваться» полярными молекулами растворителя (H_2O) на поверх-

ность. Большинство «дифильных» молекул растворенного вещества сосредотачивается на поверхности раздела фаз.

Так как $\sigma_{\text{в-ва}} < \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$, то поверхностное натяжение раствора с ростом концентрации растворенного вещества уменьшается ($d\sigma/dC < 0$). Вещества, понижающие поверхностное натяжение растворителя, называют *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). Примерами таких веществ по отношению к воде являются спирты (этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, пропанол $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, бутанол $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), органические кислоты (уксусная кислота CH_3COOH , лимонная кислота $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$), амины (анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) и многие другие вещества.

Рассмотрим более подробно изотерму поверхностного натяжения водного раствора ПАВ (рис. 4.4, кривая 3), которую можно условно разбить на три области (рис. 4.5).

Область I – при малых концентрациях ПАВ *практически* все его молекулы находятся в поверхностном слое и располагаются в нем «плашмя» (рис. 4.6, *a*).

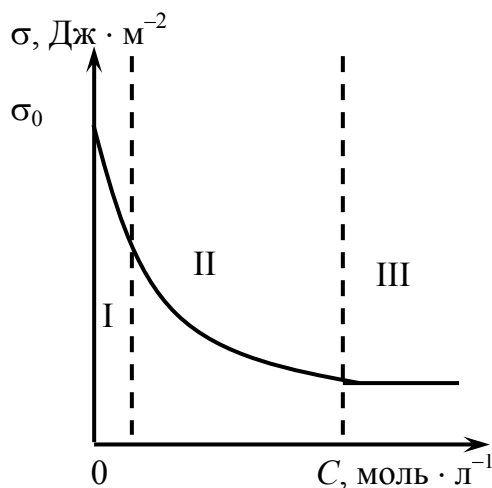


Рис. 4.5. Зависимость $\sigma = f(C)$ для водного раствора ПАВ: σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя (H_2O)

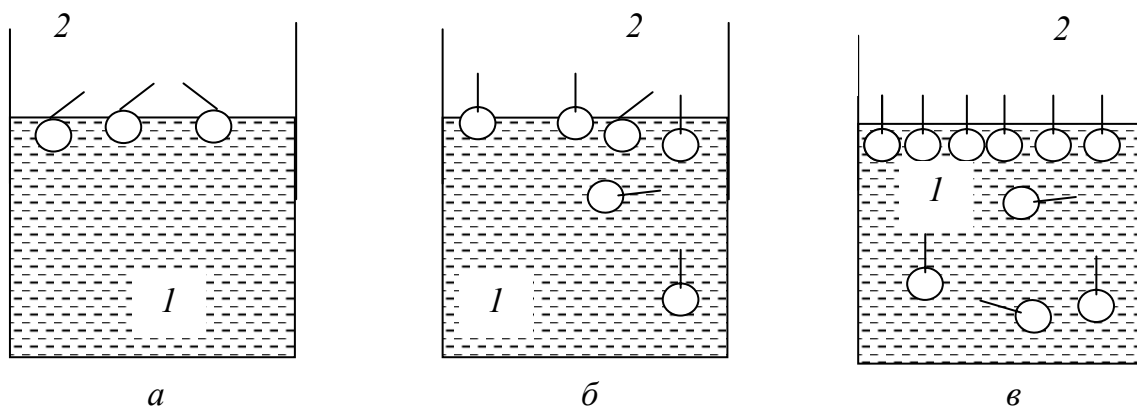


Рис. 4.6. Схема образования поверхностного слоя молекулами «дифильного» вещества на границе между полярной жидкостью (1) и газом (2) для различных концентраций ПАВ: $C_a < C_b < C_c$

В этом случае мы имеем линейную зависимость $\sigma = f(C)$:

$$\sigma = \sigma_0 - \text{const} \cdot C. \quad (4.14)$$

Область II – при средних концентрациях степень заполнения поверхности молекулами ПАВ увеличивается (рис. 4.6, б), а зависимость $\sigma = f(C)$ не является линейной и описывается уравнением Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + AC), \quad (4.15)$$

где B – постоянная для одного гомологического ряда ПАВ, величина которой определяется природой полярной части; A – постоянная, численное значение которой зависит от длины цепи углеводородного радикала.

Постоянная B может быть рассчитана по формуле

$$B = \frac{RT}{S_0 N_A}, \quad (4.16)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T – абсолютная температура, К; S_0 – площадь, занимаемая молекулой ПАВ в поверхностном слое, м^2 ; N_A – число Авогадро, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Область III – при больших концентрациях молекулы ПАВ занимают всю поверхность раздела фаз, поэтому водный поверхностный слой заменяется углеводородным монослоем – образуется «частокол Лэнгмюра» (рис. 4.6, в). В этой области поверхностное натяжение раствора не зависит от концентрации ПАВ, т. е.

$$\sigma = \sigma_0 - \text{const}. \quad (4.17)$$

Количественной мерой способности ПАВ понижать поверхностное натяжение растворителя служит *поверхностная активность* (g):

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0}. \quad (4.18)$$

Чтобы оценивать только влияние природы ПАВ на его способность снижать σ_0 и исключить влияние концентрации, производную $d\sigma/dC$ определяют при $C \rightarrow 0$ (рис. 4.7). Для графического определения g к изотерме поверхностного натяжения проводят касательную (AK) в точке A при значении концентрации $C = 0$. Производная $(d\sigma/dC)_{C \rightarrow 0} = \text{tg}\alpha$ (где α – угол наклона касательной к положительному направлению оси абсцисс):

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0} = -\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \beta = \frac{m}{n}, \quad (4.19)$$

где m – численное значение величины отрезка AO (Дж · м⁻²); n – численное значение величины отрезка OK (моль · л⁻¹).

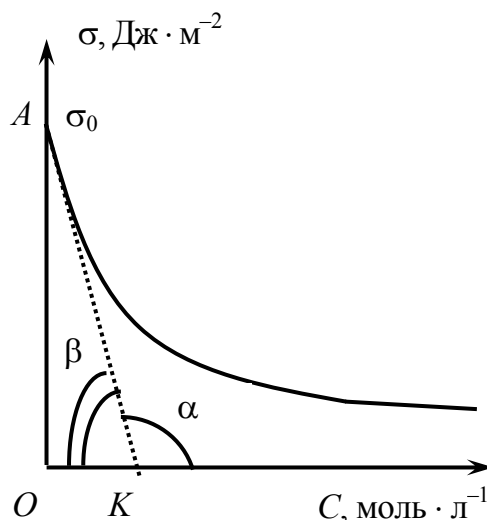


Рис. 4.7. Графический метод определения поверхностной активности ПАВ

Поверхностная активность (g) связана с постоянными уравнения Шишковского (4.15) соотношением

$$g = AB. \quad (4.20)$$

Для растворов ПАВ в полярных растворителях при комнатной температуре выполняется *правило Дюкло – Траубе*: поверхностная активность ПАВ одного гомологического ряда при увеличении длины углеводородного радикала на группу $-\text{CH}_2$ возрастает в 3,2 (3–3,5) раза.

Для двух соседних членов гомологического ряда ПАВ при $T = \text{const}$ имеем:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3,2, \quad (4.21)$$

где n – число $-\text{CH}_2$ -групп в молекуле ПАВ.

Если длина углеводородных радикалов двух членов гомологического ряда различается на m групп $-\text{CH}_2$, то вместо выражения (4.21) получаем соотношение

$$\frac{g_{n+m}}{g_n} = 3,2^m. \quad (4.22)$$

Экспериментально также установлено, что для растворов ПАВ одного гомологического ряда, имеющих *одинаковое значение поверхностного натяжения*, соотношение концентраций должно быть следующим:

$$\frac{C_n}{C_{n+m}} = 3,2^m. \quad (4.23)$$

Соотношения (4.21)–(4.23) справедливы для полярных растворителей и при комнатной температуре. Для органических (неполярных) растворителей наблюдается *обращение правила Дюкло – Траубе*: поверхностная активность снижается при увеличении длины углеводородного радикала.

4.3. Адсорбция, ее виды и способы выражения

Адсорбция представляет собой процесс концентрирования вещества на поверхности раздела фаз (межфазной поверхности). Если адсорбция из газовой или жидкой фазы происходит на поверхности твердого тела, то это тело называется *адсорбентом*. Вещество, которое концентрируется (адсорбируется) на поверхности адсорбента, называют *адсорбатом* (или *адсорбтивом*).

По виду адсорбата различают *молекулярную* и *ионную* адсорбцию*. В первом случае на поверхности раздела фаз вещество концентрируется в виде молекул, во втором – в виде ионов. Обратный адсорбции процесс удаления адсорбата с поверхности адсорбента называется *десорбцией*.

В зависимости от силы взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом различают *физическую* и *химическую* адсорбцию (*хемосорбцию*). Физическая адсорбция протекает за счет образования

* Еще одной разновидностью адсорбции является *ионный обмен*, в ходе которого ионы, входящие в состав адсорбента (ионита), замещаются ионами контактирующего с адсорбентом (ионитом) раствора. Поскольку ионный обмен связан с адсорбцией ионов из раствора электролита и десорбцией ионов с твердой поверхности в раствор, его называют *ионообменной адсорбцией*.

между адсорбатом и адсорбентом слабых ван-дер-ваальсовых связей, она протекает быстро и обратимо, теплота адсорбции невелика ($-\Delta H_{\text{адс}} < 40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), а среднее время пребывания молекулы адсорбата на поверхности адсорбента составляет 10^{-12} – 10^{-6} с. При хемосорбции между адсорбатом и адсорбентом образуются прочные химические связи, хемосорбция протекает медленно и необратимо, теплота адсорбции велика ($-\Delta H_{\text{адс}} > 40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), а среднее время пребывания молекулы адсорбата на поверхности адсорбента больше 0,01 с и, в зависимости от величины $\Delta H_{\text{адс}}$, изменяется в пределах 10^{-2} – 10^{100} с*.

По способу выражения различают *абсолютную* (a) и *избыточную* (Γ) адсорбцию.

Под абсолютной адсорбцией понимают количество молей адсорбата, приходящееся на единицу площади поверхности раздела фаз (межфазной поверхности, поверхности адсорбента):

$$a = \frac{n_{\text{пов}}}{S}, [a] = \text{моль} \cdot \text{м}^{-2}, \quad (4.24)$$

где $n_{\text{пов}}$ – количество молей адсорбата на межфазной поверхности; S – площадь межфазной поверхности.

Если адсорбция протекает на твердой поверхности, то величину a чаще определяют как количество молей адсорбата, приходящееся на единицу массы адсорбента:

$$a = \frac{n_{\text{пов}}}{m}, [a] = \text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}, \quad (4.25)$$

где m – масса адсорбента.

Под избыточной адсорбцией (или адсорбцией по Гиббсу) понимают избыток количества молей вещества в поверхностном слое определенной толщины по сравнению с его количеством в таком же объеме внутри фазы, отнесенный к единице площади поверхности раздела фаз (межфазной поверхности):

* Строго говоря, при хемосорбции, как и при физической адсорбции, устанавливается адсорбционное равновесие, характеризующееся равенством скоростей адсорбции и десорбции. Вместе с тем, если в действительности скорость десорбции очень мала (например, время пребывания молекулы адсорбата на поверхности адсорбента составляет 1 год (при $\Delta H_{\text{адс}} = -120 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) или хотя бы 1 неделю (при $\Delta H_{\text{адс}} = -100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$)), то такую адсорбцию можно считать протекающей практически необратимо.

$$\Gamma = \frac{n_{\text{пов}} - n_{\text{об}}}{S}, [\Gamma] = \text{моль} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (4.26)$$

Абсолютную адсорбцию применяют при количественном описании адсорбции на любых границах раздела фаз, а избыточную – чаще всего на поверхности раздела фаз «жидкость – газ» (реже – на границах раздела фаз «жидкость – жидкость» и «твердое тело – жидкость»).

4.4. Адсорбция по Гиббсу (избыточная адсорбция)

Физический смысл адсорбции по Гиббсу выражает формула

$$\Gamma = \frac{n_{\text{пов}} - n_{\text{об}}}{S} = \frac{(C_{\text{пов}} - C_{\text{об}})V}{S}, [\Gamma] = \text{моль} \cdot \text{м}^{-2}, \quad (4.27)$$

где Γ – избыточная адсорбция, или адсорбция по Гиббсу; $n_{\text{пов}}$ – количество (моль) растворенного вещества в поверхностном слое толщиной h и объемом V ; $n_{\text{об}}$ – количество (моль) растворенного вещества в фазе раствора с таким же объемом V ; S – площадь поверхностного слоя; $C_{\text{пов}}$ и $C_{\text{об}}$ – равновесные концентрации адсорбата в поверхностном слое и в объеме фазы соответственно, моль \cdot л $^{-1}$.

Согласно термодинамической теории Гиббса, адсорбция Γ при $T = \text{const}$ определяется по формуле (4.28), называемой *уравнением изотермы адсорбции Гиббса*:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_T, \quad (4.28)$$

где Γ – адсорбция по Гиббсу, моль \cdot м $^{-2}$; C – концентрация адсорбата в растворе, моль \cdot л $^{-1}$; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$; T – абсолютная температура, К; σ – поверхностное натяжение, Дж \cdot м $^{-2}$.

Из уравнения (4.28) следует, что адсорбцию по Гиббсу можно определить, если известна величина производной $d\sigma/dC$, которую находят графическим методом по изотерме поверхностного натяжения.

Рассмотрим изотерму поверхностного натяжения для водного раствора ПАВ (нонановая кислота) (рис. 4.8). Для определения

величины $d\sigma/dC$ проводят касательную к кривой в точке E , соответствующей заданной концентрации $C_1 = 0,01$ моль \cdot л $^{-1}$. Производную $d\sigma/dC$ рассчитывают так:

$$\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C_1} = \operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta,$$

где $\operatorname{tg} \beta = AB / BD$. Величину адсорбции по Гиббсу при концентрации адсорбата C_1 вычисляют так:

$$\begin{aligned} \Gamma_{C_1} &= \frac{C_1}{RT} \operatorname{tg} \beta = \frac{0,01}{8,314 \cdot 293} \left(\frac{(72,00 - 69,25) \cdot 10^{-3}}{0,019 - 0,000} \right) = \\ &= 5,94 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}. \end{aligned}$$

Зная величины адсорбции Γ_{C_i} при различных концентрациях раствора C_i , можно построить зависимость $\Gamma = f(C)$ при $T = \text{const}$, которая называется *изотермой адсорбции по Гиббсу*.

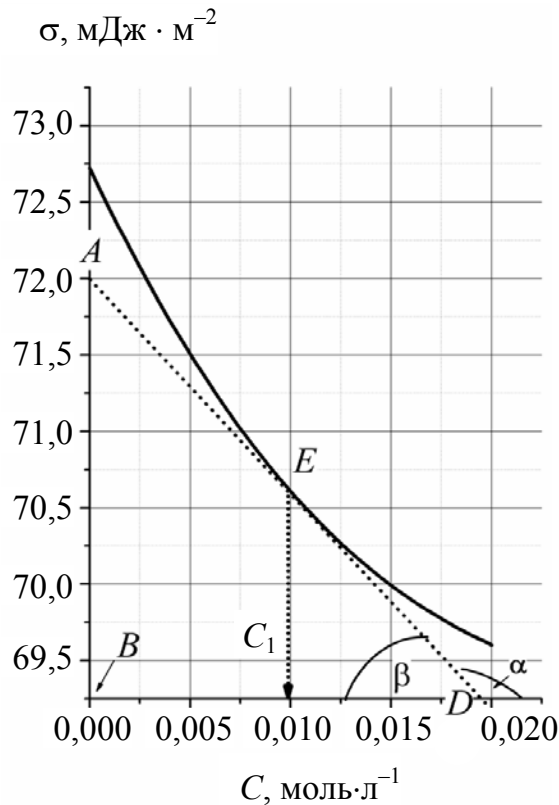


Рис. 4.8. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора нонановой кислоты при $T = 293$ К

Аналогичным образом, из соответствующих изотерм поверхностного натяжения, рассчитывают адсорбцию по Гиббсу для ПНВ и ПИВ. Знак Γ_{C_i} определяется знаком производной $\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C_i}$, поэтому адсорбция по Гиббсу может быть отрицательной (ПИВ) и положительной (ПАВ). Для ПНВ $\sigma \neq f(C)$, поэтому $\Gamma \approx 0$.

На рис. 4.9, *а* представлены типичные изотермы адсорбции по Гиббсу для различных классов веществ (ПАВ, ПИВ, ПНВ).

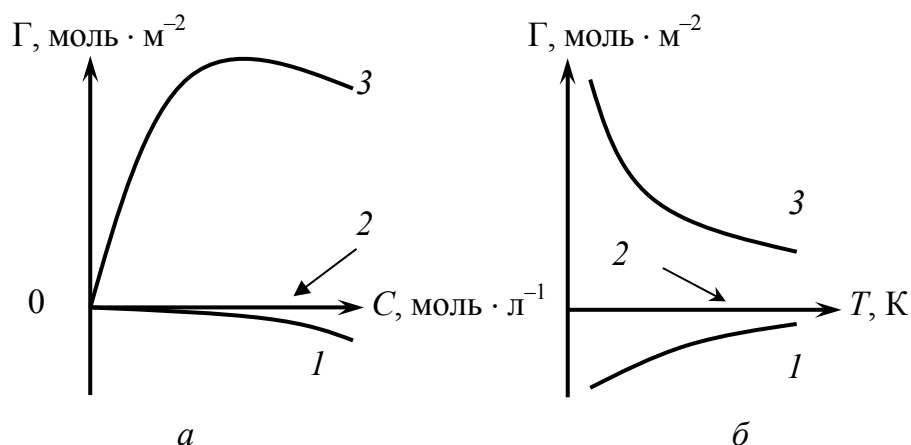


Рис. 4.9. Изотермы (*а*) и изопикны (*б*) адсорбции по Гиббсу для водных растворов различных веществ:
1 – ПИВ; 2 – ПНВ; 3 – ПАВ

Адсорбция является экзотермическим процессом ($\Delta H_{\text{адс}} < 0$), поэтому повышение температуры приводит к увеличению интенсивности обратного адсорбции процесса – десорбции, величина адсорбции с ростом температуры уменьшается, и в предельном случае – при какой-то достаточно высокой температуре – стремится к нулю. На рис. 4.9, *б* представлены типичные изопикны ($C = \text{const}$) адсорбции по Гиббсу для ПАВ, ПИВ и ПНВ. Как видно, для ПАВ величина Γ с ростом температуры уменьшается ($(\partial\Gamma/\partial T)_C < 0$), для ПИВ – увеличивается ($(\partial\Gamma/\partial T)_C > 0$), а для ПНВ – не изменяется ($(\partial\Gamma/\partial T)_C = 0$).

Проанализируем изотерму адсорбции по Гиббсу для ПАВ. Как видно из рис. 4.10, зависимость $\Gamma = f(C)$ для ПАВ можно разбить на три области. В области I эта зависимость близка к линейной:

$$\Gamma = \text{const} \cdot C. \quad (4.29)$$

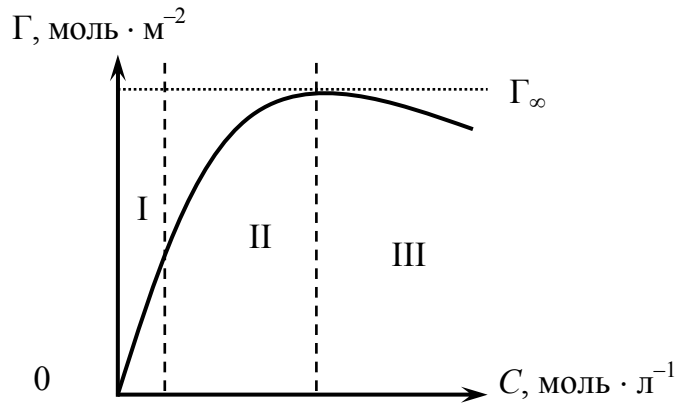


Рис. 4.10. Изотерма адсорбции по Гиббсу для водных растворов ПАВ

Причина этого заключается в том, что в области малых концентраций ($C \rightarrow 0$) практически все молекулы ПАВ располагаются в поверхностном слое (рис. 4.6, а), объемная концентрация ПАВ близка к нулю ($C_{об} \rightarrow 0$), в связи с чем соотношение (4.28) преобразуется к следующему виду:

$$\Gamma = \frac{n_{пов}}{S} = \frac{C_{пов}V}{S}. \quad (4.30)$$

Сопоставляя выражения (4.25), (4.30), можно сделать вывод о том, что в области I (области малых концентраций) выполняется соотношение

$$\Gamma = a, \quad (4.31)$$

т. е. при $C \rightarrow 0$ (в области очень малых концентраций адсорбата) избыточная (по Гиббсу) и абсолютная (по Лэнгмюру) адсорбции ПАВ одинаковы.

Выражение (4.30) представляет собой *уравнение изотермы адсорбции Генри**, которое часто записывают в виде

$$\Gamma = a = K_{\Gamma}C, \quad (4.32)$$

где K_{Γ} – константа Генри, л · м².

В области II большая часть молекул ПАВ по-прежнему располагается в поверхностном слое, однако концентрация ПАВ в объеме раствора уже заметно отличается от нуля (рис. 4.6, б). В этой

* Сравните с уравнением Генри в виде (3.54)–(3.57), применяемым для описания равновесия в системе «жидкость – пар» (подраздел 3.6, с. 91–92).

области скорость роста Γ с ростом концентрации ПАВ по сравнению с областью I замедляется, и зависимость $\Gamma = f(C)$ описывается уравнением изотермы адсорбции Гиббса (4.28).

На границе областей II и III величина адсорбции по Гиббсу достигает предельного значения (Γ_∞), после чего (в области III) начинает уменьшаться ($d\Gamma/dC < 0$). Причина такой аномальной зависимости $\Gamma = f(C)$ заключается в том, что при определенной концентрации ПАВ в растворе поверхность раздела фаз «жидкость – газ» полностью заполняется молекулами ПАВ (образуется так называемый «частокол Лэнгмюра») (рис. 4.6, в). Вследствие этого при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе поверхностная концентрация ПАВ уже не изменяется ($C_{\text{пов}} = C_\infty = \text{const}$), а объемная ($C_{\text{об}}$) продолжает увеличиваться, что, в соответствии с (4.27), и приводит к уменьшению Γ с ростом C^* .

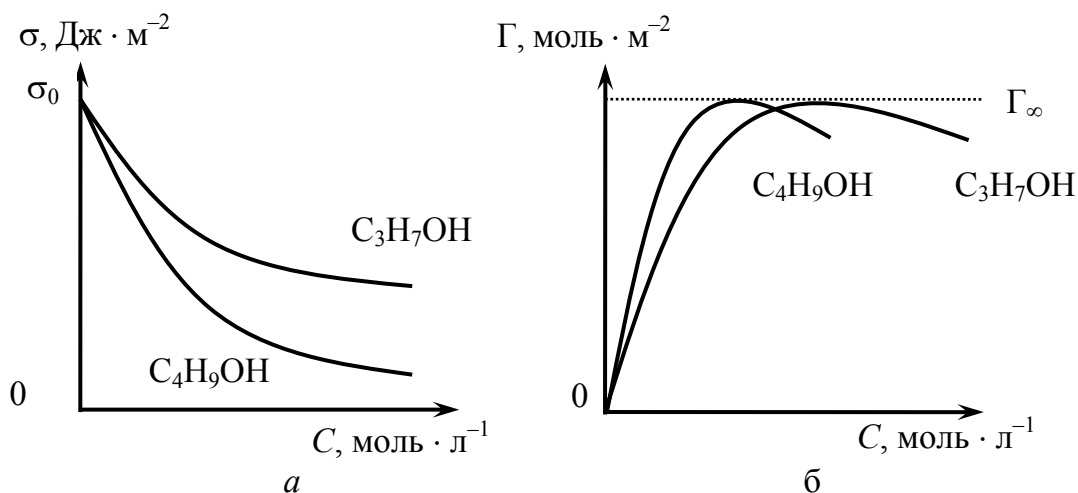


Рис. 4.11. Изотермы поверхностного натяжения (а) и адсорбции по Гиббсу (б) для водных растворов ПАВ одного гомологического ряда

В заключение обсудим влияние на величину адсорбции по Гиббсу природы ПАВ. Согласно правилу Дюкло – Траубе (урав-

* Следует отметить, что на практике предельная адсорбция по Гиббсу достигается при довольно больших концентрациях ПАВ в растворе, при этом поверхностная концентрация ПАВ во много раз больше объемной ($C_{\text{пов}} \gg C_{\text{об}}$), в связи с чем на графике, построенном в реальном масштабе, уменьшение Γ с ростом концентрации ПАВ в области III выражено очень слабо или практически незаметно.

нения (4.21), (4.22)), увеличение длины углеводородного радикала, характеризующего гидрофобную часть молекулы ПАВ, приводит к увеличению поверхностной активности ПАВ. Чем больше величина поверхностной активности, тем круче проходят изотермы поверхностного натяжения и адсорбции по Гиббсу ПАВ и тем быстрее достигается предельная адсорбция (Γ_{∞}) (рис. 4.11).

4.5. Адсорбция по Лэнгмюру (абсолютная адсорбция)

Абсолютную адсорбцию чаще всего применяют при описании процессов концентрирования вещества на границах раздела фаз «твердое тело – газ», «твердое тело – жидкость». При малых концентрациях адсорбата ($C \rightarrow 0$) для описания зависимости $a = f(C)$ применяют адсорбционное уравнение Генри (4.32), при средних концентрациях растворенного вещества адсорбцию часто описывают при помощи *эмпирического уравнения Фрейндлиха*:

$$a = KC^n, \quad (4.33)$$

где K и n – постоянные в уравнении Фрейндлиха, подбираемые опытным путем для наилучшего описания зависимости $a = f(C)$.

Первой теорией, позволяющей количественно описывать зависимости $a = f(C)$ в широком интервале концентраций, явилась *теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра*, разработанная им в начале XX в. для описания молекулярной адсорбции на границе раздела фаз «твердое тело – газ». Теория базировалась на следующих положениях:

1) адсорбция молекул адсорбата происходит только на *активных центрах* (выступах, местах локализации ненасыщенных связей и т. п.) вплоть до образования насыщенного *мономолекулярного слоя* (при этом поверхность адсорбента полностью заполняется слоем адсорбата толщиной в одну молекулу);

2) активные центры *энергетически эквивалентны* (энергия адсорбции молекул адсорбата на любом активном центре одинакова);

3) адсорбция *локализована* (каждый активный центр взаимодействует только с одной молекулой адсорбата; адсорбированная

молекула *не может перемещаться* в адсорбционном слое от одного активного центра к другому); находящиеся в адсорбционном слое молекулы адсорбата не взаимодействуют друг с другом;

4) при адсорбции между адсорбатом и адсорбентом *не образуется* химическая связь; взаимодействие происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса; теплота адсорбции невелика ($\Delta H_{\text{адс}} < -40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), т. е. речь идет о *физической* адсорбции;

5) адсорбция носит *динамический* характер (наряду с адсорбцией происходит и десорбция, состояние адсорбционного равновесия характеризуется равенством скоростей этих процессов).

Рассмотрим кинетический вывод уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра, основанный на том, что в состоянии адсорбционного равновесия скорости процессов адсорбции ($w_{\text{адс}}$) и десорбции ($w_{\text{дес}}$) адсорбата одинаковы:

$$w_{\text{адс}} = w_{\text{дес}} \quad (4.34)$$

Обозначим *степень заполнения поверхности* адсорбента, или долю поверхности адсорбента, занятую молекулами адсорбата, буквой Θ , тогда $(1 - \Theta)$ будет представлять собой долю свободной поверхности адсорбента.

По физическому смыслу

$$\Theta = \frac{a}{a_{\infty}}, \quad (4.35)$$

где a – адсорбция по Лэнгмюру, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2}$; a_{∞} – *предельная адсорбция по Лэнгмюру*, т. е. максимально возможное количество молей адсорбата, которое в виде мономолекулярного слоя способно адсорбироваться на поверхности адсорбента площадью 1 м^2 .

Скорость адсорбции ($w_{\text{адс}}$) пропорциональна концентрации адсорбата в растворе (C , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и доле свободной поверхности адсорбента $(1 - \Theta)$:

$$w_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} (1 - \Theta) C, \quad (4.36)$$

где $k_{\text{адс}}$ – константа скорости процесса адсорбции, $\text{л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Скорость десорбции ($w_{\text{дес}}$) определяется только долей занятой адсорбатом поверхности адсорбента (Θ):

$$w_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \Theta, \quad (4.37)$$

где $k_{\text{дес}}$ – константа скорости процесса десорбции, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

При наступлении в системе адсорбционного равновесия, с учетом (4.34), получим:

$$k_{\text{адс}}(1 - \Theta)C = k_{\text{дес}} \Theta. \quad (4.38)$$

Выразим из (4.38) величину Θ :

$$\Theta = \frac{k_{\text{адс}} C}{k_{\text{дес}} + k_{\text{адс}} C}. \quad (4.39)$$

Разделим числитель и знаменатель (4.40) на $k_{\text{дес}}$ и введем обозначение:

$$K = \frac{k_{\text{адс}}}{k_{\text{дес}}}, \quad (4.40)$$

где K – константа адсорбционного равновесия, моль⁻¹ · л.

Последовательно подставляя (4.40) и (4.35) в (4.39), получим выражения (4.41), (4.42), которые представляют собой аналитические выражения уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$\Theta = \frac{KC}{1 + KC}; \quad (4.41)$$

$$a = a_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (4.42)$$

где C – равновесная концентрация адсорбата, т. е. концентрация адсорбата в системе после установления адсорбционного равновесия.

При описании адсорбции из газовой фазы уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра чаще записывают в виде

$$a = a_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (4.43)$$

где K – константа адсорбционного равновесия, Па⁻¹; p – равновесное парциальное давление адсорбата в газовой фазе, Па.

Графическая зависимость $a = f(C)$ при $T = \text{const}$ называется изотермой адсорбции и имеет вид, представленный на рис. 4.12. Как видно из рисунка, эту зависимость можно разбить на три области, как и зависимость $\Gamma = f(C)$.

В области I зависимость $a = f(C)$ имеет линейный вид и описывается уравнением (4.44):

$$a = a_{\infty} K C, \quad (4.44)$$

которое вытекает из выражения (4.42) с учетом того, что при малых концентрациях ($C \rightarrow 0$) выполняется соотношение $K C \ll 1$.

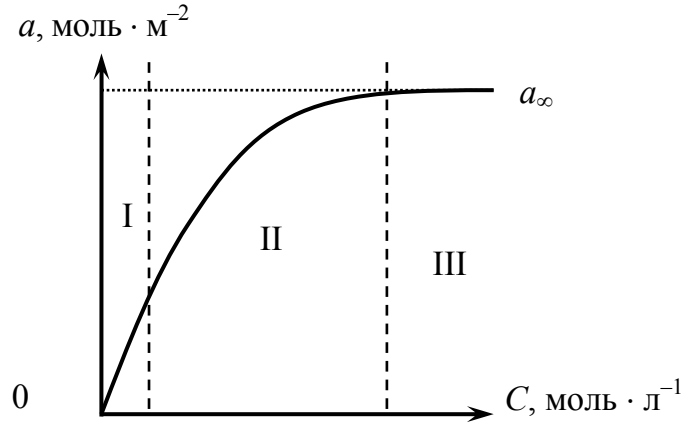


Рис. 4.12. Изотерма адсорбции по Лэнгмюру

Сравнивая формулы (4.32) и (4.44), можно заключить, что константа Генри K_{Γ} , предельная адсорбция a_{∞} и константа адсорбционного равновесия в уравнении Лэнгмюра K связаны простым соотношением

$$K_{\Gamma} = a_{\infty} K. \quad (4.45)$$

В области II (область средних концентраций) произведение $K C \sim 1$ и зависимость $a = f(C)$ описывается уравнением (4.42).

В области III концентрация адсорбата достигает значений, при которых поверхность адсорбента полностью заполняется молекулами адсорбата (образуется насыщенный мономолекулярный слой). При этом $K C \gg 1$ и уравнение (4.42) принимает вид

$$a = a_{\infty}. \quad (4.46)$$

Величины K и a_{∞} называют константами уравнения Лэнгмюра. Для их определения уравнение Лэнгмюра преобразуют к линейному виду (4.47) или (4.48):

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{K a_{\infty}} \frac{1}{C}; \quad (4.47)$$

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{K a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}} C. \quad (4.48)$$

Уравнения (4.47), (4.48) называют *линейными уравнениями изотермы адсорбции Лэнгмюра* (или уравнениями изотермы адсорбции по Лэнгмюру в линейном виде). Используя эти уравнения, из зависимостей $1/a = f(1/C)$ (рис. 4.13) или $C/a = f(C)$ (рис. 4.14) определяют численные значения K и a_∞ .

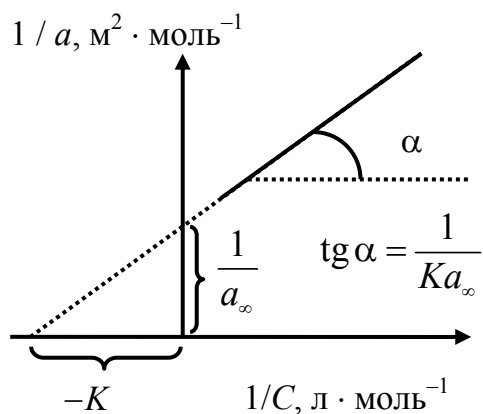


Рис. 4.13. Зависимость $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{C}\right)$

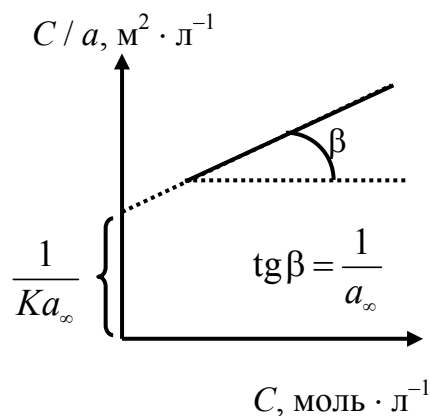


Рис. 4.14. Зависимость $\frac{C}{a} = f(C)$

Рассмотрим факторы, влияющие на молекулярную адсорбцию.

1. Природа адсорбента, адсорбата и адсорбционной среды.

Адсорбенты по своей природе делят на полярные (глина, силикагель) и неполярные (уголь, сажа). На полярных адсорбентах могут адсорбироваться молекулы полярных веществ, на неполярных – молекулы неполярных веществ. Молекулы адсорбатов, имеющие «дифильное строение» (ПАВ), могут адсорбироваться как на полярных, так и на неполярных адсорбентах, различным образом ориентируясь в поверхностном слое (рис. 4.15).

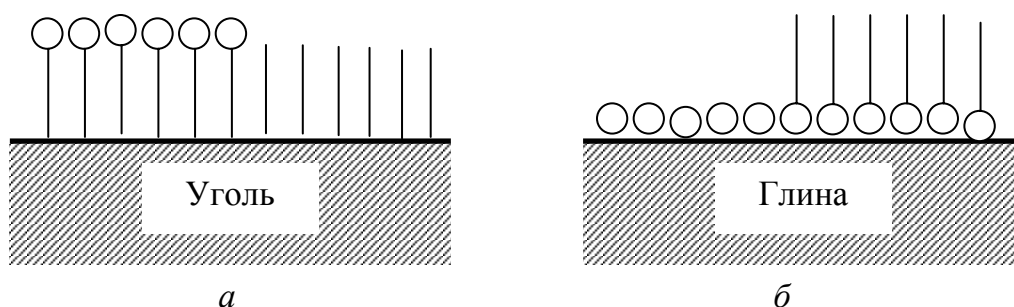


Рис. 4.15. Адсорбция молекул неполярных (—), полярных (O) и дифильных адсорбатов (—O) на поверхности неполярных (a) и полярных (б) адсорбентов

Если адсорбция протекает из жидкого раствора, то необходимо учесть явление *конкурентной адсорбции* (на поверхности адсорбента, в общем случае, могут адсорбироваться молекулы как адсорбата, так и растворителя). Совместное влияние природы адсорбента, адсорбата и среды на молекулярную адсорбцию учитывается *правилом Ребиндера (правилом уравнивания полярностей)*: адсорбция растворенного вещества В на твердом адсорбенте А из среды (растворителя) С будет идти в том случае, если адсорбция В приводит к уравниванию полярностей фаз А и С (4.49, 4.50):

$$\varepsilon_A < \varepsilon_B < \varepsilon_C; \quad (4.49)$$

$$\varepsilon_A > \varepsilon_B > \varepsilon_C, \quad (4.50)$$

где ε_A , ε_B , ε_C – величины диэлектрической проницаемости адсорбента (А), адсорбата (В) и среды (С), характеризующие степень их полярности.

Иными словами *правило Ребиндера* можно сформулировать следующим образом: *полярность адсорбата всегда является промежуточной между полярностями адсорбента и среды, из которой протекает адсорбция.*

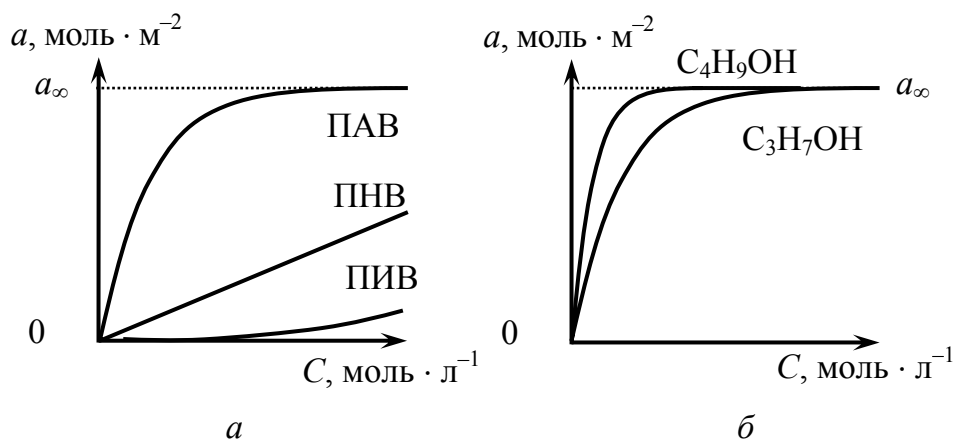


Рис. 4.16. Изотермы адсорбции по Лэнгмюру для водных растворов различных по природе адсорбатов (а) и водных растворов ПАВ одного гомологического ряда (б)

Если адсорбцию по Лэнгмюру применять для описания адсорбции на границе раздела фаз «жидкость – газ», то необходимо учесть две особенности: а) для ПНВ $C_{\text{пов}} = C_{\text{об}} = C$, поэтому зависимость $a = f(C)$ линейна, для ПИВ $C_{\text{пов}} < C_{\text{об}} \approx C$, поэтому для них вели-

чина абсолютной адсорбции невелика, а при малых концентрациях адсорбата в растворе $a = 0$ (рис. 4.16, а); б) зависимость $a = f(C)$ для ПАВ одного гомологического ряда проходит тем круче, чем больше длина углеводородного радикала ПАВ; иначе говоря, величина предельной адсорбции (a_∞) ПАВ одного гомологического ряда достигается тем быстрее, чем больше длина гидрофобной части молекулы ПАВ (рис. 4.16, б).

2. *Температура.* Процесс адсорбции является экзотермическим ($\Delta H_{\text{адс}} < 0$), поэтому при повышении температуры адсорбционное равновесие смещается в сторону обратного процесса – десорбции (согласно принципу Ле Шателье – Брауна). Константа адсорбционного равновесия уменьшается, что вытекает из уравнения изобары Вант-Гоффа (2.37), следовательно, с ростом температуры величина адсорбции (a) уменьшается (рис. 4.17).

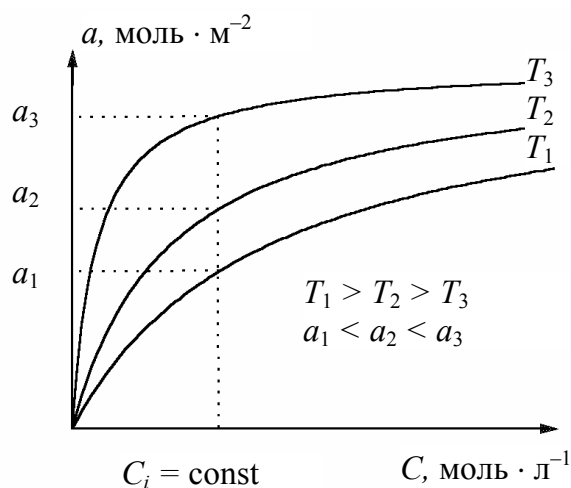


Рис. 4.17. Изотермы адсорбции по Лэнгмюру при различных температурах

3. *Концентрация адсорбата.* Величина адсорбции по Лэнгмюру всегда положительна и возрастает с ростом концентрации адсорбата до тех пор, пока поверхность раздела фаз не заполняется мономолекулярным слоем адсорбата (см. рис. 4.12, 4.16).

Для интенсификации процесса адсорбции на практике используют операции встряхивания или перемешивания, которые позволяют увеличить скорость диффузии молекул адсорбата к поверхности адсорбента (поверхности раздела фаз) и уменьшить время, необходимое для наступления адсорбционного равновесия.

4.6. Удельная поверхность дисперсных и пористых тел, способы ее определения

Как упоминалось в предыдущем разделе, по своей природе адсорбенты делят на две группы: *полярные* и *неполярные*. Примерами полярных адсорбентов являются *глина, силикагель, алюмогель*; примерами неполярных – *сажа, активированный уголь*.

Различают также *дисперсные* и *пористые* адсорбенты. Дисперсные адсорбенты представляют собой порошки с частицами различной формы и размеров, пористые – сплошные тела, пронизанные большим количеством пор (отверстий) различного вида, формы и размеров. В зависимости от размера частиц дисперсные адсорбенты делят на *грубо-, микро- и ультрамикродисперсные*; в зависимости от диаметра пор пористые адсорбента делят на *макро-, мезо- (или переходно-) и микропористые* адсорбенты (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Классификация адсорбентов*

Дисперсные		
Тип	Диаметр частиц d , м	Удельная поверхность $S_{уд}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
Грубодисперсные	$> 10^{-5}$	$< 0,3$
Микродисперсные	$10^{-5} - 10^{-7}$	0,3–30
Ультрамикродисперсные	$10^{-7} - 10^{-9}$	30–3000
Пористые		
Тип	Радиус пор r , нм	Удельная поверхность $S_{уд}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
Макропористые	$> 100 - 200$	0,5–2
Мезопористые (переходнопористые)	1,5–100	10–500
Микропористые	0,5–1,5	500–1000

Примечание. Удельная поверхность рассчитана для материала с плотностью $\rho \approx 2 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

* Применяемые на практике адсорбенты являются полидисперсными системами: дисперсные адсорбенты состоят из частиц разных размеров, а пористые пронизаны порами различного диаметра. Для удобства при описании адсорбентов используют так называемый *средний* (или «*эффективный*») размер частиц или пор.

Основной количественной характеристикой адсорбентов является величина их удельной поверхности ($S_{уд}$), которая представляет собой отношение общей поверхности адсорбента ($S_{общ}$) к его массе (m) или объему (V):

$$S_{уд} = \frac{S_{общ}}{m}, \quad [S_{уд}] = \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1} \quad (\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}); \quad (4.51)$$

$$S_{уд} = \frac{S_{общ}}{V}, \quad [S_{уд}] = \text{м}^2 \cdot \text{м}^{-3}, \quad \text{или } \text{м}^{-1}. \quad (4.52)$$

Удельная поверхность пористых адсорбентов связана со средним диаметром образующих их частиц соотношением

$$S_{уд} = \frac{6}{d\rho}, \quad (4.53)$$

где ρ – плотность адсорбента.

Как видно из уравнения (4.53), величина удельной поверхности дисперсного адсорбента при увеличении среднего диаметра образующих этот адсорбент частиц *гиперболически уменьшается*. Аналогичным образом удельная поверхность пористых адсорбентов зависит от размера имеющихся в них пор (при условии постоянства общего объема пор в адсорбенте).

Для определения удельной поверхности адсорбентов разработаны различные способы, многие из которых основаны на явлении адсорбции. Один из методов определения $S_{уд}$ твердого адсорбента базируется на изучении адсорбции красителя на этом адсорбенте. Эксперимент проводят следующим образом.

Приготовив серию растворов красителя различной концентрации C_i , в одинаковые объемы этих растворов (V) помещают одинаковые навески изучаемого адсорбента (m), после чего растворы красителя с адсорбентом некоторое время интенсивно встряхивают или перемещивают (для ускорения установления адсорбционного равновесия). После встряхивания или перемешивания адсорбент отделяют от раствора и колориметрически определяют значения равновесных концентраций красителя $C_{i,равн}$ в каждом из растворов (как правило, с использованием предварительно построенного градуировочного графика). По полученным экспериментальным данным рассчитывают значения адсорбции по Лэнгмюру:

$$a_i = \frac{(C_i - C_{i,\text{равн}})}{m} V, [a_i] = \text{моль} \cdot \text{г}^{-1}, \quad (4.54)$$

после чего, используя зависимости $1/a = f(1/C_{\text{равн}})$ (рис. 4.13) или $C_{\text{равн}}/a = f(C_{\text{равн}})$ (рис. 4.14), определяют значение предельной адсорбции a_∞ ($[a_\infty] = \text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$). Удельную поверхность адсорбента рассчитывают по формуле

$$S_{\text{уд}} = a_\infty N_A S_0, \quad (4.55)$$

где S_0 – площадь, которую занимает одна молекула адсорбата на поверхности твердого адсорбента, м^2 .

4.7. Теории адсорбции Брунауэра – Эммета – Теллера, Поляни, Дубинина – Радушкевича

Уравнение Лэнгмюра можно использовать только при условии, что адсорбция вещества на поверхности адсорбента сопровождается (и завершается) образованием мономолекулярного слоя (некоторые случаи хемосорбции, физическая адсорбция газов при небольших давлениях и температурах выше критической (не происходит конденсация адсорбата на поверхности адсорбента), адсорбция из растворов). Если адсорбция вещества протекает из газовой фазы при температурах ниже критической, то зачастую образующийся

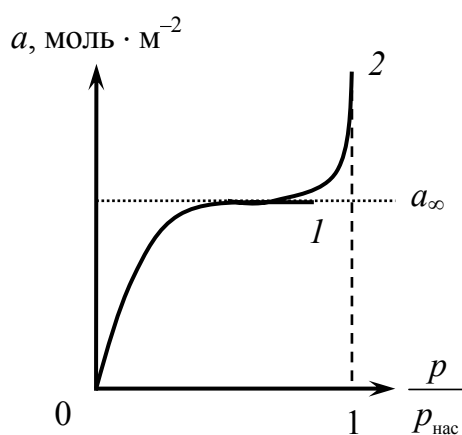


Рис. 4.18. Изотермы моно- (1) и полимолекулярной (2) адсорбции

мономолекулярный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию, и влияние поверхностных сил может распространяться на второй, третий и последующие адсорбционные слои. Изотерма адсорбции при этом имеет вид, отвечающий кривой 2 на рис. 4.18.

Полимолекулярную адсорбцию можно представить как результат вынужденной конденсации пара (газа) под действием поверхностных сил. Если в области образования мономо-

лекулярного слоя величина адсорбции существенно замедляет свой рост при увеличении давления пара газа p , то в области давлений, близких к давлению насыщенного пара $p_{\text{нас}}$, она начинает резко возрастать, и при $p = p_{\text{нас}}$ адсорбция заканчивается объемной конденсацией газа.

Одной из первых теорий, описывающих полимолекулярную адсорбцию, явилась теория, разработанная *Брунауэром, Эмметом и Теллером (теория БЭТ)* в начале XX в. Основные положения этой теории такие же, как и у теории мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, за исключением первого положения, которое в теории БЭТ гласит: *адсорбция молекул адсорбата происходит только на активных центрах (выступах, местах локализации ненасыщенных связей и т. п.) и не прекращается после образования мономолекулярного слоя на поверхности адсорбента; каждая адсорбированная молекула может выступать в качестве активного центра для молекул адсорбата второго и последующих адсорбционных слоев.*

Уравнение изотермы адсорбции БЭТ имеет вид

$$a = a_{\infty} K_{\text{БЭТ}} \frac{\frac{p}{p_{\text{нас}}}}{\left(1 - \frac{p}{p_{\text{нас}}}\right) \left[1 + (K_{\text{БЭТ}} - 1) \frac{p}{p_{\text{нас}}}\right]}, \quad (4.56)$$

где a – абсолютная адсорбция; a_{∞} – величина, соответствующая предельной адсорбции по Лэнгмюру (количество молей адсорбата в мономолекулярном слое на 1 м^2 поверхности адсорбента); p – давление пара (газа) адсорбата; $p_{\text{нас}}$ – давление насыщенного пара (газа) адсорбата (при данной температуре); $K_{\text{БЭТ}}$ – константа в уравнении БЭТ.

Уравнение БЭТ связано с уравнениями Лэнгмюра и Генри и переходит в них при малых давлениях пара (газа) адсорбата. Так, если $p/p_{\text{нас}} \ll 1$, то уравнение (4.56) переходит в уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{K_{\text{БЭТ}} \left(\frac{p}{p_{\text{нас}}}\right)}{1 + K_{\text{БЭТ}} \left(\frac{p}{p_{\text{нас}}}\right)} = a_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp},$$

где

$$K = \frac{K_{\text{БЭТ}}}{p_{\text{нас}}}, \quad (4.57)$$

а при $p \rightarrow 0$ – в уравнение Генри:

$$a = a_{\infty} K p.$$

Линейное уравнение изотермы адсорбции БЭТ имеет вид

$$\frac{\frac{p}{p_{\text{нас}}}}{a \left(1 - \frac{p}{p_{\text{нас}}} \right)} = \frac{1}{a_{\infty} K_{\text{БЭТ}}} + \frac{K_{\text{БЭТ}} - 1}{a_{\infty} K_{\text{БЭТ}}} \frac{p}{p_{\text{нас}}}, \quad (4.58)$$

и с его помощью из зависимости

$$\frac{\frac{p}{p_{\text{нас}}}}{a \left(1 - \frac{p}{p_{\text{нас}}} \right)} = f \left(\frac{p}{p_{\text{нас}}} \right)$$

на практике находят значения a_{∞} и $K_{\text{БЭТ}}$ (рис. 4.19).

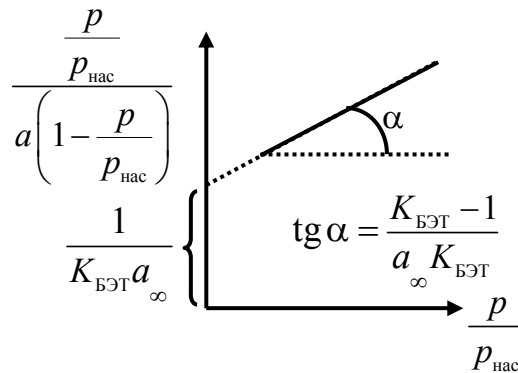


Рис. 4.19. Экспериментальное определение констант a_{∞} и $K_{\text{БЭТ}}$ в уравнении изотермы адсорбции БЭТ

На теории БЭТ основан стандартный метод определения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов и других дисперсных

материалов (формула (4.55)). В качестве адсорбатов используют инертные газы (N_2 , Ar, Kr), слабо взаимодействующие с поверхностью адсорбента, что соответствует исходным положениям теории и обеспечивает достоверность получаемых результатов. Для увеличения адсорбции этих газов эксперимент проводят при низких температурах (*метод низкомолекулярной адсорбции БЭТ*).

Уравнение БЭТ выполняется с хорошим приближением в области относительных давлений $0,05 < p/p_{\text{нас}} < 0,30$. При $p/p_{\text{нас}} < 0,05$ в получаемые результаты значительную погрешность вносят неоднородности поверхности, а при $p/p_{\text{нас}} > 0,30$ на результатах сказывается взаимодействие между адсорбированными молекулами в адсорбционном слое.

Еще одной теорией, описывающей полимолекулярную адсорбцию, является *потенциальная теория Поляни*, также разработанная в начале XX в. В теории Поляни предполагается, что:

1) адсорбция происходит за счет слабых физических взаимодействий;

2) на поверхности *нет активных центров*; адсорбционные силы действуют вблизи поверхности адсорбента, образуя возле этой поверхности со стороны газовой фазы *непрерывное силовое поле*;

3) адсорбционные силы действуют на расстоянии большем, чем размеры молекул; возле поверхности адсорбента образуется *адсорбционный объем*, заполняющийся при адсорбции молекулами адсорбата;

4) по мере удаления от поверхности адсорбента адсорбционные силы ослабевают и на некотором расстоянии от поверхности становятся равными нулю;

5) взаимодействие молекулы адсорбата с поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул;

6) адсорбционные силы не зависят от температуры, поэтому величина адсорбционного объема также не зависит от температуры;

7) адсорбат на поверхности адсорбента находится в жидком состоянии.

Последнее допущение соответствует состоянию адсорбата в порах пористых адсорбентов, поэтому наилучшим образом *теория Поляни описывает адсорбцию на макропористых адсорбентах, в порах которых происходит конденсация паров*.

Мерой интенсивности адсорбционного взаимодействия в теории Поляни является *адсорбционный потенциал* ε – работа переноса 1 моль пара, находящегося в равновесии с жидким адсорбентом в отсутствие адсорбента (при $p = p_{\text{нас}}$), в равновесную с адсорбентом газовую фазу (p):

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_{\text{нас}}}{p}. \quad (4.59)$$

В адсорбционном объеме V адсорбат находится в жидком состоянии, поэтому в теории Поляни адсорбцию описывают при помощи зависимости $\varepsilon = f(V)$, которую называют *характеристической кривой*, *потенциальной кривой* или *кривой Поляни*. Характеристическая кривая $\varepsilon = f(V)$ при некоторой температуре T (рис. 4.20) может быть легко получена из зависимости $a = f(p)$ при помощи формул:

$$\varepsilon_i = RT \ln \frac{p_{i,\text{нас}}}{p_i}; \quad (4.60)$$

$$V_i = a_i V_M, \quad (4.61)$$

где $p_{i,\text{нас}}$ – давление насыщенного пара адсорбата при температуре T ; a_i – величина адсорбции при давлении адсорбата p_i ; V_i – адсорбционный объем, заполняющийся при давлении адсорбата p_i ; V_M – молярный объем жидкого адсорбата при температуре T .

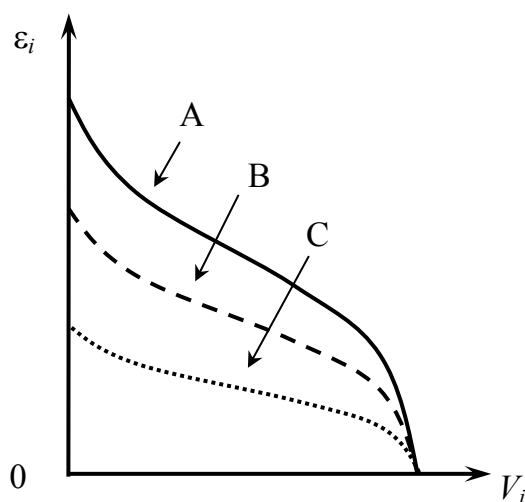


Рис. 4.20. Характеристическая кривая для адсорбатов А, В и С на одном и том же адсорбенте

Поскольку адсорбционные силы и адсорбционный объем не зависят от температуры, характеристическая кривая для данного адсорбата на данном адсорбенте для любых температур одна и та же (*температурная инвариантность характеристических кривых*):

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_V = 0. \quad (4.62)$$

Таким образом, изучив адсорбцию, например, этанола (C_2H_5OH) на пористом активированном угле при какой-то температуре T_1 , по зависимости $a = f(p)$ (при $T = T_1$) мы получаем характеристическую кривую для адсорбции этанола на активированном угле. С помощью полученной кривой Поляни, обладающей свойством температурной инвариантности, можно получить адсорбционную кривую $a = f(p)$ для этанола на активированном угле при любой интересующей нас температуре.

Другим интересным и практически важным свойством характеристических кривых является их *аффинность*: характеристические кривые для различных адсорбатов на одном и том же адсорбенте при всех значениях объемов адсорбата находятся в постоянном *аффинном отношении* β , иначе называемом *коэффициентом аффинности*:

$$\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)_V = \beta, \quad (4.63)$$

где ε – адсорбционный потенциал некоторого адсорбата; ε_0 – адсорбционный потенциал адсорбата, выбранного за стандарт.

Таким образом, по имеющейся характеристической кривой, например для этанола на активированном угле, и известному коэффициенту аффинности для другого адсорбата (например бутанола или уксусной кислоты) по отношению к первому (этанолу) можно найти характеристическую кривую для другого адсорбата на угле (рис. 4.20, формула (4.63)). Далее, по рассмотренной выше схеме, можно получить адсорбционную кривую $a = f(p)$ для этого второго адсорбата на угле при любой интересующей нас температуре.

Дальнейшее развитие теория Поляни получила в работах Дубинина и Радушкевича, применивших аналогичный подход для

описания адсорбции на микропористых адсорбентах. Выведенное ими уравнение (уравнение Дубинина – Радушкевича) имеет вид

$$\ln a = \ln a_{\infty} - \frac{R^2 T^2}{E_0^2 \beta^2} \left(\ln \frac{p_{\text{нас}}}{p} \right)^2, \quad (4.64)$$

где E_0 – характеристическая энергия адсорбции для стандартного адсорбата; β – коэффициент аффинности для данного адсорбата.

Активированные угли применяют для рекуперации (возвращения в технологический процесс) различных растворителей (ацетон, бензол, ксилол, хлороформ, сероуглерод), выбросы которых промышленными предприятиями составляют сотни тысяч тонн (степень извлечения – 90–95%).

Адсорбционный метод используют также для очистки воздуха от диоксида серы, сероводорода и других агрессивных вредных газов. Адсорбция газов и паров широко применяется для извлечения отдельных компонентов газовых смесей и полного разделения этих смесей. С начала XX в. активированные угли используются для очистки воздуха от различного рода отравляющих веществ (противогазы и др.).

4.8. Адгезия, когезия, аутогезия. Уравнение Дюпре

Под *адгезией* понимают взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями двух конденсированных (жидких или твердых) фаз различной природы. Силы взаимодействия между молекулами двух различных конденсированных фаз называют *силами адгезии*. Более плотную из участвующих в адгезионном контакте фаз называют *субстрат*, менее плотную – *адгезив* (адгезив – то вещество, которое наносится на субстрат). В зависимости от вида адгезива различают адгезию жидкости, упруго-вязкопластических масс, пленок и частиц.

Адгезии сопутствуют явления аутогезии и когезии. *Аутогезия* представляет собой связь между однородными конденсированными телами при их молекулярном контакте (взаимодействие частиц какого-либо материала с поверхностью из того же материала;

аутогезия представляет собой частный случай адгезии: при адгезии и аутогезии сохраняется граница раздела между телами).

Под *когезией* понимают взаимодействие молекул внутри одной конденсированной фазы, т. е. когезия – это внутрифазное явление. Силы сцепления между молекулами внутри конденсированной фазы (жидкости или твердого тела) называют *силами когезии (аттракции)*.

Количественной характеристикой адгезионных и когезионных сил являются работа адгезии и когезии соответственно.

Работа когезии равна энергии, затрачиваемой на обратимый изотермический разрыв тела по сечению, равному единице площади (рис. 4.21). Поскольку при этом образуется поверхность, в два раза превышающая разрываемую, то работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения разрываемой конденсированной фазы (жидкости или твердого тела) на границе с воздухом:

$$\left. \begin{aligned} A_{\text{ког}} &= 2\sigma_{\text{ж-г}}, \\ A_{\text{ког}} &= 2\sigma_{\text{т-г}}, [A_{\text{ког}}] = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}. \end{aligned} \right\} \quad (4.65)$$

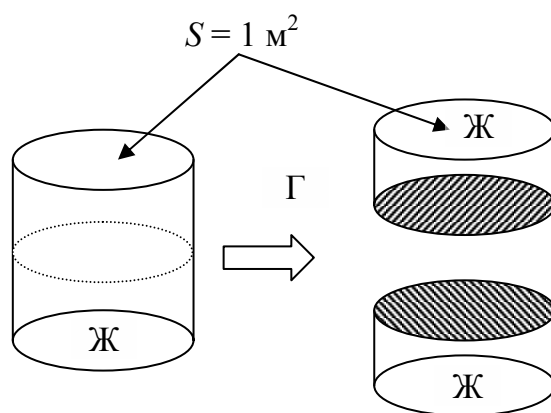


Рис. 4.21. К определению работы когезии

Работа когезии тем больше, чем больше полярность вещества, она уменьшается с ростом температуры (для жидкостей – линейно).

Полная работа когезии ($A_{\text{ког}}^*$), характеризующая энергию, затрачиваемую на разрыв тела по площади сечения S , определяется по формуле

$$A_{\text{ког}}^* = A_{\text{ког}} S, [A_{\text{ког}}^*] = \text{Дж}. \quad (4.66)$$

Для идеального (бездефектного) твердого тела (ИТТ) работа когезии представляет собой прочность тела на разрыв (обратимый), или *когезионную прочность* ($A_{\text{кп}}$). Когезионная прочность реальных (дефектных) твердых тел (РТТ) из-за наличия дефектов в их структуре в десятки и сотни раз меньше работы когезии:

$$\left. \begin{aligned} A_{\text{кп}} &= A_{\text{ког}}^* \text{ (ИТТ),} \\ A_{\text{кп}} &\ll A_{\text{ког}}^* \text{ (РТТ), } [A_{\text{кп}}] = \text{Дж.} \end{aligned} \right\} \quad (4.67)$$

Работа адгезии равна энергии, затрачиваемой на обратимый изотермический разрыв адгезионного контакта единичной площади (рис. 4.22); иными словами, это работа, затрачиваемая на преодоление сил взаимодействия между молекулами двух различных конденсированных фаз, приводящая к образованию двух новых поверхностей раздела фаз единичной площади:

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{\text{ж-г}} + \sigma_{\text{г-г}} - \sigma_{\text{г-ж}}, [A_{\text{адг}}] = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (4.68)$$

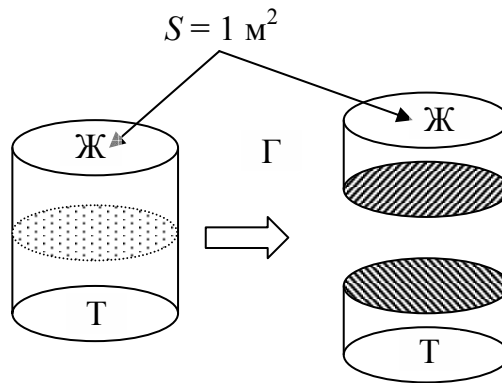


Рис. 4.22. К определению работы адгезии

Уравнение (4.68) называют *уравнением Дюпре*.

Работа адгезии тем больше, чем больше полярность участников адгезионного контакта и чем ближе они по природе. При увеличении температуры работа адгезии увеличивается. Полная работа адгезии ($A_{\text{адг}}^*$), характеризующая энергию, затрачиваемую на разрыв адгезионного контакта площадью S , определяется по формуле

$$A_{\text{адг}}^* = A_{\text{адг}} S, [A_{\text{адг}}^*] = \text{Дж}. \quad (4.69)$$

От работы адгезии следует отличать *адгезионную прочность* ($A_{\text{ап}}$), т. е. работу, затрачиваемую на разрушение реального адгезионного

соединения. В адгезионную прочность помимо работы разрыва межмолекулярных связей ($A_{адг}^*$) входит работа, затрачиваемая на деформацию компонентов адгезионного контакта ($A_{деф}$):

$$A_{ап} = A_{адг}^* + A_{деф}, [A_{ап}] = \text{Дж}. \quad (4.70)$$

Для реальных адгезионных соединений работа деформации в несколько раз больше самой работы адгезии:

$$A_{адг}^* < A_{деф}.$$

При оценке адгезионной прочности контакта «адгезив – субстрат» необходимо принимать во внимание природу адгезива. При расчете полной работы адгезии ($A_{адг}^*$) и адгезионной прочности ($A_{ап}$) (формулы (4.69), (4.70)) зачастую вместо площади реального адгезионного контакта (S^*), определить которую довольно сложно, используют площадь поверхности субстрата, на которую нанесен адгезив (S).



Рис. 4.23. Адгезия жидкости, пленки и частиц:
 S^* – площадь реального адгезионного контакта;
 S – площадь поверхности субстрата,
на которую нанесен адгезив

Как видно из рис. 4.23, при адгезии жидкости эти величины одинаковы ($S^* = S$); при адгезии твердых пленок площадь адгезионного контакта меньше площади субстрата ($S^* < S$), причем различие возрастает при увеличении толщины пленки; в случае, когда адгезив наносится в виде частиц (порошки и. д.), площадь адгезионного контакта составляет очень малую долю от поверхности субстрата ($S^* \ll S$). Чтобы увеличить величину S^* (и тем самым $A_{ап}$), на практике на поверхность субстрата адгезив наносят в виде жидкой или упруговязкопластической массы, которая отверждается и превращается в твердую пленку по мере испарения растворителя (разбавителя).

4.9. Смачивание, угол смачивания. Закон Юнга. Уравнение Дюпре – Юнга

Смачивание представляет собой адгезионное взаимодействие двух конденсированных фаз в присутствии третьей, чаще всего газообразной, фазы. Иным образом смачивание можно определить как поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым телом или другой жидкостью при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз.

Основной количественной характеристикой смачивания является *угол смачивания* Θ , который представляет собой угол между касательной, проведенной к поверхности жидкости в точке соприкосновения трех фаз, и смоченной поверхностью (твердого или жидкого тела).

В зависимости от величины угла смачивания различают следующие явления:

- а) если $\Theta = 0^\circ$, то происходит *полное смачивание*, называемое также *растеканием*;
- б) если $0^\circ < \Theta < 90^\circ$, то имеет место смачивание (рис. 4.24, а);
- в) если $\Theta = 90^\circ$, то говорят о *нейтральном смачивании*;
- г) если $90^\circ < \Theta < 180^\circ$, то наблюдается *ограниченное смачивание*, или *несмачивание* (рис. 4.24, б);
- д) если $\Theta = 180^\circ$, то имеет место *полное несмачивание*.

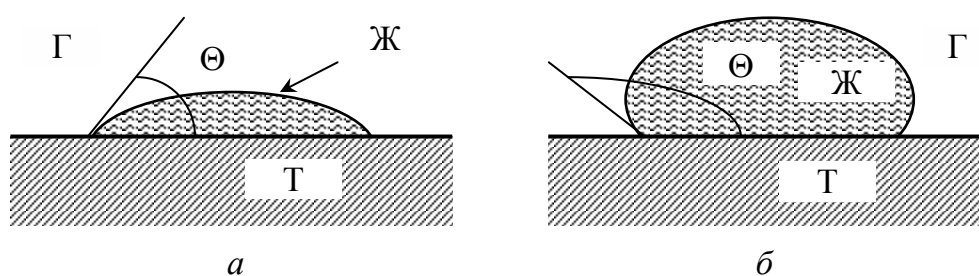


Рис. 4.24. Вид капли жидкости на поверхности твердого тела:
а – жидкость смачивает твердое тело;
б – жидкость не смачивает твердое тело

Выведем соотношение между значениями поверхностного натяжения на границах раздела контактирующих фаз и углом смачивания Θ . В точке O действуют три силы – $\sigma_{\Gamma-\Gamma}$, $\sigma_{\Gamma-ж}$, $\sigma_{ж-\Gamma}$ (см. определение поверхностного натяжения в подразделе 4.1) (рис. 4.25):

$\sigma_{ж-г}$ – сила, направленная по касательной к поверхности раздела фаз «жидкость – газ»;

$\sigma_{т-ж}$ – сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «жидкость – твердое тело», стремящаяся сократить площадь контакта этих фаз и препятствующая растеканию капли;

$\sigma_{т-г}$ – сила, направленная параллельно поверхности раздела «твердое тело – воздух», стремящаяся растянуть каплю по поверхности твердого тела и увеличить площадь контакта «жидкость – твердое тело».

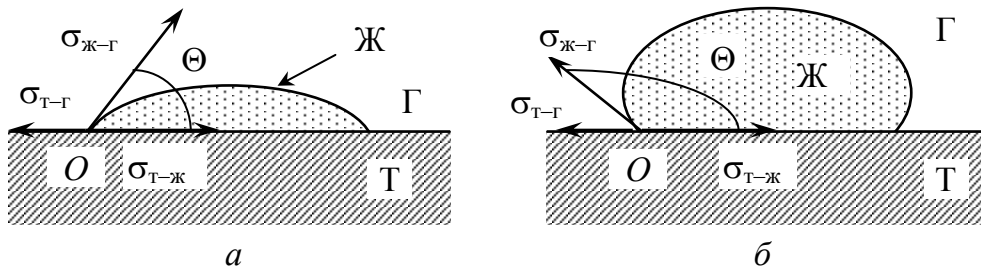


Рис. 4.25. К выводу уравнения Юнга:
а – смачивание; б – несмачивание

В состоянии равновесия между $\sigma_{т-г}$, $\sigma_{т-ж}$, $\sigma_{ж-г}$ в случае смачивания или несмачивания соблюдаются соотношения (4.71) или (4.72):

$$\sigma_{т-г} = \sigma_{т-ж} + \sigma_{ж-г} \cos \Theta; \quad (4.71)$$

$$\sigma_{т-г} + \sigma_{ж-г} \cos(180 - \Theta) = \sigma_{т-ж}. \quad (4.72)$$

Выразив из (4.71, 4.72) $\cos \Theta$, получим выражение

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}}, \quad (4.73)$$

которое называют *уравнением Юнга*.

Из уравнения Юнга следует, что характер смачивания определяется соотношением между величинами $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{т-ж}$, а также величиной $\sigma_{ж-г}$, а именно:

а) если $\sigma_{т-г} > \sigma_{т-ж}$, то $\cos \Theta > 0$ и $\Theta < 90^\circ$; жидкость смачивает поверхность твердого тела;

б) если $\sigma_{т-г} = \sigma_{т-ж}$, то $\cos \Theta = 0$ и $\Theta = 90^\circ$; наблюдается нейтральное смачивание;

в) если $\sigma_{т-г} < \sigma_{т-ж}$, то $\cos \Theta < 0$ и $\Theta > 90^\circ$; жидкость не смачивает поверхность твердого тела;

г) чем меньше величина $\sigma_{ж-г}$, тем больше величина $\cos\Theta$ и тем лучше жидкость смачивает поверхность твердого тела.

Величина угла смачивания зависит от природы контактирующих фаз и температуры. При увеличении температуры угол смачивания уменьшается, что определяется, главным образом, температурной зависимостью поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость – газ». Природа контактирующих фаз влияет на величину Θ сложным образом.

Согласно приближенному правилу, лучше смачивает поверхность та жидкость, которая по природе (полярности) ближе к смачиваемой поверхности и имеет меньшее поверхностное натяжение.

Все поверхности можно условно разбить на две группы: *гидрофильные (олеофобные)*, которые хорошо смачиваются полярными (например водой H_2O) и не смачиваются неполярными жидкостями (например маслом или бензолом C_6H_6), и *олеофильные (гидрофобные)*, которые хорошо смачиваются неполярными (например маслом или бензолом C_6H_6) и не смачиваются полярными жидкостями (например водой H_2O).

Гидрофильной является поверхность оксидов, гидроксидов, силикатов, карбонатов и многих других минералов. Эти материалы хорошо смачиваются водой. Олеофильной является поверхность многих пластмасс (полиэтилен $(-CH_2-)_n$, полистирол), а также сульфидов металлов. Такие материалы хорошо смачиваются маслами и бензином.

Однозначно установить природу поверхности (является эта поверхность гидрофильной или гидрофобной) можно, используя явление *избирательного смачивания*. Для этого на изучаемую поверхность (Т) наносят одновременно полярную жидкость (воду) и неполярную (масло) до формирования контакта трех фаз В – М – Т (рис. 4.26). Угол смачивания Θ в данном случае определяют как угол между касательной к поверхности полярной жидкости (В), проведенной в точке соприкосновения трех фаз (В, М, Т), и поверхностью, смоченной полярной жидкостью. Для гидрофильных поверхностей $\Theta < 90^\circ$ (рис. 4.26, а), для олеофильных $\Theta > 90^\circ$ (рис. 4.26, б).

Для определения $A_{адг}$ уравнение Дюпре в виде (4.68) не используют, поскольку экспериментальное определение величин $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{т-ж}$ затруднено. Поэтому выражение преобразуют, используя уравнение Юнга (4.73). Для этого уравнение (4.68) представляют в виде

$$A_{\text{адг}} = (\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}}) + \sigma_{\text{ж-г}} \quad (4.74)$$

и подставляют в него выражение $(\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}})$ из (4.73):

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{\text{ж-г}} (1 + \cos \Theta). \quad (4.75)$$

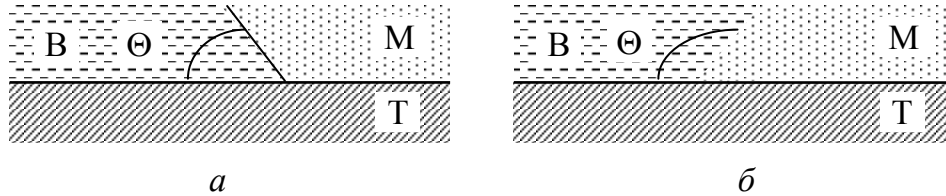


Рис. 4.26. Определение природы поверхности при помощи явления избирательного смачивания:

a – гидрофильная поверхность; *б* – олеофильная поверхность;
В – полярная жидкость (вода); М – неполярная жидкость (масло)

Уравнение (4.75) называют *уравнением Дюпре – Юнга*. Из этого уравнения следует, что чем меньше угол смачивания Θ , тем больше работа адгезии одной и той же жидкости по отношению к различным твердым поверхностям. Например, угол смачивания водой поверхности фторопласта составляет 106° , $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,0 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ при 298 К. Из уравнения (4.75) получим работу адгезии, равную $52,2 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ ($\cos \Theta = -0.276$). Угол смачивания водой поверхности кварца составляет 0° , а работа адгезии воды к кварцу равна $144 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ ($\cos \Theta = 1$).

Подставляя в уравнение (4.75) формулу (4.65), получим еще одну форму записи уравнения Дюпре – Юнга.

Проанализируем уравнение (4.76):

а) полное смачивание (растекание), $\Theta = 0^\circ$, $\cos \Theta = 1$ и $A_{\text{адг}} = A_{\text{ког}}$;

б) смачивание, $0^\circ < \Theta < 90^\circ$, $0 < \cos \Theta < 1$, $A_{\text{ког}} / 2 < A_{\text{адг}} < A_{\text{ког}}$;

в) несмачивание, $90^\circ < \Theta < 180^\circ$, $-1 < \cos \Theta < 0$, $A_{\text{адг}} < A_{\text{ког}} / 2$.

Превышение работы адгезии над работой когезии характеризуется *коэффициентом растекания по Гаркинсу (f)*:

$$A_{\text{адг}} = \frac{A_{\text{ког}}}{2} (1 + \cos \Theta); \quad (4.76)$$

$$f = A_{\text{адг}} - A_{\text{ког}} = \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}} - \sigma_{\text{ж-г}}, [f] = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (4.77)$$

Если $f > 0$, то жидкость растекается по поверхности (твердой или жидкой), если $f < 0$, то растекание отсутствует. Способность

жидкости растекаться в большой степени зависит от величины ее работы когезии. С ростом температуры работа когезии уменьшается, а работа адгезии, наоборот, увеличивается, вследствие чего величина коэффициента растекания с ростом T возрастает; тогда нерастекающаяся при комнатной температуре жидкость при более высокой температуре начинает растекаться, т. е. процесс несмачивания переходит в процесс смачивания.

При контакте двух жидкостей явление растекания ($f > 0$) наблюдается только в случае, если на поверхность полярной жидкости наносят неполярную. При этом взаимодействие между молекулами граничащих фаз будет больше, чем между молекулами внутри неполярной жидкости ($A_{\text{адг}} > A_{\text{ког}}$). В ином случае будем иметь $A_{\text{ког}} > A_{\text{адг}}$ и $f < 0$. Если контактирующие жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то с течением времени происходит их взаимное насыщение, что приводит к уменьшению разницы между поверхностными натяжениями фаз на границе с воздухом ($\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{ж-г}}$) и, как следствие, к ухудшению растекаемости одной жидкости по поверхности другой. Основной вклад в уменьшение величины коэффициента растекания f вносит снижение поверхностного натяжения жидкости-субстрата за счет образования на ее поверхности мономолекулярного слоя нанесенной жидкости.

При растекании одной жидкости (J_1) по поверхности другой (J_2) коэффициент растекания по Гаркинсу определяется выражением

$$f = \sigma_{\text{ж}_2-\text{г}} - \sigma_{\text{ж}_1-\text{ж}_2} - \sigma_{\text{ж}_1-\text{г}}, [f] = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (4.78)$$

В состоянии взаимного насыщения жидкостей друг другом

$$f = \sigma_{\text{ж}_2-\text{г}}^{\text{нас}} - \sigma_{\text{ж}_1-\text{ж}_2}^{\text{нас}} - \sigma_{\text{ж}_1-\text{г}}^{\text{нас}}, \quad (4.79)$$

при этом $f = 0$ (растекание прекращается), поэтому уравнение (4.79) принимает вид

$$0 = \sigma_{\text{ж}_2-\text{г}}^{\text{нас}} - \sigma_{\text{ж}_1-\text{ж}_2}^{\text{нас}} - \sigma_{\text{ж}_1-\text{г}}^{\text{нас}}. \quad (4.80)$$

Из уравнения (4.80) можно получить соотношение, называемое *правилом Антонова*. Согласно правилу Антонова, поверхностное натяжение на границе двух взаимнонасыщенных жидкостей приблизительно равно разности между поверхностными натяжениями этих жидкостей на границе с газом:

$$\sigma_{ж_1-ж_2}^{\text{нас}} = \sigma_{ж_2-\Gamma}^{\text{нас}} - \sigma_{ж_1-\Gamma}^{\text{нас}}. \quad (4.81)$$

В уравнении (4.81) $\sigma_{ж_2-\Gamma}^{\text{нас}}$ – поверхностное натяжение более полярной жидкости.

Растекание жидкости с меньшим поверхностным натяжением по поверхности жидкости с бóльшим поверхностным натяжением является одним из проявлений *эффекта Марангони*, под которым понимают движение (течение) в поверхностных слоях, вызываемое градиентом поверхностного натяжения.

Эффект Марангони играет существенную роль в процессах массопереноса (экстракция, адсорбция и др.). Он проявляется в изменении коэффициента массопередачи благодаря возникновению межфазной конвекции и в изменении поверхности фазового контакта (при малой толщине одной из фаз). В частности, эффект Марангони влияет на устойчивость пленок.

В общем случае различают *контактное смачивание* (трехфазное явление) и *иммерсионное смачивание*, которое наблюдается при погружении твердого тела в жидкость (двухфазное явление). Иммерсионное смачивание обычно реализуется при смачивании порошков и мелких частиц. Основной количественной характеристикой иммерсионного смачивания является теплота смачивания; смачивание представляет собой экзотермический процесс ($\Delta H < 0$), поскольку в данном случае граница раздела фаз «твердое тело – газ» полностью замещается границей раздела фаз «твердое тело – жидкость», а $\sigma_{\text{т}-\Gamma} > \sigma_{\text{т}-ж}$.

4.10. Смачивание реальных твердых тел. Изменение свойств поверхностей при помощи ПАВ

При смачивании реальных твердых тел необходимо учитывать неизбежную шероховатость поверхности этих тел. Шероховатость характеризует микрорельеф поверхности твердого тела, т. е. наличие впадин, выступов и прочих дефектов на этой поверхности. Количественно шероховатость определяют при помощи коэффициента шероховатости $K_{\text{ш}}$, который представляет собой отношение фактической площади поверхности (с учетом площади

выступов, впадин и т. д.) S^* к площади проекции поверхности на горизонтальную плоскость S :

$$K_{\text{ш}} = \frac{S^*}{S}. \quad (4.82)$$

Величина коэффициента шероховатости всегда больше единицы ($K_{\text{ш}} > 1$). Поверхность металлов даже после их шлифовки характеризуется величиной $K_{\text{ш}} = 1,005-1,010$.

Величины углов смачивания жидкостью гладкой (Θ) и шероховатой поверхности ($\Theta_{\text{ш}}$) связаны уравнением Венцеля – Дерягина (4.83):

$$K_{\text{ш}} = \frac{\cos \Theta_{\text{ш}}}{\cos \Theta}. \quad (4.83)$$

Так как $K_{\text{ш}} > 1$, то $|\cos \Theta_{\text{ш}}| > |\cos \Theta|$. При смачивании ($\Theta < 90^\circ$, $\cos \Theta > 0$) $\cos \Theta_{\text{ш}} > \cos \Theta$, $\Theta_{\text{ш}} < \Theta$, поэтому шероховатость увеличивает смачиваемость; при несмачивании ($\Theta > 90^\circ$, $\cos \Theta < 0$) $\cos \Theta_{\text{ш}} < \cos \Theta$, $\Theta_{\text{ш}} > \Theta$, поэтому шероховатость увеличивает несмачиваемость. Иначе говоря, при увеличении степени развитости смачиваемой поверхности происходит усиление процессов смачивания или несмачивания жидкостью этой поверхности.

На практике часто возникает проблема, связанная с изменением природы поверхности материала без изменения свойств объема этого материала. Другими словами, иногда есть необходимость сделать поверхность полярного материала (керамика, древесина и т. д.), являющегося гидрофильным (смачиваемым водой), гидрофобной (не смачиваемой водой). И наоборот, порой нужно, чтобы поверхность неполярного материала (полиэтилен, полистирол и т. д.), являющегося олеофильным (смачиваемым маслом), сделать олеофобной (не смачиваемой маслом). В первом случае говорят о *гидрофобизации (олеофилизации)*, а во втором – о *гидрофилизации (олеофобизации)* поверхности*.

Существует два основных способа изменения природы поверхности материала – *адгезионная* и *адсорбционная лиофилизация (лиофобизация)*.

* Более общим термином является *лиофилизация (лиофобизация)* поверхности, т. е. приближение поверхности по свойствам к какому-то растворителю: о гидрофилизации говорят, если растворитель (жидкость) является полярным, а об олеофилизации – если растворитель (жидкость) неполярен.

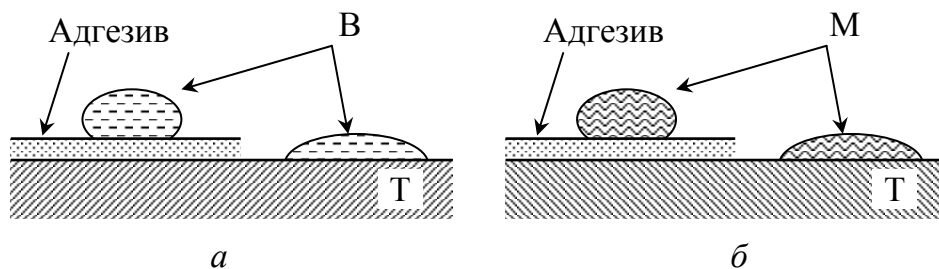


Рис. 4.27. Адгезионная гидрофобизация (а) и гидрофилизация (б) поверхности:
 В (вода) – полярная жидкость;
 М (масло) – неполярная жидкость

При адгезионной лиофилизации (лиофобизации) на поверхность материала наносят слой адгезива, который образует прочный адгезионный контакт с поверхностью материала, но обладает другими поверхностными характеристиками (рис. 4.27). Примерами адгезионной гидрофобизации могут служить покраска древесины масляными или эмалевыми (алкидными) красками, а также воронение стали.

При адсорбционной лиофилизации (лиофобизации) на поверхность материала тем или иным способом наносят ПАВ, которое образует на поверхности этого материала мономолекулярный слой. Вследствие определенной ориентации ПАВ при его адсорбции на твердой поверхности результатом адсорбции ПАВ и является изменение природы поверхности (рис. 4.28). Примером адсорбционной гидрофобизации служит обработка тканей специальными составами для придания ей водоотталкивающих свойств (брэзент для палаток, ткани для одежды и т. д.).

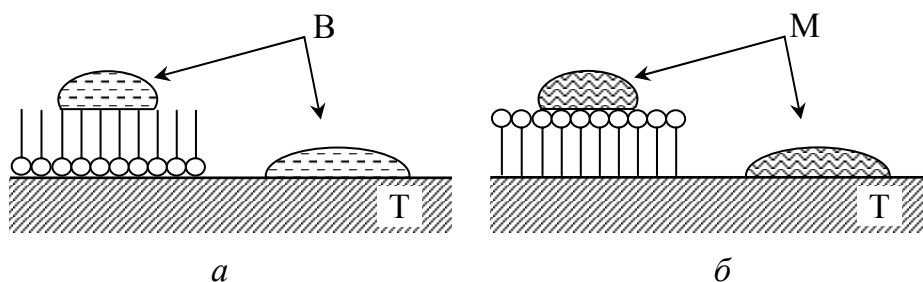


Рис. 4.28. Адсорбционная гидрофобизация (а) и гидрофилизация (б) поверхности:
 В (вода) – полярная жидкость;
 М (масло) – неполярная жидкость; О — — ПАВ

Каждый из способов имеет свои достоинства и недостатки. Адсорбционная лиофилизация (лиофобизация) требует меньшего расхода модификатора поверхности, чем адгезионная: толщина мономолекулярного слоя ПАВ не превышает несколько десятков ангстрем ($d < 10^{-9}$ м), а толщина адгезионного покрытия варьируется от долей микрометра до миллиметров ($d = 10^{-4} - 10^{-3}$ м). С другой стороны, прочность контакта «адгезив – субстрат» обычно значительно выше, чем энергия связи молекул ПАВ с поверхностью, вследствие чего нанесенное адгезионным способом покрытие, как правило, более стойко и долговременно.

5. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

5.1. Предмет электрохимии. Сильные и слабые электролиты. Закон разбавления Оствальда

Электрохимия представляет собой раздел физической химии, в котором изучаются процессы, связанные с *переносом заряда* в различных физико-химических системах (растворы, расплавы, твердые электролиты), а также явления, возникающие при переносе заряда через границу раздела двух фаз. Иным образом электрохимию можно определить как науку, изучающую физико-химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или происходящие под действием электрического тока.

В конце XIX в. шведским физико-химиком С. Аррениусом была разработана *теория электролитической диссоциации*. Согласно этой теории, некоторые вещества, получившие название *электролитов*, при растворении в воде распадаются на положительно («+») и отрицательно («-») заряженные ионы, называемые соответственно *катионами* и *анионами**. Количество образующихся при диссоциации (распаде) веществ зарядов положительно и отрицательно заряженных частиц одинаково, поэтому раствор в целом остается электронейтральным. Различают сильные и слабые электролиты.

Сильные электролиты – это вещества, которые при растворении в воде *полностью* диссоциируют на ионы (NaCl, H₂SO₄, NaOH и др.).

Слабые электролиты – это вещества, которые при растворении в воде диссоциируют на ионы лишь частично (CH₃COOH, NH₄OH, H₂CO₃, H₂S и др.). Для описания свойств растворов слабых электролитов используют понятие *степени диссоциации* α :

$$\alpha = \frac{n}{n_0}, \quad (5.1)$$

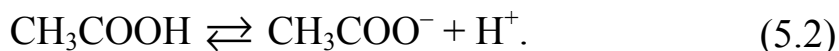
* Более общим является определение электролитов как веществ, в которых в заметной концентрации присутствуют ионы, обуславливающие прохождение электрического тока (ионную проводимость). Различают твердые электролиты, растворы электролитов и ионные расплавы.

где n – количество молекул растворенного вещества (электролита), распавшихся на ионы; n_0 – исходное количество молекул растворенного вещества.

Степень диссоциации (α) слабого электролита зависит от природы этого электролита, природы растворителя, температуры и концентрации растворенного вещества. Так как $n < n_0$, то для слабых электролитов $\alpha < 1$.

Не следует отождествлять понятия растворимости электролита и его силы (способности к диссоциации). Вещество может быть плохо растворимо в воде и являться сильным электролитом (например сульфат бария BaSO_4 в воде), и наоборот, хорошо растворяться, но при этом практически не диссоциировать (распасться на ионы) в растворителе (например этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в воде).

В растворах слабых электролитов между ионами и непродиссоциировавшими молекулами устанавливается равновесие. Рассмотрим это равновесие на примере процесса диссоциации уксусной кислоты:



Количественной характеристикой процесса диссоциации является *константа диссоциации* K_d . Для процесса (5.2) константа диссоциации (K_d) может быть выражена следующим образом:

$$K_d = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \quad (5.3)$$

где C_{H^+} и $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ – равновесные концентрации ионов H^+ и CH_3COO^- , образовавшихся при диссоциации молекул CH_3COOH , моль \cdot л $^{-1}$; $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – равновесная концентрация непродиссоциировавших молекул CH_3COOH , моль \cdot л $^{-1}$.

Как видно из уравнения (5.3), K_d , по существу, является концентрационной константой равновесия ($K_C = K_d$) процесса диссоциации слабого электролита. Величина константы диссоциации K_d зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от температуры и не зависит от концентрации слабого электролита в растворе (строго говоря, только при малых концентрациях растворов, при больших концентрациях при описании диссоциации следует применять понятие активности – см. подраздел. 5.3).

Выведем уравнение, связывающее степень (α) и константу диссоциации (K_d) слабого электролита (на примере CH_3COOH). Из (5.1), с учетом (4.2), следует, что $C_{\text{H}^+} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \alpha C_0$ (C_0 – исходная концентрация CH_3COOH , моль \cdot л $^{-1}$), тогда $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1 - \alpha)C_0$. Подставляя эти соотношения в уравнение (5.3), получим формулу

$$K_d = C_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{1}{V} \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (5.4)$$

где $V = \frac{1}{C_0}$ – разведение раствора (величина, обратная концентрации раствора), л \cdot моль $^{-1}$.

Уравнение (5.4) представляет собой закон разведения (или разбавления) *Оствальда*. Если степень диссоциации слабого электролита в растворе невелика ($\alpha \ll 1$), то, учитывая, что при малых α ($\alpha \ll 1$) знаменатель дроби в (5.4) близок к единице ($(1 - \alpha) \approx 1$), уравнение (5.4) можно записать в более простом виде:

$$K_d \approx C_0 \alpha^2 \approx \frac{\alpha^2}{V}. \quad (5.5)$$

На практике такое упрощение применимо, если $\alpha \leq 0,01$. Выражая из (5.5) степень диссоциации α , получаем:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C_0}} \approx \sqrt{K_d V}. \quad (5.6)$$

Как следует из уравнения (5.6), степень диссоциации слабого электролита (α) тем больше, чем больше разведение раствора (V); по этой причине уравнение (5.4) получило название закона *разведения Оствальда*. Зависимость $\alpha = f(C)$ имеет вид, изображенный на рис. 5.1. Как видно из формулы (5.4) и рис. 5.1, степень диссоциации слабого электролита (α) уменьшается при увеличении концентрации этого электролита в растворе. Используя (5.6), легко показать, что степень диссоциации слабого электролита изменяется в пределах от 0 до 1:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \alpha = 1; \quad \lim_{C \rightarrow \infty} \alpha = 0.$$

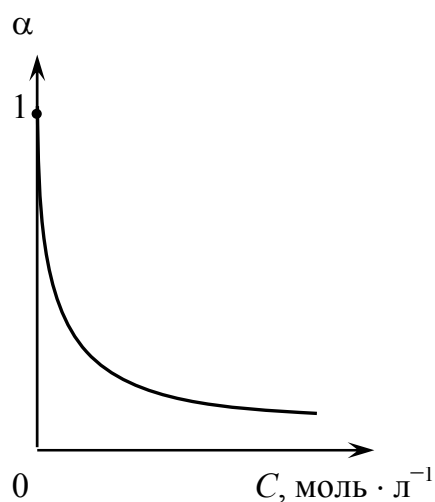


Рис. 5.1. Зависимость степени диссоциации слабого электролита (α) от его концентрации в растворе (C)

При помощи теории электролитической диссоциации Аррениуса можно качественно объяснить важнейшие свойства растворов электролитов, однако эта теория имеет ряд недостатков:

1) в ней не учитывается взаимодействие между ионами (вследствие этого теория применима только для разбавленных растворов, в которых этими взаимодействиями можно пренебречь);

2) не учитывается взаимодействие ионов с молекулами растворителя (сольватация (в водных растворах – гидратация) ионов);

3) не объясняются причины, вызывающие диссоциацию.

Эти (и другие) недостатки были устранены при разработке теории сильных электролитов другими исследователями (Бьеррум, Бренстед, Алексеев, Семенченко, Дебай, Гюккель, Онзагер и др.).

5.2. Активность, средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности сильного электролита. Ионная сила раствора

Концентрация заряженных частиц (катионов и анионов) в растворах сильных электролитов достаточно велика (по сравнению с растворами слабых электролитов той же концентрации), поэтому при описании их свойств нельзя не учитывать электростатическое

взаимодействие (притяжение или отталкивание) между ионами (даже в области сильно разбавленных растворов). Для учета этого взаимодействия при описании растворов сильных электролитов используют понятие *активности*:

$$a = \gamma_C C; \quad a = \gamma_m m, \quad (5.7)$$

где a – активность, т. е. та концентрация, которую бы имел раствор, если бы он вел себя как идеальный; γ_C и γ_m – молярный и моляльный коэффициенты активности; C и m – молярная и моляльная концентрации раствора.

Коэффициент активности (γ) характеризует силы межйонного взаимодействия, он показывает, насколько свойства реального раствора отличаются от свойств идеального раствора.

На практике при описании свойств растворов сильных электролитов используют моляльную концентрацию, при этом активности катионов и анионов рассчитывают по формулам:

$$a_+ = \gamma_+ m_+ = \gamma_+ \nu_+ m; \quad a_- = \gamma_- m_- = \gamma_- \nu_- m, \quad (5.8)$$

где γ_+ и γ_- – моляльные коэффициенты активности катиона и аниона; m_+ и m_- – моляльные концентрации катиона и аниона; ν_+ и ν_- – ионные стехиометрические коэффициенты катиона и аниона, показывающие, какое количество ионов образуется при диссоциации одной «молекулы» электролита (какое количество молей катионов и анионов образуется при диссоциации одного моля электролита).

Экспериментально невозможно определить активности (a_+ и a_-) или коэффициенты активности (γ_+ и γ_-) отдельных ионов, поскольку невозможно получить растворы, содержащие только положительные или только отрицательные ионы. Для того чтобы обойти это затруднение, вводят понятие *средней ионной активности* (a_{\pm}), которую рассчитывают как среднее геометрическое из активностей катиона и аниона:

$$a_{\pm} = \left(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}. \quad (5.9)$$

Величину средней ионной активности (a_{\pm}) можно рассчитать по уравнению

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \nu_{\pm} m, \quad (5.10)$$

где γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности; v_{\pm} – средний ионный стехиометрический коэффициент, который можно рассчитать по формуле

$$v_{\pm} = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}}. \quad (5.11)$$

Так, например, для сульфата натрия (Na_2SO_4) и хлорида натрия (NaCl), диссоциирующих в воде по уравнениям:



величины среднего ионного стехиометрического коэффициента составят:

$$v_{\pm, \text{Na}_2\text{SO}_4} = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}} = \left(2^2 \cdot 1^1 \right)^{\frac{1}{2+1}} = \sqrt[3]{4} \approx 1,59$$

и

$$v_{\pm, \text{NaCl}} = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}} = \left(1^1 \cdot 1^1 \right)^{\frac{1}{1+1}} = \sqrt{1} = 1$$

соответственно.

Значение среднего ионного коэффициента активности γ_{\pm} можно определить по справочнику либо рассчитать с помощью *предельного закона Дебая – Гюккеля*:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}, \quad (5.12)$$

где A – коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости (ϵ) растворителя:

$$A = \frac{1,823 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}, \quad (5.13)$$

$A = 0,509$ для водных растворов при $T = 298$ К; z_+ и z_- – заряды катиона и аниона; I – ионная сила раствора, рассчитываемая по формуле

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2, \quad (5.14)$$

где m_i и z_i – моляльная концентрация и заряд i -го иона, $m_i = v_i m$ ($m_+ = v_+ m$, $m_- = v_- m$).

Так, ионная сила 0,002-моляльного раствора фосфата калия (K_3PO_4) ($m_{K_3PO_4} = m = 0,002$ моль/кг H_2O) рассчитывается по формуле

$$I_{K_3PO_4} = \frac{1}{2} (m_{K^+} z_{K^+}^2 + m_{PO_4^{3-}} z_{PO_4^{3-}}^2),$$

и, поскольку $m_{K^+} = 3m_{K_3PO_4}$, $z_{K^+} = 1$, $m_{PO_4^{3-}} = m_{K_3PO_4}$, $z_{PO_4^{3-}} = 3$, то

$$I_{K_3PO_4} = \frac{1}{2} (3 \cdot m \cdot 1^2 + m \cdot 3^2) = 6m = 0,012.$$

При разбавлении раствора силы межйонного взаимодействия по причине увеличения расстояния между ионами уменьшаются, и в бесконечно разбавленном растворе, когда ионы находятся на больших расстояниях друг от друга, энергия взаимодействия между ионами приближается к нулю, тогда

$$\lim_{m \rightarrow 0} \gamma = 1, \quad \lim_{m \rightarrow 0} a = m.$$

В растворах слабых электролитов концентрация ионов мала, и энергия взаимодействия между ионами невелика. Вследствие этого при описании свойств растворов слабых электролитов можно использовать понятие не активности, а концентрации. Так, например, расчет водородного показателя (рН) растворов слабых кислот (CH_3COOH и др.) проводят по формуле

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg(\alpha C_0), \quad (5.15)$$

а константу диссоциации (константу равновесия процесса диссоциации) слабого электролита часто выражают через равновесные концентрации (см. формулу (5.3), подраздел 5.1).

Вместе с тем, при строгом описании диссоциации слабых электролитов необходимо учитывать взаимодействие между ионами в растворе, и константу равновесия реакции диссоциации следует выражать через активности ее участников. Так, например, термодинамическая константа равновесия (K_a) реакции (4.1) выражается как

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}}, \quad (5.16)$$

где a_{H^+} , $a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ и $a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – равновесные активности ионов H^+ , CH_3COO^- , образовавшихся при диссоциации молекул CH_3COOH , и равновесная активность непродиссоциировавших молекул CH_3COOH .

Термодинамическая константа равновесия K_a зависит только от природы участников реакции и температуры и не зависит от активностей участников реакции диссоциации (при любых концентрациях растворов). Если концентрация раствора слабого электролита невелика, то можно считать, что $K_a \approx K_C$, и применять для описания этого процесса $K_C = K_D$ (см. подраздел 5.1).

При необходимости использования в расчетах активностей отдельных ионов (катионов или анионов) принимают, что

$$a_+ \approx a_- \approx a_{\pm}, \quad (5.17)$$

т. е. выражают активность отдельных ионов через среднюю ионную активность. Так, например, расчет водородного показателя растворов сильных кислот (HCl , H_2SO_4 и др.) проводят по формуле

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\pm} = -\lg(\gamma_{\pm} v_{\pm} m). \quad (5.18)$$

5.3. Удельная, молярная и эквивалентная электрические проводимости. Закон Кольрауша

Под *электропроводностью*, или *электрической проводимостью*, (σ) понимают способность вещества (или раствора) проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля; электропроводность – величина, обратная электросопротивлению (R):

$$\sigma = \frac{1}{R}, [\sigma] = \text{См (сименс) или Ом}^{-1}. \quad (5.19)$$

Удельная электрическая проводимость (κ) – это проводимость столбика раствора, помещенного между двумя одинаковыми параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга и имеющими площадь по 1 м²; κ – величина, обратная удельному электрическому сопротивлению (ρ):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, [\kappa] = \text{См} \cdot \text{м}^{-1} (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}). \quad (5.20)$$

Электросопротивление (R) связано с удельным электросопротивлением (ρ) соотношением

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (5.21)$$

где l и S – длина и площадь поперечного сечения проводника.

Подставляя (5.19) и (5.21) в (5.22), получим:

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{S} = \sigma \frac{l}{S}. \quad (5.22)$$

Согласно закону Ома:

$$U = IR. \quad (5.23)$$

Подставляя R из (5.23) в (5.22), получим:

$$\kappa = \frac{I}{U} \frac{l}{S} = \frac{I/S}{U/l} = \frac{j}{E}. \quad (5.24)$$

Из (5.24) следует, что величина удельной электропроводности (κ) численно равна плотности тока (j , $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$), протекающего через раствор при напряженности электрического поля (E), равной $1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

Эквивалентная электрическая проводимость (λ , или λ) представляет собой электропроводность раствора, помещенного между двумя одинаковыми параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга; при этом площадь электродов должна быть такой, чтобы в объеме раствора между ними содержался 1 моль экв растворенного вещества:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_N} = \kappa V, [\lambda] = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}, \quad (5.25)$$

где C_N – нормальная концентрация раствора, $\text{моль экв} \cdot \text{м}^{-3}$; V – разведение, величина, обратная концентрации, $\text{м}^3 \cdot \text{моль экв}^{-1}$.

Если выразить концентрацию C_N в $\text{моль экв} \cdot \text{л}^{-1}$, то, чтобы связать κ , выраженную в $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, и λ , выраженную в $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}$, уравнение (5.25) записывают в виде (5.26):

$$\lambda = \frac{\kappa}{10^3 C_N}, [\lambda] = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}. \quad (5.26)$$

С увеличением разбавления растворов электролитов эквивалентная электрическая проводимость растет и в области предельно разбавленных растворов стремится к предельному значению λ_0 (λ_∞):

$$\lim_{C \rightarrow 0} \lambda = \lambda_0, \text{ или } \lim_{V \rightarrow \infty} \lambda = \lambda_\infty.$$

Предельная эквивалентная электрическая проводимость (λ_0) – это электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами. Величина предельной эквивалентной электропроводности раствора электролита представляет собой сумму независимых друг от друга величин предельных эквивалентных электрических проводимостей катиона (λ_0^+) и аниона (λ_0^-):

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (5.27)$$

Уравнение (5.27) справедливо для любых (сильных и слабых) электролитов и называется *законом Кольрауша*, который иногда формулируют следующим образом: *в бесконечно (предельно) разбавленном растворе ионы движутся независимо друг от друга*.

Молярная электрическая проводимость (λ_m или μ) представляет собой электропроводность раствора, помещенного между двумя одинаковыми параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга; при этом площадь электродов должна быть такой, чтобы в объеме раствора между ними содержался 1 моль растворенного вещества:

$$\mu = \frac{\kappa}{C_m}, \quad [\mu] = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (5.28)$$

Эквивалентная и молярная электрические проводимости связаны между собой простым соотношением

$$\mu = \lambda n, \quad (5.29)$$

где n – количество молей эквивалентов в одном моле вещества.

Очевидно, что для электролитов типа HCl, CH₃COOH, KCl $n = 1$ и $\mu = \lambda$ (численно).

Удельная (κ), эквивалентная (λ) и молярная (μ) электропроводности как сильных, так и слабых электролитов зависят от природы этих электролитов, их концентрации в растворе, природы

растворителя и температуры. Рассмотрим более подробно влияние каждого из указанных параметров на κ и λ .

1. *Концентрация раствора электролита.* Как видно из рис. 5.2, а, эквивалентная электропроводность растворов электролитов уменьшается с ростом концентрации растворов. Причины этой зависимости для сильных и слабых электролитов различны.

Увеличение концентрации сильного электролита в растворе приводит к пропорциональному увеличению концентрации в растворе ионов этого электролита (сильный электролит на ионы диссоциирует полностью). Силы электростатического взаимодействия между ионами при этом увеличиваются, вследствие чего уменьшаются подвижность (скорость движения) ионов и эквивалентная электрическая проводимость. Мерой сил электростатического взаимодействия между ионами в растворах сильных электролитов является коэффициент электропроводности f :

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_0}, \text{ или } f_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_{0,i}}, \quad (5.30)$$

показывающий, во сколько раз эквивалентная электрическая проводимость i -го иона в растворе с определенной концентрацией электролита (λ_i) меньше эквивалентной электрической проводимости этого иона в бесконечно разбавленном растворе ($\lambda_{0,i}$).

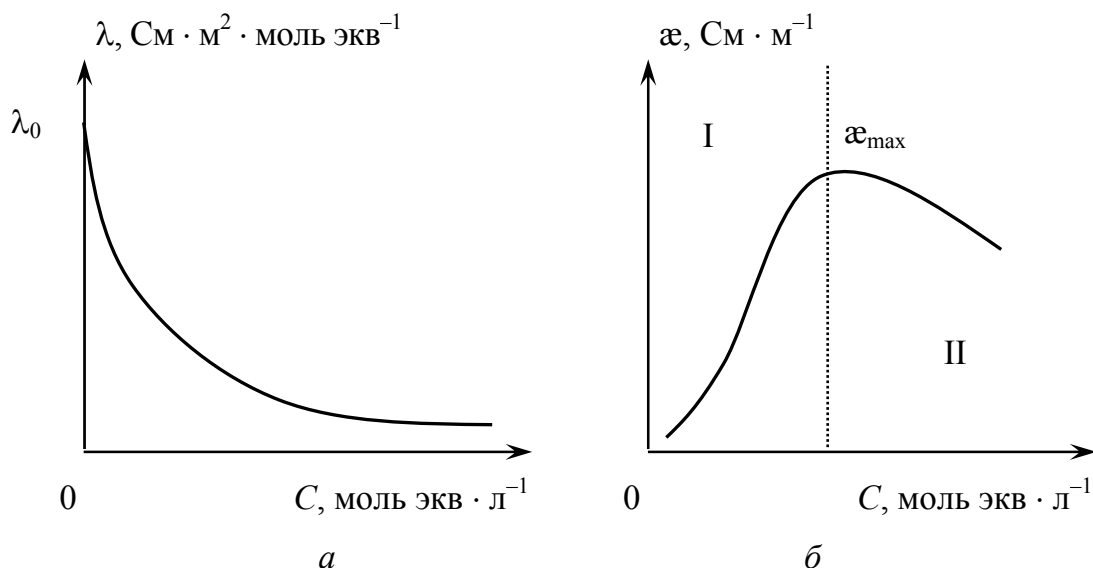


Рис. 5.2. Зависимость эквивалентной (а) и удельной (б) электрической проводимости раствора электролита от концентрации этого раствора

Слабые электролиты в растворе диссоциируют на ионы лишь частично, причем степень их диссоциации резко уменьшается с ростом концентрации электролита (рис. 5.1, уравнение (5.6)), поэтому концентрация ионов в растворах слабых электролитов при любых их концентрациях невелика, и электростатическим взаимодействием между этими ионами можно пренебречь ($f = 1$). Уменьшение λ с ростом концентрации для растворов слабых электролитов обусловлено именно тем, что α этих веществ с ростом концентрации уменьшается:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}. \quad (5.31)$$

Комбинируя уравнения (5.30) и (5.31), можно получить соотношение, связывающее λ и λ_0 для любых электролитов:

$$\lambda = \alpha f \lambda_0, \quad (5.32)$$

которое для сильных электролитов ($\alpha = 1$) превращается в формулу (5.30), а для слабых ($f = 1$) – в формулу (5.31).

Как видно из рис. 5.2, б, зависимость $\alpha = f(C)$ носит экстремальный характер, возрастает с ростом концентрации при малых C (область I), достигает максимального значения (α_{\max}) и уменьшается при дальнейшем увеличении концентрации (область II).

Выражая α через λ , подставим (5.32) в (5.25) и получим:

$$\alpha = \lambda C = \alpha f \lambda_0 C. \quad (5.33)$$

Учитывая (5.33), увеличение удельной электропроводности с ростом концентрации электролита в области I можно объяснить тем, что в данном случае решающее влияние на величину удельной электропроводности оказывает увеличение концентрации ионов электролита, осуществляющих перенос заряда в растворе.

Во II области уменьшение эквивалентной электрической проводимости, обусловленное либо торможением ионов (для сильных электролитов), либо уменьшением степени диссоциации (для слабых электролитов), преобладает над ростом концентрации электролита в растворе, что и приводит к уменьшению удельной электрической проводимости (α) с ростом концентрации во II области.

2. *Природа электролита.* Поскольку степень диссоциации (α) слабых электролитов зависит от концентрации сильнее, чем коэф-

коэффициент электропроводности (f) сильных электролитов, зависимость $\lambda = f(C)$ для сильных электролитов (рис. 5.3, *a*, кривые 1–3) более пологая, чем для слабых (рис. 5.3, *a*, кривая 4). Другими словами, эквивалентная электрическая проводимость для слабых электролитов с ростом концентрации уменьшается быстрее, чем для сильных.

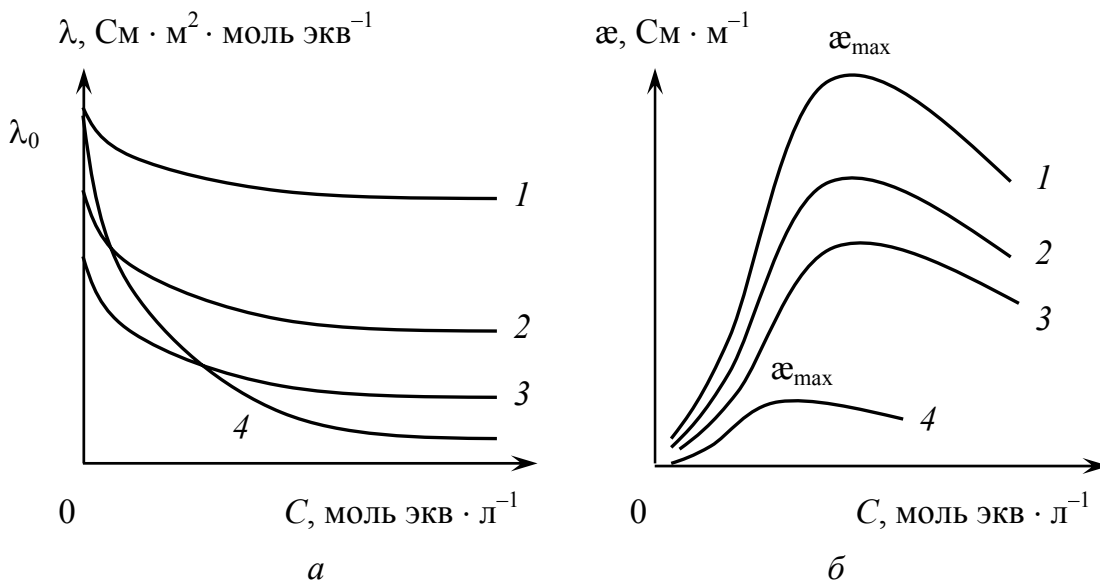


Рис. 5.3. Концентрационные зависимости эквивалентной (*a*) и удельной (*б*) электрической проводимости растворов электролитов: 1 – сильные кислоты; 2 – сильные основания (щелочи); 3 – соли; 4 – слабые кислоты

Заметим, что в области малых концентраций (при $C \rightarrow 0$) удельная электропроводность растворов электролитов равна не 0, а удельной электропроводности растворителя ($\kappa_{\text{р-ра}} \rightarrow \kappa_{\text{р-ля}}, \kappa \neq 0$).

В водных растворах эквивалентная электрическая проводимость ионов H^+ (H_3O^+) и OH^- имеет аномально высокое значение:

$$\lambda_{0,\text{H}^+} > \lambda_{0,\text{OH}^-} \gg \lambda_{0,i},$$

где $\lambda_{0,i}$ – предельная эквивалентная электрическая проводимость любого, кроме H^+ или OH^- , иона.

Вследствие этого для различных групп соединений наблюдается следующее соотношение величин эквивалентных электрических проводимостей (для одинаковых концентраций растворов электролитов):

$$\lambda_{\text{кислота}} > \lambda_{\text{основание}} > \lambda_{\text{соль}},$$

что и проиллюстрировано на рис. 5.3, а (кривые 1–3).

Поскольку удельная (κ) и эквивалентная электрические проводимости (λ) растворов электролитов связаны соотношением (5.33), очевидно, что удельные электропроводности различных групп сильных электролитов (кислоты, основания, соли) соотносятся так же, как и их эквивалентные электрические проводимости (при равных C):

$$\kappa_{\text{кислота}} > \kappa_{\text{основание}} > \kappa_{\text{соль}},$$

что и продемонстрировано на рис. 5.3, б (кривые 1–3).

Вследствие того что концентрация ионов в растворах слабых электролитов значительно ниже, чем в растворах сильных электролитов той же концентрации, величина κ для слабых электролитов намного меньше, чем для сильных (рис. 5.3, б). Как видно из рис. 5.3, б, экстремальный характер зависимости $\kappa = f(C)$ для слабых электролитов выражен менее интенсивно, чем для сильных, причем максимум удельной электропроводности для них наблюдается при меньших концентрациях электролита в растворе.

3. *Природа растворителя.* Согласно эмпирическому правилу Вальдена – Писаржевского, для любого иона или электролита

$$\lambda_0 \eta_0 = \text{const}, \quad (5.34)$$

где η_0 – вязкость чистого растворителя.

Таким образом, эквивалентная, а следовательно, и удельная электрическая проводимость растворов электролитов обратно пропорциональна вязкости растворителя η_0 , иначе говоря, увеличение вязкости растворителя η_0 приводит к уменьшению электропроводности растворов на его основе.

Предельная эквивалентная электрическая проводимость раствора электролита (λ_0), вязкость растворителя (η_0) и его диэлектрическая проницаемость (ϵ_0) связаны соотношением

$$\lambda_0 \eta_0 = A e^{-\frac{B}{\epsilon_0}}, \quad (5.35)$$

где A и B – эмпирические константы.

Как видно из соотношения (5.35), величина эквивалентной (и удельной) электрической проводимости раствора увеличивается

при увеличении диэлектрической проницаемости (полярности) растворителя. Уравнение (5.35) применимо, однако, только для больших ионов в разбавленных растворах, когда электростатическое взаимодействие между ионами невелико.

4. *Влияние температуры.* Вязкость растворителя экспоненциально уменьшается с ростом температуры (5.36):

$$\eta_{0,T} = ae^{\frac{b}{T}}, \quad (5.36)$$

где $\eta_{0,T}$ – вязкость растворителя при температуре T ; a – предэкспоненциальный множитель; b – константа, зависящая от природы растворителя.

Вследствие этого при повышении температуры ионы могут перемещаться в растворе с меньшими энергетическими затруднениями, и для температурной зависимости предельной эквивалентной электропроводности выполняется соотношение

$$\lambda_{0,T} = Ae^{-\frac{E_\lambda}{RT}}, \quad (5.37)$$

где $\lambda_{0,T}$ – предельная эквивалентная электрическая проводимость раствора электролита при температуре T ; A – предэкспоненциальный множитель; E_λ – энергия активации эквивалентной электропроводности (подвижности ионов) электролита в растворе.

На практике при описании температурной зависимости λ_0 часто используют эмпирическое соотношение

$$\lambda_{0,T} = \lambda_{0,298}(1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2). \quad (5.38)$$

При температурах, близких к комнатной (298 К), коэффициентом β в уравнении (5.38) можно пренебречь и рассчитывать величину $\lambda_{0,T}$ по формуле

$$\lambda_{0,T} = \lambda_{0,298}(1 + \alpha(T - 298)), \quad (5.39)$$

где α – температурный коэффициент электропроводности, значение которого для водных растворов электролитов находится в пределах $0,016 \leq \alpha \leq 0,022$ и составляет обычно $\approx 0,016$, $\approx 0,019$ и $\approx 0,022$ для сильных кислот, оснований и солей соответственно.

Удельная электрическая проводимость (κ) растворов электролитов, как и эквивалентная электропроводность, увеличивается

с ростом температуры, причем при температурах, близких к комнатной, эта зависимость также близка к линейной:

$$\kappa_T = \kappa_{298}(1 + \alpha(T - 298)). \quad (5.40)$$

Для сильных электролитов в области малых концентраций зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации может быть линеаризована в координатах $\lambda = f(\sqrt{C})$ (рис. 5.4). Величину λ_0 сильных электролитов определяют, используя эмпирическое уравнение Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{C}. \quad (5.41)$$

где B – эмпирическая константа, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{л}^{0,5} \cdot \text{моль экв}^{-1,5}$, которая из зависимости $\lambda = f(\sqrt{C})$ (рис. 5.4) определяется как $B = -\text{tg}\alpha = \text{tg}\beta$.

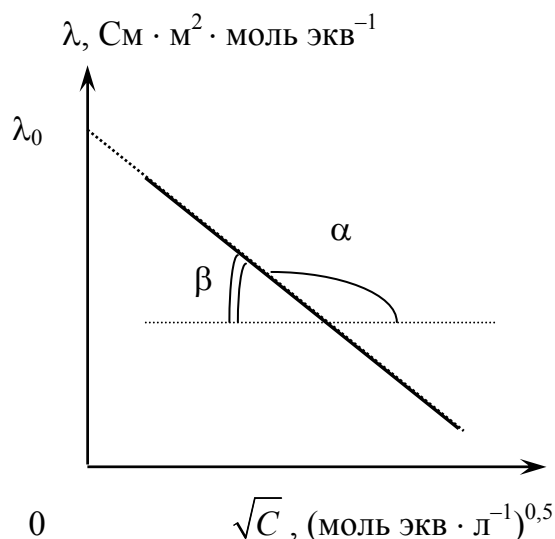


Рис. 5.4. Определение предельной эквивалентной электропроводности (λ_0) сильного электролита при помощи эмпирического уравнения Кольрауша

Поскольку величина эквивалентной электрической проводимости растворов слабых электролитов зависит от концентрации сильнее, чем для сильных электролитов (см. рис. 5.3, а), концентрационную зависимость λ для них в координатах $\lambda = f(\sqrt{C})$ линеаризовать не удастся, т. е. для слабых электролитов эмпирическое уравнение Кольрауша *неприменимо*.

Определить предельную эквивалентную электрическую проводимость слабых электролитов по экспериментальным данным

можно, используя закон разведения Оствальда. Подставив α из (5.31) в (5.4), выразим этот закон через λ и λ_0 :

$$K_d = C \frac{(\lambda/\lambda_0)^2}{1 - (\lambda/\lambda_0)} = C \frac{\lambda^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}. \quad (5.42)$$

Преобразуем уравнение (5.42) к так называемому линейному виду (5.43):

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_d \lambda_0^2} C \lambda. \quad (5.43)$$

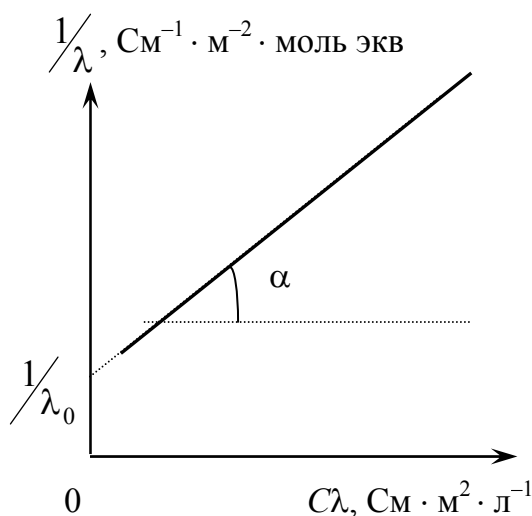


Рис. 5.5. Определение предельной эквивалентной электропроводности (λ_0) раствора слабого электролита и его константы диссоциации (K_d)

Из (5.43) видно, что, построив зависимость в координатах $1/\lambda = f(C\lambda)$, величину λ_0 можно найти как обратную длине отрезка (с учетом масштаба), отсекаемого прямой линией на оси ординат. Из этого же графика (рис. 5.5), зная λ_0 , можно определить и величину константы диссоциации слабого электролита (K_d):

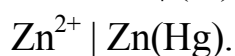
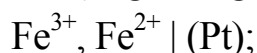
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{K_d \lambda_0^2},$$

откуда

$$K_d = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha \lambda_0^2}.$$

5.4. Электроды. Электродные потенциалы

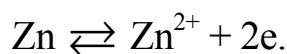
Примером простейшего электрода может служить металл (или неметалл), опущенный в раствор электролита, содержащий ионы этого металла (или неметалла). Медный электрод представляет собой медную пластинку, опущенную в раствор сульфата (или любой другой растворимой соли) меди. При записи электроды обозначают следующим образом:



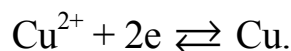
При этом вертикальная (или наклонная) черта (|) обозначает границу раздела фаз, *слева* от нее указываются вещества или ионы, находящиеся *в растворе*, *справа* – вещества, находящиеся *не в растворе* (чаще в твердой или газообразной, иногда в жидкой фазе). Запятой друг от друга отделяются ионы, находящиеся в одном растворе, или две конденсированные фазы, или газообразная и конденсированная фазы. В скобки заключается металл (например Pt) или неметалл (например С_{графит}), который не участвует в электродной реакции, но выступает в роли переносчика электронов.

В зависимости от природы металла (неметалла), концентрации (активности) ионов в растворе, температуры происходит перенос ионов из твердой фазы в раствор, либо наоборот, из раствора в твердую фазу. Если из двух электродов составить гальванический элемент (ГЭ) (см. подраздел 5.6), при изменении направления тока во внешней цепи которого на электродах (и в ГЭ) протекают те же реакции, но в противоположном направлении, то такие электроды (и сам ГЭ) называются *обратимыми*.

Примером обратимого электрода является упомянутый выше медный электрод: $\text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$. Примером *необратимого* электрода может являться цинковая пластинка, опущенная в раствор сульфата меди: $\text{CuSO}_4 \mid \text{Zn}$. Если такой электрод входит в состав гальванического элемента в качестве отрицательного электрода (анода), то на его поверхности протекает *процесс окисления* цинка:

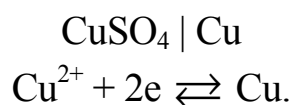


Ионы Zn^{2+} называются *окисленной формой* вещества. При изменении направления тока в элементе на электроде начнет протекать *процесс восстановления*, но не ионов Zn^{2+} , а ионов Cu^{2+} :



Металлическая медь (Cu) называется *восстановленной формой* вещества.

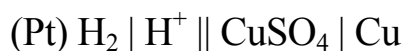
Каждый электрод характеризуют, записывая уравнение протекающей на нем электродной (или потенциалопределяющей) реакции, а также указывая величину его электродного потенциала. Электродная реакция на отдельно взятом электроде записывается как реакция восстановления, например:



Электродным потенциалом называется разность потенциалов между точками внутри различных образующих электрод фаз (например, металла и раствора), возникающая в результате перехода заряженных частиц из одной фазы в другую. Электродный потенциал обозначают в соответствии с электродной реакцией, например, потенциал указанного выше медного электрода записывается как $E_{Cu^{2+}/Cu}$, где над чертой (слева) записывают все, относящееся к окисленной форме, а под чертой (справа) – к восстановленной.

Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно, поэтому на практике находят относительную величину электродных потенциалов ($E_{эл}$), т. е. электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента, составленного из данного электрода и *электрода сравнения*, электродный потенциал которого принимается равным нулю. В настоящее время в качестве электрода сравнения выбран *стандартный водородный электрод* (СВЭ), представляющий собой платиновую пластинку, опущенную в раствор, активность ионов водорода (a_{H^+}) в котором равна единице ($a_{H^+} = a_{\pm} = 1$). Через раствор пропускается газообразный водород под давлением $p_{H_2} = 1$ атм. Принято, что при любых температурах потенциал этого электрода ($H^+ | H_2 (Pt)$) равен нулю: $E_{H^+/H_2}^\circ = 0$ В.

Стандартные электродные потенциалы $E_{\text{эл}}^{\circ}$ всех электродов получены путем формирования гальванического элемента (ГЭ), состоящего из СВЭ и исследуемого электрода при активностях всех участников электродного процесса, равных единице. При записи таких гальванических элементов СВЭ должен быть записан *слева*, а исследуемый электрод – *справа* (при этом диффузионный потенциал (см. ниже) должен быть устранен или сведен к минимуму). Например, при определении стандартного электродного потенциала медного электрода собирают следующий ГЭ:

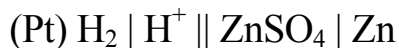


$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}} = E_+ - E_-.$$

При работе такого гальванического элемента электроны во внешней цепи перемещаются от стандартного водородного электрода к исследуемому медному электроду. Это означает, что на правом электроде протекает процесс восстановления катионов меди, а на левом – процесс окисления водорода. В этом случае электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС ГЭ) положительна, и потенциалу исследуемого электрода приписывается положительный знак:

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} > 0.$$

При работе гальванического элемента



электроны во внешней цепи переходят от цинкового электрода к стандартному водородному электроду. ЭДС такого гальванического элемента отрицательна, а потенциалу цинкового электрода приписывают отрицательный знак:

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} < 0.$$

Значения стандартных электродных потенциалов ($E_{\text{эл}}^{\circ}$) приведены в справочных таблицах. В этих таблицах электрод с более высоким электродным потенциалом имеет бóльшую тенденцию к восстановлению, а с менее высоким – к окислению. Это означает, что по относительному положению двух электродов в таблице можно судить о том, будет ли один из них восстанавливать другой при стандартных условиях.

Величина электродного потенциала ($E_{\text{эл}}$) зависит от природы электрода (природы электродной или потенциалопределяющей реакции), а также от температуры и активностей (концентраций, парциальных давлений) веществ, принимающих участие в электродной реакции.

Значение электродного потенциала $E_{\text{эл}}$ можно рассчитать при помощи уравнения Нернста (5.44):

$$E_{\text{эл}} = E_{\text{эл}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_{i=1}^n a_i^{v_i} (\text{окисл. формы})}{\prod_{j=1}^m a_j^{v_j} (\text{восст. формы})}, \quad (5.44)$$

где $E_{\text{эл}}$ – электродный потенциал, В; $E_{\text{эл}}^{\circ}$ – стандартный электродный потенциал (т. е. потенциал электрода при активностях всех участников электродной реакции, равных единице), В; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/К (как и в уравнении (2.26) и др. (см. прим. на с. 50)); T – абсолютная температура, К; z – количество моль электронов, поступающее во внешнюю цепь от электрода (или из внешней цепи на электрод) в результате одного пробега электродной реакции; F – число (постоянная) Фарадея (заряд, переносимый 1 моль заряженных частиц), 96 485 Кл · (моль экв)⁻¹; $\prod_{i=1}^n a_i^{v_i}$ (окисл. формы) и $\prod_{j=1}^m a_j^{v_j}$ (восст. формы) – произведения активностей веществ, образующихся на электроде в процессе окисления и восстановления, в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам (v_i и v_j) в уравнении электродной реакции.

При $T = 298$ К уравнение Нернста для электродного потенциала (5.44) можно записать в виде (5.45):

$$E_{\text{эл}} = E_{\text{эл}}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{\prod_{i=1}^n a_i^{v_i} (\text{окисл. формы})}{\prod_{j=1}^m a_j^{v_j} (\text{восст. формы})}, \quad (5.45)$$

учитывая, что при этой температуре (298 К) $(2,303RT)/F = 0,059$.

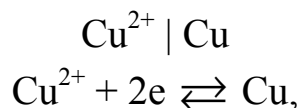
В электродных процессах могут принимать участие ионы, входящие в состав сильных и слабых электролитов, газы, твердые и жидкие вещества постоянного и переменного состава. Активности

ионов (a_+ и a_-) сильного электролита, участвующего в электродном процессе, принимают равными, согласно (5.17), средней ионной активности этого электролита (a_{\pm}). В случае слабых электролитов концентрации ионов рассчитывают с учетом степени диссоциации данного электролита. Активности газообразных участников электрохимического процесса при небольших давлениях принимают равными их парциальным давлениям ($a = p$). При этом следует помнить, что в уравнение Нернста записывается относительное давление газа, численно равное парциальному давлению этого газа, выраженному в атмосферах ($a = p / p^\circ$, где $p^\circ = 1$ атм). Активности индивидуальных твердых или жидких веществ, являющихся фазами постоянного состава, равны единице.

5.5. Классификация электродов

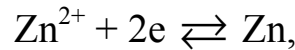
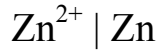
Как было упомянуто выше, если при изменении направления электрического тока во внешней цепи гальванического элемента протекает одна и та же электродная реакция, но в противоположных направлениях, то такой гальванический элемент и входящие в его состав электроды называются обратимыми. В зависимости от природы электродной реакции (реакции, протекающей на электроде и определяющей величину потенциала этого электрода) среди обратимых электродов различают электроды I и II рода, а также окислительно-восстановительные электроды. К электродам I рода часто относят также амальгамные и газовые электроды, которые иногда рассматривают как отдельные типы электродов.

Электроды I рода – это электроды, обратимые относительно катиона (или аниона). Электродами, обратимыми относительно катиона, являются металлические пластины, опущенные в раствор соли того же металла, например медный и цинковый электроды I рода:



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}},$$

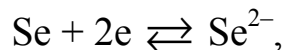
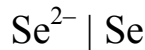
так как $a_{\text{Cu}} = 1$ (конденсированная фаза постоянного состава);



$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}},$$

так как $a_{\text{Zn}} = 1$ (конденсированная фаза постоянного состава).

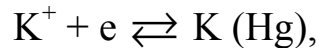
Примером электрода I рода, обратимого относительно аниона, является селеновый электрод:



$$E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} = E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Se}}}{a_{\text{Se}^{2-}}} = E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Se}^{2-}},$$

так как $a_{\text{Se}} = 1$ (конденсированная фаза постоянного состава).

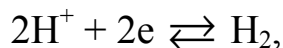
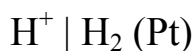
К электродам I рода относят также *амальгамные электроды*, составленные из амальгамы (раствора металла в ртути), находящейся в контакте с раствором, содержащим катионы этого же металла. Примером такого электрода может выступать калиевый амальгамный электрод:



$$E_{\text{K}^+/\text{K(Hg)}} = E_{\text{K}^+/\text{K}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{K(Hg)}}},$$

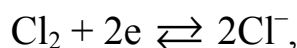
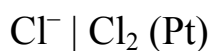
при этом обозначение электродного потенциала остается таким же, как для электрода I рода на основе соответствующего чистого металла (в соответствии с электродной реакцией), а уравнение Нернста не упрощается, как это было показано выше для электрода I рода, поскольку амальгама является фазой переменного состава, активность калия в которой зависит от состава амальгамы и не равна единице: $a_{\text{K(Hg)}} \neq 1$. С использованием амальгам удалось создать обратимые электроды, содержащие щелочные металлы, и измерить их стандартные электродные потенциалы в водных растворах.

К электродам I рода относят также *газовые электроды*, в качестве примеров которых рассмотрим газовые водородный и хлорный электроды:



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}},$$

поскольку $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ В}$;



$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2},$$

а также газовый кислородный электрод в щелочной среде (обратимый относительно аниона гидроксила):



$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} &= E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^\circ + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^4} = \\ &= E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^\circ + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}, \end{aligned}$$

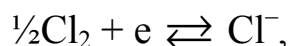
так как активность воды равна единице ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$).

Поскольку величины электродных потенциалов водородного и кислородного электродов зависят от активности в растворе ионов H^+ (OH^-), с помощью этих электродов можно определять рН растворов. Так как $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, $\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$, а при $T = 298 \text{ К}$ $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, получаем (при $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$):

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH};$$

$$E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^\circ - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^\circ + 0,059 \text{pOH}.$$

Следует также отметить, что величина электродного потенциала электрода не зависит от формы записи электродной реакции (коэффициентов в этом уравнении). Например, если записать уравнение реакции, протекающей на газовом хлорном электроде в виде



то уравнение Нернста будет иметь вид

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ + \frac{0,059}{1} \lg \frac{\sqrt{p_{\text{Cl}_2}}}{a_{\text{Cl}^-}},$$

что совпадает с приведенным выше выражением для $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$.

Электроды II рода – это электроды, обратимые относительно аниона (или катиона). Типичный электрод II рода представляет собой металлическую пластину, покрытую слоем труднорастворимого соединения этого металла и опущенную в раствор, насыщенный относительно этого труднорастворимого соединения. Раствор, кроме того, содержит хорошо растворимый электролит с одноименным анионом, т. е. анионом, входящим в состав труднорастворимого соединения.

Примером такого электрода может служить хлорсеребряный электрод II рода:



Активность катионов Ag^+ в насыщенном растворе хлорида серебра очень мала, а активность анионов Cl^- можно считать равной величине a_{\pm} сильного электролита KCl (в действительности она складывается из активности анионов Cl^- , образующихся при диссоциации KCl , и очень небольшой по величине активности

анионов Cl^- , образующихся при диссоциации труднорастворимого соединения AgCl). В соответствии с уравнением Нернста выражение для электродного потенциала данного электрода при $T = 298 \text{ K}$ имеет вид

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^{\circ} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-},$$

поскольку $a_{\text{Ag}} = a_{\text{AgCl}} = 1$ (конденсированные (твердые) фазы постоянного состава).

Из последнего уравнения видно, что величина электродного потенциала хлорсеребряного электрода II рода зависит только от активности анионов Cl^- , т. е. определяется концентрацией хорошо растворимого электролита. В соответствии с этим уравнением данный электрод рассматривается как обратимый относительно аниона (Cl^-). Учитывая, что активности катионов Ag^+ и анионов Cl^- в насыщенном растворе хлорида серебра связаны выражением $\text{PP}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$, уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода II рода можно записать в виде

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^{\circ} - 0,059 \lg \text{PP}_{\text{AgCl}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+},$$

рассматривая этот электрод как обратимый относительно катиона (Ag^+). Учитывая, что на рассматриваемом электроде происходит процесс восстановления катионов серебра ($\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$), формально его можно описать как серебряный электрод I рода. В этом случае уравнение Нернста для данного электрода имеет вид

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Поскольку левые части последних двух уравнений равны, равны и правые части:

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^{\circ} - 0,059 \lg \text{PP}_{\text{AgCl}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+},$$

откуда получаем выражение

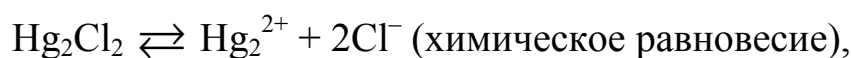
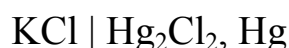
$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + 0,059 \lg \text{PP}_{\text{AgCl}},$$

которое в общем случае можно записать в виде

$$E_{\text{II}}^{\circ} = E_{\text{I}}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \text{ПР},$$

где E_{II}° и E_{I}° – стандартные электродные потенциалы электрода II рода и соответствующего ему электрода I рода; ПР – произведение растворимости труднорастворимого соединения, входящего в состав электрода II рода.

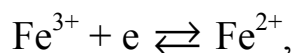
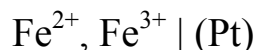
Широко используется на практике (в качестве электрода сравнения) каломельный (Hg_2Cl_2 – каломель) электрод II рода:



$$\begin{aligned} E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-} &= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2} = \\ &= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-}^{\circ} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}, \end{aligned}$$

поскольку $a_{\text{Hg}} = a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1$ (конденсированные фазы постоянного состава).

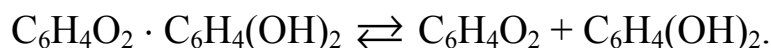
Окислительно-восстановительные электроды (или редокс (RedOx)-электроды) представляют собой пластинки из инертного металла (переносчика электронов), опущенные в раствор, содержащий обе формы (и окисленную, и восстановленную) основного вещества. Примером такого электрода может служить «железный» окислительно-восстановительный электрод:



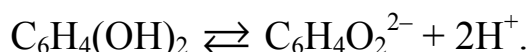
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Особый интерес в связи с широким использованием на практике представляет окислительно-восстановительный хингидронный

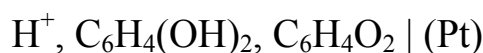
электрод – платиновая пластинка, опущенная в насыщенный раствор хингидрона. Хингидрон – сложное органическое вещество ($C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$), распадающееся в растворе на эквимольные (равные) количества хинона ($C_6H_4O_2$) и гидрохинона ($C_6H_4(OH)_2$):



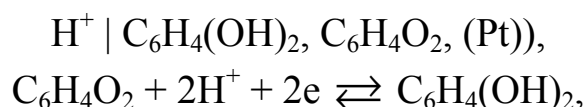
Гидрохинон, являясь слабой двухосновной кислотой, диссоциирует, образуя при этом анион, одинаковый по составу с хиноном:



Этот анион может окисляться до хинона. Ниже приведены схема, электродная реакция и уравнение Нернста для расчета электродного потенциала окислительно-восстановительного хингидронного электрода:



(иногда данный электрод записывают как



$$E_{C_6H_4O_2, H^+ / C_6H_4(OH)_2} = E_{C_6H_4O_2, H^+ / C_6H_4(OH)_2}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{C_6H_4O_2} a_{H^+}^2}{n}.$$

Хингидрон представляет собой эквимольную смесь хинона и гидрохинона, поэтому в их насыщенном растворе (а эти соединения малорастворимы в воде) $a_{C_6H_4(OH)_2} = a_{C_6H_4O_2}$, что позволяет упростить уравнение Нернста для данного электрода:

$$E_{C_6H_4O_2, H^+ / C_6H_4(OH)_2} = E_{C_6H_4O_2, H^+ / C_6H_4(OH)_2}^\circ + 0,059 \lg a_{H^+}$$

или, учитывая соотношение (5.18):

$$E_{C_6H_4O_2, H^+ / C_6H_4(OH)_2} = E_{C_6H_4O_2, H^+ / C_6H_4(OH)_2}^\circ - 0,059 \text{pH}.$$

Хингидронный электрод широко используется для определения рН кислых растворов, однако для определения рН щелочных сред его не применяют, поскольку в данном случае равновесие электродной реакции сильно смещается влево, активности

хинона и гидрохинона уже не равны: $a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} \neq a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}$. Для определения рН раствора в этом случае необходимо дополнительное определение активностей хинона и гидрохинона, что представляет собой довольно сложную проблему.

5.6. Гальванические элементы, их классификация. Электродвижущая сила гальванического элемента

Гальванический элемент принято изображать в виде схемы, которая включает в себя два электрода, соединенных особым образом. При этом в ГЭ различают внутреннюю цепь (состоящую из проводников II рода – ионных проводников), в которой происходит перенос вещества от одного электрода к другому, и внешнюю цепь (состоящую из проводников I рода – электронных проводников (металлов или неметаллов)), в которой осуществляется перенос электронов.

Справа в схеме гальванического элемента записывают электрод с более высоким, слева – с менее высоким (более низким) электродным потенциалом. На левом (отрицательном) электроде (аноде) протекает процесс окисления ($\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + ze$; выделение электронов (уходящих во внешнюю цепь)), а на правом (положительном – катоде) – процесс восстановления ($\text{Me}^{z+} + ze \rightleftharpoons \text{Me}$; присоединение электронов (приходящих на электрод из внешней цепи)). Правый электрод записывается в соответствии с правилами записи электродов, т. е. слева от вертикальной черты, означающей границу раздела фаз, записывают электролит (раствор), а справа – вещество электрода. Левый электрод изображают по схеме зеркально-симметрично правому. Двойная вертикальная черта между электродами в записи ГЭ означает, что эти электроды соединены при помощи солевого мостика и диффузионный потенциал между электродами практически устранен.

Диффузионный потенциал возникает в связи с диффузией электролита из раствора с большей активностью (концентрацией) в раствор с меньшей активностью (концентрацией). Подвижности катионов и анионов, в общем случае, неодинаковы, поэтому ионы

с большей подвижностью диффундируют в более разбавленный раствор с большей скоростью и в пограничном слое между растворами происходит пространственное разделение зарядов.

Возникающая в связи с этим в пограничном слое между двумя растворами дополнительная разность потенциалов называется *диффузионным потенциалом*. При отсутствии диффузионного потенциала электродвижущая сила гальванического элемента ($E_{ГЭ}$) рассчитывается по формуле

$$E_{ГЭ} = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}} = E_+ - E_-, \quad (5.46)$$

где $E_{\text{пр}} = E_+$ и $E_{\text{лев}} = E_-$ – потенциалы катода и анода соответственно.

При этом ЭДС характеризует гальванический элемент, процесс в котором протекает термодинамически обратимо. Это возможно, если электроды соединены проводником с бесконечно большим сопротивлением, т. е. если электрический ток во внешней цепи отсутствует и химическая реакция в гальваническом элементе протекает бесконечно медленно. Если процесс в ГЭ протекает необратимо, то такой элемент может совершать работу. При наступлении равновесия в гальваническом элементе производство работы прекращается, так как значения электродных потенциалов катода и анода выравниваются ($E_{ГЭ} = 0$).

Как упоминалось выше, гальванический элемент представляет собой устройство, состоящее из двух и более электродов, в котором происходит преобразование энергии химических процессов в электрическую (при протекании химической реакции или физико-химического процесса) и которое за счет этого способно совершать электрическую работу. В зависимости от природы электродов, образующих гальванический элемент, а также от конструктивных особенностей этого элемента различают *химические* и *концентрационные* ГЭ, а также ГЭ с *переносом* и *без переноса*.

Химический гальванический элемент (ХГЭ) состоит из *различных* по своей природе электродов; эти элементы совершают электрическую работу за счет того, что в них протекает химическая реакция.

Концентрационные гальванические элементы (КГЭ) состоят из электродов, одинаковых по своей природе, но различающихся активностями участников электродных реакций (активности ионов в растворе, парциальные давления газов на электродах и т. д.).

В этих ГЭ работа совершается за счет выравнивания активностей участников электродных реакций на аноде и катоде.

В состав гальванического элемента *с переносом* (ГЭ СП) входят два раствора, которые разделены полупроницаемой мембраной (:) либо солевым мостиком (||). Внутри таких элементов имеется граница раздела двух жидких фаз, через которую происходит перенос ионов, т. е. под переносом понимают перенос ионов через границу раздела *двух жидких фаз*. Наличие контакта двух жидких фаз обуславливает возникновение в ГЭ диффузионного потенциала. Наличие диффузионного потенциала (E_d) в ГЭ изменяет величину его ЭДС, которая в данном случае рассчитывается по уравнению

$$E_{ГЭ} = E_{пр} - E_{лев} + E_d = E_+ - E_- + E_d. \quad (5.47)$$

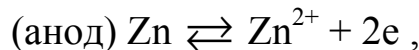
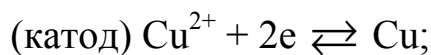
Диффузионный потенциал может быть положительным ($E_d > 0$) и отрицательным ($E_d < 0$), т. е. он может увеличивать или уменьшать ЭДС гальванического элемента. Использование солевого мостика (насыщенный (или одномолярный) раствор КСl в геле агар-агара; в простейшем случае – фильтровальная бумажка, пропитанная насыщенным раствором КСl) позволяет свести к минимуму диффузионный потенциал гальванических элементов с переносом. На практике ЭДС гальванических элементов с переносом часто рассчитывают по формуле (5.46), считая, что вследствие использования солевого мостика диффузионный потенциал в них практически устранен.

В состав гальванических элементов *без переноса* (ГЭ БП) входит только один раствор (общий для катода и анода), т. е. в таких ГЭ отсутствует контакт двух растворов, и, как следствие, нет диффузионного потенциала. Значение ЭДС таких элементов рассчитывается по уравнению (5.46) точно.

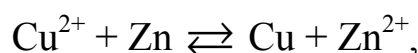
Химический гальванический элемент с переносом. Типичным примером химического гальванического элемента с переносом (ХГЭ СП) является элемент Якоби – Даниэля, составленный из двух электродов I рода – медного и цинкового. Вследствие того что стандартный электродный потенциал медного электрода ($E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ = 0,337$ В) больше, чем цинкового ($E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ = -0,763$ В), этот электрод является положительным (катодом), а цинковый – отрицательным (анодом):



На катоде в гальваническом элементе протекает реакция восстановления, а на аноде – реакция окисления:



при этом суммарное уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, полученное путем сложения электродных реакций, имеет вид



т. е. в гальваническом элементе Якоби – Даниэля за счет окисления цинка происходит восстановление меди.

ЭДС ГЭ Якоби – Даниэля рассчитывают по формуле (5.46):

$$E_{\text{ГЭ}} = E_+ - E_- ,$$

учитывая, что уравнения Нернста для катода и анода имеют вид:

$$E_+ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} ;$$

$$E_- = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} .$$

Тогда ЭДС ГЭ равна

$$E_{\text{ГЭ}} = E_+ - E_- = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} ,$$

т. е.

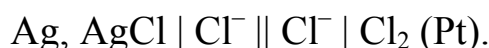
$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} ,$$

или

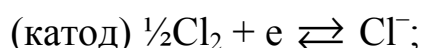
$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{ГЭ}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} ,$$

где $E_{\text{ГЭ}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$ – стандартная ЭДС ГЭ, или электродвижущая сила стандартного гальванического элемента (ГЭ, активности всех участников электродных процессов в котором равны единице; в данном случае $a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$).

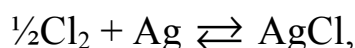
Другим примером ХГЭ СП может служить гальванический элемент, составленный из хлорсеребряного электрода II рода и газового хлорного электрода. Поскольку потенциал газового хлорного электрода ($E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1,36 \text{ В}$) больше, чем хлорсеребряного ($E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^\circ = 0,222 \text{ В}$), то именно газовый хлорный электрод будет катодом, а хлорсеребряный, соответственно, – анодом, и гальванический элемент запишется как



На катоде и аноде в этом ГЭ протекают следующие реакции:



а уравнение химической реакции, протекающей в ГЭ, имеет вид



т. е. в данном элементе суммарно происходит окисление металлического серебра газообразным молекулярным хлором с образованием хлорида серебра. Уравнение Нернста для расчета ЭДС данного ГЭ имеет вид

$$E_{\text{ГЭ}} = E_+ - E_- = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-};$$

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ + 0,059 \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-, \text{пр}}} - E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^\circ + 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-, \text{лев}},$$

где $a_{\text{Cl}^-, \text{пр}}$ и $a_{\text{Cl}^-, \text{лев}}$ – активности ионов Cl^- на правом (газовом хлорном) и левом (хлорсеребряном II рода) электродах.

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{ГЭ}}^\circ + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cl}^-, \text{лев}} p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-, \text{пр}}},$$

где $E_{\text{ГЭ}}^\circ = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ - E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^\circ$ – стандартная ЭДС ГЭ.

Как видно, ЭДС данного гальванического элемента зависит от активности ионов Cl^- на правом ($a_{\text{Cl}^-, \text{пр}}$) и левом ($a_{\text{Cl}^-, \text{лев}}$)

электродах, а также от давления молекулярного хлора на правом электроде (p_{Cl_2}).

Химический гальванический элемент без переноса. Как было указано выше, в состав гальванического элемента без переноса входит только один раствор (общий для катода и анода). Такой элемент можно собрать, например, из хлорсеребряного электрода II рода и газового хлорного электрода. Схема ХГЭ БП записывается следующим образом:



Электродные реакции и суммарная реакция, протекающие в данном гальваническом элементе будут такими же, как и для рассмотренного выше ХГЭ СП, составленного из этих же электродов. Уравнение Нернста в данном случае будет иметь более простой вид, поскольку $a_{\text{Cl}^-, \text{пр}} = a_{\text{Cl}^-, \text{лев}} = a_{\text{Cl}^-}$ (общий раствор):

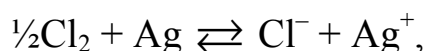
$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{AgCl}/\text{Ag, Cl}^-}^{\circ} + 0,059 \lg p_{\text{Cl}_2}^{1/2} = E_{\text{ГЭ}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg p_{\text{Cl}_2},$$

т. е. электродвижущая сила данного ГЭ зависит только от давления молекулярного хлора на правом электроде (p_{Cl_2}) и не зависит от активности ионов Cl^- (a_{Cl^-}) в растворе.

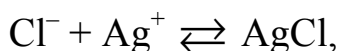
К преимуществам ХГЭ БП можно отнести тот факт, что в них отсутствует диффузионный потенциал и ЭДС таких элементов определяется только электродными потенциалами входящих в их состав электродов.

Стоит однако отметить, что количество ХГЭ БП значительно меньше, чем ХГЭ СП. Действительно, ХГЭ с переносом можно, в принципе, собрать из любой пары электродов (отличающихся по своей природе), тогда как ХГЭ без переноса может быть собран только из таких электродов, в общем растворе которых (составленном из растворов отдельных электродов) не будут протекать необратимые реакции (приводящие к образованию осадка или газа).

Так, например, из газового хлорного электрода ($\text{KCl} \mid \text{Cl}_2 (\text{Pt})$) и серебряного электрода I рода ($\text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}$) можно создать ХГЭ СП, в котором будет протекать суммарная реакция

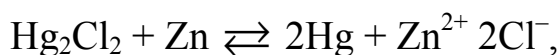
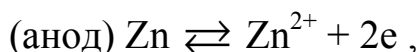
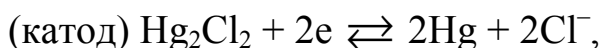


и нельзя создать ХГЭ БП, поскольку в последнем случае в объединенном растворе ($\text{KCl} + \text{AgNO}_3$) вместо приведенной выше будет протекать необратимая реакция:



приводящая к выпадению осадка AgCl .

Типичным примером ХГЭ БП с одним электролитом, активность катионов которого определяет электродный потенциал одного электрода, а активность анионов – электродный потенциал второго электрода, является ГЭ, составленный из цинкового электрода I рода и каломельного электрода II рода:



$$E_{\text{ГЭ}} = E_+ - E_- = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}};$$

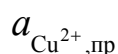
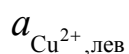
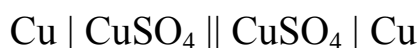
$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-}^\circ - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} - (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}),$$

откуда, с учетом того, что $E_{\text{ГЭ}}^\circ = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$,

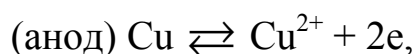
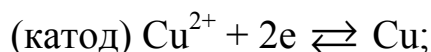
$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{ГЭ}}^\circ - \frac{0,059}{2} \lg(a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2) = E_{\text{ГЭ}}^\circ - \frac{3 \cdot 0,059}{2} \lg(a_{\pm, \text{ZnCl}_2}),$$

поскольку $a_{\pm, \text{ZnCl}_2} = \sqrt[3]{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2}$.

Концентрационный гальванический элемент с переносом.
Простейшим примером концентрационного гальванического элемента с переносом (КГЭ СП) является элемент, составленный из двух медных электродов I рода, которые отличаются активностями катионов меди в растворах ($a_{\text{Cu}^{2+}, \text{пр}} \neq a_{\text{Cu}^{2+}, \text{лев}}$):



На катоде и аноде этого гальванического протекает одна и та же реакция, но в различных направлениях:



поэтому суммарная химическая реакция отсутствует. В ходе работы данного ГЭ равные количества Cu переходят в раствор на левом электроде и выделяются из раствора на правом, при этом концентрация Cu^{2+} на левом электроде возрастает, а на правом уменьшается. Таким образом, суммарный процесс заключается в переносе электролита из более концентрированного раствора в менее концентрированный.

Уравнение Нернста для рассматриваемого ГЭ имеет вид

$$E_{\text{ГЭ}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}, \text{пр}}}{a_{\text{Cu}^{2+}, \text{лев}}},$$

его ЭДС зависит от активностей ионов меди в растворах; при этом для того чтобы гальванический элемент работал (чтобы его ЭДС $E_{\text{ГЭ}} > 0$), должно соблюдаться условие $a_{\text{Cu}^{2+}, \text{пр}} > a_{\text{Cu}^{2+}, \text{лев}}$, т. е. активность окисленной формы (Cu^{2+}) на катоде должна быть больше.

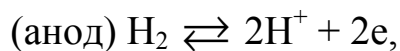
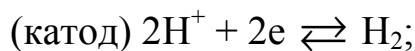
Как упоминалось выше, образующие КГЭ электроды могут отличаться как активностями ионов в растворах, так и давлениями газов на электродах. Рассмотрим составленный из двух газовых водородных электродов КГЭ СП:



$$a_{\text{H}^+, \text{лев}} \qquad a_{\text{H}^+, \text{пр}}$$

$$p_{\text{H}_2, \text{лев}} \qquad p_{\text{H}_2, \text{пр}}$$

На катоде этого ГЭ протекает восстановление, а на аноде – окисление водорода:



а уравнение Нернста для расчета ЭДС данного ГЭ имеет вид

$$E_{\text{ГЭ}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+, \text{пр}}^2 p_{\text{H}_2, \text{лев}}}{a_{\text{H}^+, \text{лев}}^2 p_{\text{H}_2, \text{пр}}},$$

его ЭДС зависит от активностей ионов водорода в растворах ($a_{\text{H}^+, \text{лев}}$ и $a_{\text{H}^+, \text{пр}}$) и давлений водорода на электродах ($p_{\text{H}_2, \text{лев}}$ и $p_{\text{H}_2, \text{пр}}$); при этом для того чтобы гальванический элемент работал (чтобы его ЭДС $E_{\text{ГЭ}} > 0$), должно соблюдаться условие: $a_{\text{H}^+, \text{пр}}^2 p_{\text{H}_2, \text{лев}} > a_{\text{H}^+, \text{лев}}^2 p_{\text{H}_2, \text{пр}}$, или, в частности, $a_{\text{H}^+, \text{пр}} > a_{\text{H}^+, \text{лев}}$, $p_{\text{H}_2, \text{лев}} > p_{\text{H}_2, \text{пр}}$, т. е. активность окисленной формы (H^+) на катоде должна быть больше, чем на аноде, а восстановленной (H_2) – наоборот, на аноде больше, чем на катоде.

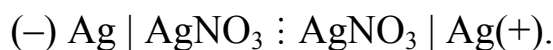
Если давления водорода на катоде и аноде равны ($p_{\text{H}_2, \text{лев}} = p_{\text{H}_2, \text{пр}}$), то уравнение Нернста для данного ГЭ имеет вид

$$E_{\text{ГЭ}} = 0,059 \lg \frac{a_{\text{H}^+, \text{пр}}}{a_{\text{H}^+, \text{лев}}},$$

а если равны активности ионов водорода в растворах ($a_{\text{H}^+, \text{пр}} = a_{\text{H}^+, \text{лев}}$), то

$$E_{\text{ГЭ}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_{\text{H}_2, \text{лев}}}{p_{\text{H}_2, \text{пр}}}.$$

Еще одним примером КГЭ СП является гальванический элемент, составленный из двух серебряных электродов I рода, разделенных полупроницаемой мембраной (:):



$$a_{\text{Ag}^+, \text{лев}} < a_{\text{Ag}^+, \text{пр}}$$

Расчет ЭДС данного элемента можно провести при помощи уравнения Нернста, в котором учтен диффузионный потенциал ($E_{\text{д}}$):

$$E_{\text{ГЭ}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Ag}^+, \text{пр}}}{a_{\text{Ag}^+, \text{лев}}} + E_{\text{д}}.$$

Рассмотрим более подробно возникновение диффузионного потенциала на примере последнего ГЭ. В общем случае величина диффузионного потенциала может быть рассчитана по уравнению

$$E_{\text{д}} = \frac{RT}{zF} (t^- - t^+) \ln \frac{a_{\text{пр}}}{a_{\text{лев}}} \quad (5.48)$$

или

$$E_{\text{д}} = \frac{RT}{zF} \left(\frac{\lambda^- - \lambda^+}{\lambda^+ + \lambda^-} \right) \ln \frac{a_{\text{пр}}}{a_{\text{лев}}}, \quad (5.49)$$

где t^+ , t^- – числа переноса по катиону и аниону (числа переноса катиона и аниона); число переноса иона – это отношение количества, перенесенного данным видом ионом (q_+ или q_-), к общему количеству электричества, перенесенному всеми ионами ($q_+ + q_-$):

$$t_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-}, \quad t_- = \frac{q_-}{q_+ + q_-}; \quad (5.50)$$

$a_{\text{пр}}$ и $a_{\text{лев}}$ – активности участников электродных реакций на правом (катод) и левом (анод) электродах; λ^+ , λ^- – подвижности катиона и аниона соответственно.

При температуре $T = 298$ К предельные эквивалентные электропроводности входящих в состав раствора AgNO_3 ионов Ag^+ и NO_3^- составляют соответственно $\lambda_{0, \text{NO}_3^-} = 71,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{моль экв})^{-1}$ и $\lambda_{0, \text{Ag}^+} = 61,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{моль экв})^{-1}$. Активность ионов Ag^+ и NO_3^- на катоде выше, чем на аноде (для того чтобы $E_{\text{ГЭ}} > 0$, необходимо, чтобы $a_{\text{Ag}^+, \text{лев}} < a_{\text{Ag}^+, \text{пр}}$); при этом подвижность анионов в данном случае выше подвижности катионов ($\lambda_{0, \text{NO}_3^-} > \lambda_{0, \text{Ag}^+}$), поэтому они переходят из правого раствора в левый через полупроницаемую мембрану быстрее.

При этом на границе раздела растворов происходит пространственное разделение зарядов: слева от полупроницаемой мембраны преобладает отрицательный заряд, а справа – положительный. Как следует из приведенных рассуждений, а также из формулы (5.49), диффузионный потенциал в данном случае положителен ($E_{\text{д}} > 0$) и увеличивает величину ЭДС ГЭ (в этом случае знак $E_{\text{д}}$ совпадает со знаками электродов в данном гальваническом элементе).

При ином соотношении активностей ионов на катоде и аноде или подвижностей катиона и аниона в растворах диффузионный потенциал будет отрицательным ($E_{\text{д}} < 0$) и будет уменьшать величину ЭДС гальванического элемента.

Диффузионный потенциал относительно невелик ($E_d = 30\text{--}40$ мВ), и при проведении приближенных расчетов его не учитывают. Замена полупроницаемой мембраны солевым мостиком приводит вследствие близости подвижностей ионов K^+ и Cl^- ($\lambda_{0,Cl^-} \approx \lambda_{0,K^+}$) к уменьшению величины E_d до нескольких мВ: $E_d = 2\text{--}3$ мВ.

Концентрационный гальванический элемент без переноса. Из электродов I (металл или неметалл в растворе собственной соли) или II рода такой гальванический элемент собрать нельзя, поскольку в этом случае раствор будет общим, электроды не будут отличаться ни по природе (КГЭ), ни по активностям участников электродной реакции, и ЭДС такого элемента будет равна нулю ($E_{ГЭ} = 0$). КГЭ БП можно собрать на базе амальгамных либо газовых электродов, например на основе газового водородного электрода:



$$p_{H_2,лев} > p_{H_2,пр},$$

при этом данный ГЭ будет работать за счет выравнивания давлений водорода на катоде и аноде и только в том случае, если давление газа на левом электроде будет выше, чем на правом ($p_{H_2,лев} > p_{H_2,пр}$). Его ЭДС выражается соотношением

$$E_{ГЭ} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_{H_2,лев}}{p_{H_2,пр}}.$$

Другим примером КГЭ БП является элемент, составленный из двух цинковых амальгамных электродов:



$$a_{Zn(Hg),лев} > a_{Zn(Hg),пр}.$$

Этот гальванический элемент будет работать за счет выравнивания активностей цинка в амальгамах на катоде и аноде при условии, что $a_{Zn(Hg),лев} > a_{Zn(Hg),пр}$. ЭДС этого элемента рассчитывается по формуле

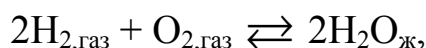
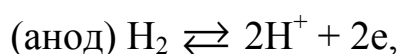
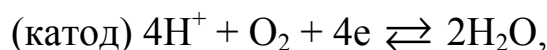
$$E_{ГЭ} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Zn(Hg),лев}}{a_{Zn(Hg),пр}}.$$

В последнее время большие значения приобретают так называемые *топливные элементы* – аналогичные гальваническим элементам электрохимические устройства, вырабатывающие электрическую энергию из горючего топлива (водород, углеводороды, спирты и т. д.) без процесса горения.

Простейшим примером топливного элемента является ХГЭ БП, составленный из газовых водородного и кислородного электродов:



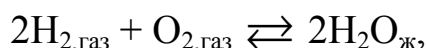
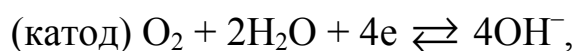
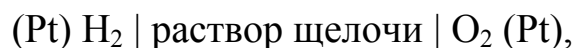
в котором протекает процесс окисления водорода кислородом:



сопровождающийся выделением большого количества энергии:

$$\begin{aligned} E_{\text{ГЭ}} &= E^{\circ}_{O_2, H^+ / H_2O} - E^{\circ}_{H^+ / H_2} + \frac{0,059}{4} \lg(p_{H_2}^2 p_{O_2}) = \\ &= \left(1,229 + \frac{0,059}{4} \lg(p_{H_2}^2 p_{O_2}) \right). \end{aligned}$$

Другим примером топливного элемента является следующий:



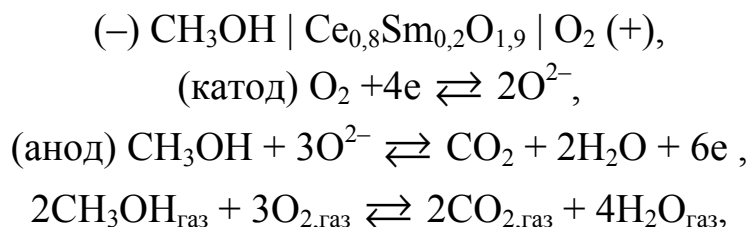
также характеризующийся высоким значением ЭДС:

$$\begin{aligned} E_{\text{ГЭ}} &= E^{\circ}_{O_2, e / OH^-} - E^{\circ}_{H_2, OH^- / OH^-} + \frac{0,059}{4} \lg(p_{H_2}^2 p_{O_2}) = \\ &= \left(1,229 + \frac{0,059}{4} \lg(p_{H_2}^2 p_{O_2}) \right). \end{aligned}$$

Топливные элементы работают с высоким коэффициентом полезного действия (КПД, η) и практически без вредных выбро-

сов*. Так, при использовании в качестве электролита раствора фосфорной кислоты η достигает 85%, при использовании кислородионпроводящих твердых электролитов $\eta = 60\%$ **.

В последнее время широкое применение находят топливные элементы, в которых в качестве топлива используется метанол (или этанол), а в качестве электролита – кислородионпроводящий оксид (твердый электролит), например, стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония ((Zr,Y)O₂ или YSZ) или легированный оксидом самария диоксид церия (Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}). Поскольку при комнатной температуре кислородионная проводимость твердых электролитов невелика, такие топливные элементы работают при повышенных температурах (как правило, $T > 900$ К). Примером твердоэлектролитного топливного элемента (ТОТЭ) является следующий:



ЭДС которого выражается формулой

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{ГЭ}}^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 p_{\text{O}_2}^3}{p_{\text{CO}_2}^2 p_{\text{H}_2\text{O}}^4}.$$

5.7. Термодинамика гальванического элемента

Если реакцию в гальваническом элементе проводить обратимо и при постоянных температуре и давлении ($p, T = \text{const}$), то убыль свободной энергии Гиббса ($-\Delta G$) будет равна максимальной

* Продуктами реакции в описанном выше топливном элементе является обычная вода; если в качестве топлива использовать спирты или углеводороды, то, помимо воды, вторым продуктом реакции будет являться диоксид углерода.

** При прямом сжигании водорода (или другого топлива) в электрическую энергию может быть преобразовано не более четверти теплоты, выделяющейся в ходе реакции ($\eta < 25\%$).

полезной работе (A') (см. подраздел 1.10, формула (1.94)). С другой стороны, электрическая работа гальванического элемента равна произведению его ЭДС ($E_{ГЭ}$) на количество перенесенного заряда (q):

$$A' = qE_{ГЭ}. \quad (5.51)$$

По закону Фарадея, в гальваническом элементе переносится заряд $q = zF$, если в окислительно-восстановительной реакции прореагирует z моль экв веществ. Тогда

$$A' = -\Delta G = zFE_{ГЭ} \text{ или } \Delta G = -zFE_{ГЭ}. \quad (5.52)$$

Если гальванический элемент работает при стандартных условиях (когда активности всех участников протекающей в нем реакции равны единице), то

$$\Delta G^\circ = -zFE_{ГЭ}^\circ, \quad (5.53)$$

где $E_{ГЭ}^\circ$ – стандартная ЭДС гальванического элемента.

Учитывая, что, согласно (1.123),

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S, \quad (5.54)$$

подставим (5.52) в (5.54) и получим:

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial E_{ГЭ}}{\partial T} \right)_p = zF \frac{dE_{ГЭ}}{dT}, \quad (5.55)$$

а для стандартных условий

$$\Delta S^\circ = zF \left(\frac{\partial E_{ГЭ}^\circ}{\partial T} \right)_p = zF \frac{dE_{ГЭ}^\circ}{dT}, \quad (5.56)$$

где $\left(\frac{\partial E_{ГЭ}}{\partial T} \right)_p$ (или $\frac{dE_{ГЭ}}{dT}$) и $\left(\frac{\partial E_{ГЭ}^\circ}{\partial T} \right)_p$ (или $\frac{dE_{ГЭ}^\circ}{dT}$) – температурный

коэффициент ЭДС ГЭ и стандартной ЭДС ГЭ соответственно, показывающий, на сколько вольт изменяется ЭДС и стандартная ЭДС ГЭ при изменении температуры на 1 К. В зависимости от природы ГЭ эта величина может быть положительной или отрицательной.

Используя соотношение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (для стандартных условий $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$), легко получить выражение для расчета

теплового эффекта химической реакции, протекающей в гальваническом элементе ΔH_T° :

$$\Delta H_T^\circ = -zFE_{ГЭ}^\circ + TzF\left(\frac{dE_{ГЭ}^\circ}{dT}\right); \quad (5.57)$$

$$\Delta H_T^\circ = zF\left(T\frac{dE_{ГЭ}^\circ}{dT} - E_{ГЭ}^\circ\right). \quad (5.58)$$

Учтем, что ΔH_T° – это тепловой эффект реакции, протекающей необратимо. В этом случае полезная работа не совершается. Количество теплоты, которая выделяется или поглощается в ходе реакции, обратимо и изотермически протекающей в гальваническом элементе, рассчитывается в соответствии со *вторым законом термодинамики*:

$$Q_{обр} = T\Delta S. \quad (5.59)$$

Подставляя (5.59) в (5.52), с учетом уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, получим:

$$A'_{\max} = -\Delta G = T\Delta S - \Delta H = Q_{обр} - \Delta H, \quad (5.60)$$

откуда следует, что чем больше теплоты поглощается из окружающей среды ($Q_{обр} > 0$) и выделяется в результате химической реакции (ΔH), тем больше будет величина полезной работы, совершаемой ГЭ.

Для расчета термодинамической константы равновесия химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, используем уравнение изотермы химической реакции в виде формулы

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_a, \quad (5.61)$$

откуда, учитывая соотношение (5.53), получим формулы:

$$\ln K_a = \frac{zF}{RT} E_{ГЭ}^\circ; \quad (5.62)$$

$$K_a = \exp\left(\frac{zF}{RT} E_{ГЭ}^\circ\right), \quad (5.63)$$

где $E_{ГЭ}^\circ$ – стандартная ЭДС гальванического элемента.

6. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

6.1. Предмет химической кинетики, ее основной постулат.

Простые и сложные химические реакции

Химическая кинетика представляет собой раздел физической химии, в котором химические превращения веществ изучаются как процессы, протекающие во времени, исследуются закономерности, определяющие скорости этих превращений, а также их механизмы. Одной из основных задач химической кинетики является определение условий, при которых термодинамически возможные химические реакции будут протекать с необходимой скоростью. Практическая ценность кинетических данных заключается в том, что с их помощью можно оптимизировать существующие и разрабатывать новые технологические процессы.

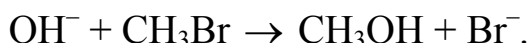
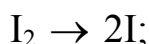
По способу описания различают *формальную (феноменологическую)* кинетику, или *макрокинетику*, в которой описание химического превращения проводится на основании экспериментальных данных о текущих концентрациях (парциальных давлениях) реагентов, и *молекулярную*, или *микрокинетику*, в которой описание процессов производится на микроуровне, с учетом свойств реагирующих частиц. В данном пособии мы ограничимся рассмотрением макрокинетики.

Различают так называемые *прямую* и *обратную* задачи химической кинетики. *Прямая задача* заключается в определении скоростей химических реакций и концентраций участников этих реакций в любой момент времени, для чего необходимо знание начальных условий (начальных концентраций участников реакции), а также вида кинетического уравнения (определяемого механизмом химической реакции). *Обратная задача* состоит в том, чтобы с использованием кинетических данных (зависимостей концентраций участников реакции от времени $C_i = f(t)$) определить вид соответствующего кинетического уравнения. Определение значения константы скорости химической реакции и ее порядка (см. ниже) проводится в рамках решения обратной задачи химической кинетики. Необходимо заметить, однако, что для решения

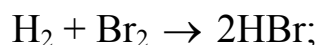
обратной задачи часто недостаточно только кинетических данных (зависимостей $C_i = f(t)$), необходимы дополнительные сведения о механизме химической реакции.

В зависимости от фазового состояния системы, в которой протекает химическая реакция, различают *гомогенные (гомофазные)* и *гетерогенные (гетерофазные)* процессы (реакции). Гомогенные реакции протекают в одной фазе, их можно разделить на газофазные (протекающие внутри газовой фазы) и *жидкофазные* (протекающие внутри жидкой фазы). К гетерогенным относятся процессы (реакции), протекающие на границе раздела двух (и более) фаз, например на границах раздела фаз «газ – твердое», «жидкость – жидкость», «жидкость – твердое тело». Ниже мы ограничимся рассмотрением только гомогенных реакций (процессов).

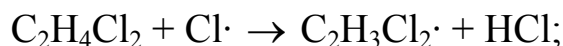
Различают *простые* (элементарные) и *сложные* реакции. Простая реакция состоит из однотипных элементарных актов, т. е. представляет собой одностадийный химический процесс превращения исходных веществ непосредственно в продукты реакции:



Сложные реакции – это многостадийные процессы, состоящие из нескольких простых реакций – элементарных стадий. Последовательность элементарных стадий представляет собой *схему*, или *механизм реакции*. Примерами сложных являются следующие реакции:



последняя из которых протекает по свободнорадикальному механизму:



Для простых реакций (элементарных стадий) применимо понятие *молекулярности*, определяемой числом частиц (молекул,

атомов, ионов), принимающих участие в элементарном акте химической реакции. Другими словами, молекулярность показывает количество частиц, одновременное столкновение которых может привести к химическому превращению. Элементарные реакции с участием одной, двух и трех частиц (молекул) называют соответственно *моно-*, *би-* и *тримолекулярными*. Вероятность одновременного столкновения четырех и более частиц исчезающе мала, поэтому реакции с молекулярностью большей, чем три, в природе не встречаются.

К мономолекулярным реакциям относятся реакции разложения и перегруппировки; кроме того, по мономолекулярному механизму протекают многие полиморфные превращения в твердых телах. К бимолекулярным (реже – к тримолекулярным) реакциям относятся реакции присоединения, замещения, обмена, протекающие как в газовой, так и в жидкой фазе (растворе). Очевидно, что для сложных реакций, протекающих в несколько элементарных стадий, понятие молекулярности в целом не имеет смысла, хотя можно говорить о молекулярности каждой отдельной стадии сложной реакции.

Одним из важнейших понятий в химической кинетике является *скорость реакции*. Скорость химической реакции по i -му компоненту (w_i) определяется изменением количества молей реагирующих частиц этого компонента в единицу времени (6.1):

$$w_i = \pm \frac{dn_i}{dt}, [w_i] = \text{моль} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (6.1)$$

Принято, что скорость химической реакции – положительная величина ($w_i > 0$), поэтому если за ходом реакции следят по изменению количества исходного реагента ($dn_i / dt < 0$), то в уравнении (6.1) ставится знак «–», а если по концентрации продуктов ($dn_i / dt > 0$), то знак «+».

Определяемая уравнением (6.1) скорость химической реакции является экстенсивным параметром (зависящим от размера системы), поэтому на практике для удобства скорость гомогенной реакции относят к единице объема (V) реакционной среды (6.2), а гетерогенной – к единице площади (S) поверхности раздела фаз, на которой протекает эта реакция (6.3):

$$w_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{dC_i}{dt}, [w_i] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; \quad (6.2)$$

$$w_i = \pm \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt}, [w_i] = \text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (6.3)$$

В уравнениях (6.1)–(6.3) время выражено (в соответствии с СИ) в секундах, хотя на практике для удобства расчетов выбирают размерность времени, отвечающую реальной скорости протекания реакции (секунды, миллисекунды и наносекунды – для быстропротекающих реакций, минуты и часы – для реакций, протекающих с меньшей скоростью, дни, месяцы и годы – для медленных реакций).

Для нахождения скорости реакции на основании экспериментальных данных строят *кинетические кривые* – зависимости $C_i = f(t)$, которые для исходных реагентов имеют вид убывающих (рис. 6.1, а, кривая 1), а для продуктов реакции – возрастающих (рис. 6.1, а, кривая 2) функций.

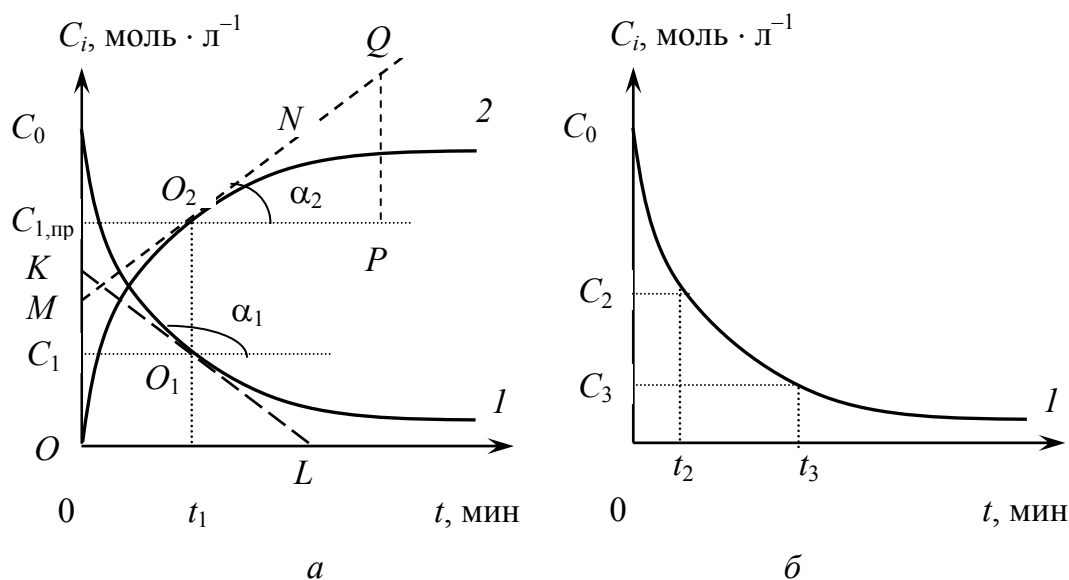


Рис. 6.1. Определение истинной (а) и средней (б) скорости химической реакции по зависимостям концентрации исходного реагента (1) и продукта реакции (2)

Различают *истинную* (w_i) и *среднюю* (\bar{w}_i) скорости реакции, а также скорость реакции по данному веществу (w_i) и скорость реакции в целом (w).

Истинная скорость реакции характеризует скорость данной реакции в конкретный момент времени и определяется формулой (6.2).

Как было сказано выше, скорость реакции можно определить с использованием концентраций либо исходных реагентов, либо

продуктов реакции, что и показано на рис. 6.1, а. Для определения истинной скорости реакции в момент времени t_1 (в который концентрация исходного реагента равна C_1 , а продукта – $C_{1,пр}$) проводят касательную к зависимости от времени концентрации либо исходного реагента (касательная KL к кривой 1 в точке O_1), либо продукта реакции (касательная MN к кривой 2, в точке O_2) и по тангенсу угла наклона этой касательной к положительному направлению оси абсцисс определяют искомую скорость реакции:

$$w_i = -\operatorname{tg}\alpha_1 = \frac{|KO|}{|OL|} = \frac{|KC_1|}{|C_1O_1|}, \text{ или } w_i = \operatorname{tg}\alpha_2 = \frac{|QP|}{|O_2P|}.$$

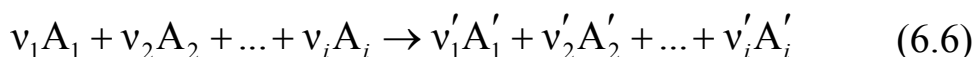
Средняя скорость реакции по веществу i (\bar{w}_i) за данный промежуток времени (Δt) равна отношению изменения концентрации вещества (ΔC_i) к конечному промежутку времени (Δt), в течение которого это изменение произошло:

$$\bar{w}_i = \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta t}. \quad (6.4)$$

Так, например, средняя скорость химической реакции по веществу i в интервале $\Delta t = t_3 - t_2$, определяемая по концентрации исходного реагента (рис. 6.1, б), равна:

$$\bar{w}_i = -\frac{\Delta C_i}{\Delta t} = -\frac{C_{i,3} - C_{i,2}}{t_3 - t_2} = \frac{C_{i,2} - C_{i,3}}{t_3 - t_2}. \quad (6.5)$$

Для гомогенной реакции, протекающей с участием нескольких веществ:

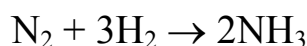


скорость реакции, определенная по изменению концентрации одного вещества, в общем случае (если стехиометрические коэффициенты участников реакции различны: $v_1 \neq v_2 \neq \dots \neq v'_1 \neq v'_2 \neq \dots$) не равна скорости реакции, определенной по изменению концентрации другого реагента:

$$w_{A_1} \neq w_{A_2} \neq \dots \neq w_{A'_1} \neq w_{A'_2} \neq \dots,$$

поскольку отличаются изменения концентрации различных реагентов за один и тот же промежуток времени.

Так, например, для реакции образования аммиака



уменьшение концентрации водорода втрое превышает уменьшение концентрации азота и в полтора раза – увеличение концентрации аммиака. Чтобы обойти кажущееся несогласие, вводят *понятие скорости реакции в целом*, равной отношению скорости реакции по веществу к стехиометрическому коэффициенту, стоящему перед этим веществом в уравнении химической реакции:

$$w = \frac{1}{\nu_i} w_i = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}. \quad (6.7)$$

Скорость реакции (6.6) через скорости этой же реакции по веществам выражается следующим образом:

$$w = -\frac{1}{\nu_1} \frac{dC_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{dC_{A_2}}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu'_1} \frac{dC_{A'_1}}{dt} = \frac{1}{\nu'_2} \frac{dC_{A'_2}}{dt} = \dots$$

или

$$w = \frac{1}{\nu_1} w_{A_1} = \frac{1}{\nu_2} w_{A_2} = \dots = \frac{1}{\nu'_1} w_{A'_1} = \frac{1}{\nu'_2} w_{A'_2} = \dots$$

Для реакции синтеза аммиака получаем:

$$w_{\text{N}_2} = -\frac{dC_{\text{N}_2}}{dt}, \quad w_{\text{H}_2} = -\frac{dC_{\text{H}_2}}{dt}, \quad w_{\text{NH}_3} = \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt}$$

и, с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$w = \frac{1}{3} w_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} w_{\text{NH}_3} = \frac{1}{1} w_{\text{N}_2}.$$

Скорость реакции в целом (w) не зависит от того, по какому веществу она рассчитана, и равна скорости реакции по веществу (w_i) только в случае, если соответствующий стехиометрический коэффициент равен единице ($\nu_i = 1$).

В общем случае гомогенные химические реакции являются обратимыми, т. е. протекают одновременно в двух направлениях (прямом и обратном). При этом скорость обратимой реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакции. Если скорость прямой реакции намного больше скорости обратной реакции

(или наоборот), то такие реакции можно рассматривать как практически необратимые (односторонние). Разбором таких простых реакций мы и займемся в дальнейшем.

Согласно *основному постулату химической кинетики*, называемому также *законом действующих масс* или *законом Гульдберга – Вааге*, скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени. Этот постулат вытекает из очевидного предположения, что реагируют те молекулы, которые сталкиваются, число же столкновений (а следовательно, и скорость реакции) зависит от концентрации этих молекул.

Для реакции (6.6) основной постулат химической кинетики записывается в виде

$$w = K C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}, \quad (6.8)$$

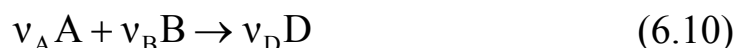
где K – константа скорости химической реакции; $C_{A_1}, C_{A_2}, \dots, C_{A_i}$ – текущие концентрации реагентов A_1, A_2, \dots, A_i ; n_1, n_2, \dots, n_i – *частные порядки реакции* по веществам A_1, A_2, \dots, A_i .

Частные порядки реакции могут быть целыми и дробными, положительными и отрицательными (а также равными нулю), в общем случае величина частного порядка по веществу не равна стехиометрическому коэффициенту перед этим веществом в уравнении реакции. Равенство $v_i = n_i$ наблюдается в том и только в том случае, если уравнение реакции записано в соответствии с ее механизмом (молекулярностью). Сумма частных порядков реакции называется *общим (полным) порядком* реакции (n):

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i. \quad (6.9)$$

Порядок простой (элементарной) химической реакции соответствует ее молекулярности (при этом речь идет как об общем (полном), так и о частных порядках реакции). Так, порядок простых мономолекулярных реакций равен единице, бимолекулярных – двум.

Иногда говорят о *кажущемся порядке*, или *псевдопорядке*, реакции. Такой порядок формально наблюдают тогда, когда в ходе реакции концентрации одного или нескольких веществ остаются постоянными (или практически постоянными). Например, реакция



в общем случае ($C_A \neq C_B$) имеет порядок $n = n_A + n_B$ и основной постулат химической кинетики для нее записывается как

$$w = K C_A^{n_A} C_B^{n_B}. \quad (6.11)$$

Если же данная реакция протекает при условиях $C_A \ll C_B$ (что на практике достигается уже в случае десятикратного избытка вещества В), то вследствие значительного избытка вещества В его концентрация в ходе реакции остается практически неизменной ($C_B \approx \text{const}$), и уравнение (6.11) превращается в соотношение

$$w = K' C_A^{n_A}, \quad (6.12)$$

где $K' = K C_B^{n_B}$ – так называемая псевдоконстанта скорости реакции.

В этом случае общий порядок реакции (6.10) оказывается равен ее частному порядку по компоненту А: $n' \approx n_A$, причем n' называют кажущимся или псевдопорядком реакции.

Выражая из (6.8) константу скорости химической реакции (K):

$$K = \frac{w}{C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}}, \quad [K] = \frac{[w]}{[C]^n}, \quad (6.13)$$

легко установить физический смысл K . Действительно, из (6.13) видно, что константа скорости химической реакции численно равна скорости этой реакции, если текущие концентрации всех участников химической реакции равны единице. Вследствие этого константу скорости иногда называют *удельной скоростью* химической реакции.

Как видно из (6.13), размерность константы скорости химической реакции связана с размерностями w и C . Если выражать время в секундах, а концентрацию реагентов в моль \cdot л⁻¹, то оказывается, что

$$[K] = (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{1-n} \cdot \text{с}^{-1}$$

или, в общем случае,

$$[K] = [\text{концентрация}]^{1-n} \cdot [\text{время}]^{-1}.$$

Как видно, размерность константы скорости реакции зависит от порядка реакции n , поэтому константы скоростей реакций различных порядков (имеющие различную размерность) сравнивать

не имеет смысла. Скорости же реакций различного порядка имеют одинаковую размерность и их можно сопоставлять.

Если реакция протекает в газовой фазе, то скорость данной реакции можно выражать не через текущие концентрации, а через текущие парциальные давления участников реакции. В этом случае выражение для скорости реакции (6.2) примет вид

$$w_i = \pm \frac{dp_i}{dt}, [w_i] = [\text{давление}] \cdot [\text{время}]^{-1}. \quad (6.14)$$

При этом размерность скорости реакции будет зависеть от того, в каких единицах выражают парциальное давление участника реакции и время: Па · с⁻¹, атм · с⁻¹, атм · мин⁻¹ и т. д.

Основной постулат химической кинетики для газофазной реакции, протекающей по уравнению (6.6), записывается в виде

$$w = K p_{A_1}^{n_1} p_{A_2}^{n_2} \dots p_{A_i}^{n_i}, \quad (6.15)$$

$$[K] = [\text{давление}]^{1-n} \cdot [\text{время}]^{-1},$$

например, для $n = 2$ при $[p] = \text{Па}$ и $[t] = \text{мин}$ $[K] = \text{Па}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Скорость гомогенной химической реакции зависит от природы и концентраций (парциальных давлений) участников реакции, температуры, давления (для газофазных реакций; для жидкофазных эта зависимость выражена слабо ввиду того, что сжимаемость жидкостей очень мала), наличия катализатора (или ингибитора) и ряда других факторов (например, природы растворителя – для реакций, протекающих в растворах).

Катализатором называется вещество, значительно повышающее, а *ингибитором* – значительно понижающее скорость химической реакции. Иначе говоря, катализатор ускоряет, а ингибитор замедляет химическую реакцию, при этом ни катализатор, ни ингибитор в ходе химической реакции не изменяются и после проведения реакции могут быть извлечены из реакционной системы для дальнейшего использования.

Константа скорости химической реакции не зависит от концентраций (парциальных давлений) участников реакции (см. (6.13) и ниже) и зависит от всех остальных параметров, влияющих на скорость химической реакции. Как видно из (6.11), (6.12), на K' влияет концентрация участника реакции В и именно поэтому K' называется псевдоконстантой скорости реакции.

Как упоминалось выше, численное значение скорости и константы скорости химической реакции зависит от того, в чем выражены время и концентрации (парциальные давления) участников реакции.

Совмещая уравнения (6.7) и (6.8), получим выражение

$$\pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_{A_i}}{dt} = w = K C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}, \quad (6.16)$$

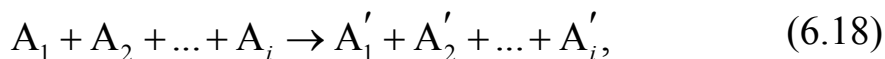
которое, выраженное через скорость убыли концентрации исходного реагента (как чаще и проводится кинетическое описание химических реакций) при $\nu_i = 1$, имеет вид

$$-\frac{dC_{A_i}}{dt} = K C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}. \quad (6.17)$$

Уравнение (6.17) называют *кинетическим уравнением необратимой реакции в дифференциальной форме* или *дифференциальной формой записи кинетического уравнения необратимой реакции*.

6.2. Применение основного постулата химической кинетики к необратимым реакциям

Реакции характеризуют кинетическим уравнением, с помощью которого можно, в частности, рассчитать значение константы скорости химической реакции, а также концентрации участников реакции (как исходных реагентов, так и продуктов реакции) в любой момент времени. Ниже будет рассмотрено применение уравнения (6.17) к реакциям типа



в которых стехиометрические коэффициенты для всех реагирующих веществ равны единице. В этом случае $w_i = w$, т. е. скорости реакции по различным компонентам равны скорости реакции в целом. Кроме того, в дальнейшем мы будем рассматривать протекание реакции при условии, что

$$C_{0,A_1} = C_{0,A_2} = \dots = C_{0,A_i} = C_{0,A}, \quad (6.19)$$

т. е. в случае, когда начальные концентрации всех исходных реагентов одинаковы, и при $V = \text{const}$ (естественно, что и текущие концентрации всех исходных реагентов при этом также будут одинаковы).

Необратимые реакции 0-го порядка. Для необратимой (односторонней) реакции нулевого порядка ($n = 0$) типа $A \rightarrow B$ кинетическое уравнение в дифференциальной форме имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_0 C_A^0 = K_0, \quad (6.20)$$

где K_0 – константа скорости необратимой реакции 0-го порядка.

Разделяя переменные и интегрируя это уравнение в пределах от $t = 0$ до $t = t$ по времени (и от $C_A = C_{0,A}$ до $C_A = C_A$ по концентрации):

$$-\int_{C_{0,A}}^{C_A} dC_A = \int_0^t K_0 dt = K_0 \int_0^t dt,$$

получим кинетические уравнения для необратимой реакции 0-го порядка в интегральной форме:

$$C_A = C_{0,A} - K_0 t; \quad (6.21)$$

$$K_0 = \frac{1}{t} (C_{0,A} - C_A). \quad (6.22)$$

Как видно из (6.20), нулевой порядок реакции означает отсутствие зависимости скорости реакции ($w = -dC_A / dt$) от концентрации реагирующего вещества (C_A). Это возможно в случаях, если: а) концентрация реагента автоматически поддерживается постоянной (например в насыщенном растворе вещества, контактирующем с избытком этого нерастворившегося вещества); б) скорость реакции определяется не концентрацией реагирующего вещества, которая очень велика и практически не изменяется (или изменяется незначительно) в ходе реакции, а иными факторами – концентрацией катализатора (при гомогенном катализе) или фермента (при ферментативном катализе), количеством поглощенного света (для фотохимических реакций) и др.

Как видно из (6.21), значение константы скорости необратимой реакции 0-го порядка можно найти из зависимости $C_A = f(t)$ (рис. 6.2). K_0 имеет размерность $[K_0] = [\text{концентрация}] \cdot [\text{время}]^{-1}$,

при этом если концентрация измеряется в моль · л⁻¹, а время – в минутах, то $[K_0] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}]$.

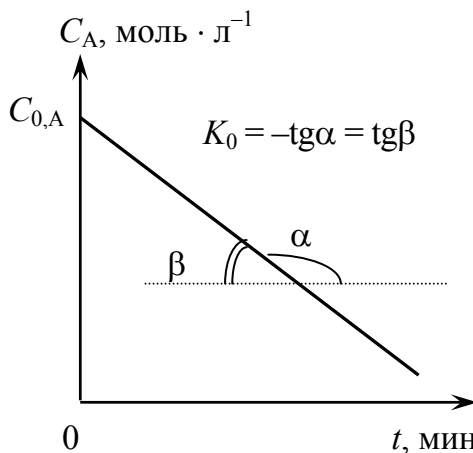


Рис. 6.2. Графическое определение константы скорости необратимой реакции 0-го порядка K_0

Важной кинетической характеристикой химической реакции является *время (период) полупревращения*, или *время (период) полураспада* $\tau_{1/2}$ данного исходного вещества, т. е. время, в течение которого концентрация исходного вещества уменьшается в два раза (время, за которое превращается половина исходного вещества). Таким образом, если $t = \tau_{1/2}$, то $C_A = C_{0,A} / 2$. Подставляя это в уравнение (6.21), получим формулу для расчета времени полупревращения $\tau_{1/2}$ необратимой реакции 0-го порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{C_{0,A}}{2K_0}. \quad (6.23)$$

Как видно из (6.23), для необратимой реакции 0-го порядка $\tau_{1/2}$ увеличивается при увеличении начальной концентрации ($C_{0,A}$) исходного реагента (в данном случае вещества А).

Необратимые реакции 1-го порядка. Дифференциальная форма записи кинетического уравнения для необратимой (односторонней) реакции первого порядка ($n = 1$) типа $A \rightarrow B$ имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A^1 = K_1 C_A, \quad (6.24)$$

где K_1 – константа скорости необратимой реакции 1-го порядка.

Разделяя в уравнении (6.24) переменные и интегрируя это уравнение в пределах от $t = 0$ до $t = t$ по времени (и от $C_A = C_{0,A}$ до $C_A = C_A$ по концентрации):

$$-\int_{C_{0,A}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t K_1 dt = K_1 \int_0^t dt,$$

получим кинетические уравнения для необратимой реакции 1-го порядка в интегральной форме:

$$\ln C_A = \ln C_{0,A} - K_1 t; \quad (6.25)$$

$$\ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = K_1 t; \quad (6.26)$$

$$\ln \frac{1}{(1 - \alpha_A)} = K_1 t, \text{ или } -\ln(1 - \alpha_A) = K_1 t; \quad (6.27)$$

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - \alpha_A}, \quad (6.28)$$

где $\alpha_A = \frac{\Delta C_A}{C_{0,A}} = \frac{C_{0,A} - C_A}{C_{0,A}}$ – степень превращения исходного реагента (вещества А).

Основное удобство уравнения (6.28) состоит в том, что с его помощью можно описывать кинетику необратимой реакции 1-го порядка в случае, когда концентрация исходного реагента А неизвестна (не задана).

Как видно из (6.25), значение константы скорости необратимой реакции 1-го порядка можно определить из зависимости $\ln C_A = f(t)$ (рис. 6.3). K_1 имеет размерность $[K_1] = [\text{время}^{-1}]$, при этом если время измеряется в минутах, то $[K_1] = [\text{мин}^{-1}]$.

Выражение для периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой реакции 1-го порядка имеет вид

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_1} = \frac{0,693}{K_1}. \quad (6.29)$$

Как видно из (6.29), величина периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) для необратимой реакции 1-го порядка ($n = 1$) не зависит от начальной концентрации исходного реагента ($C_{0,A}$).

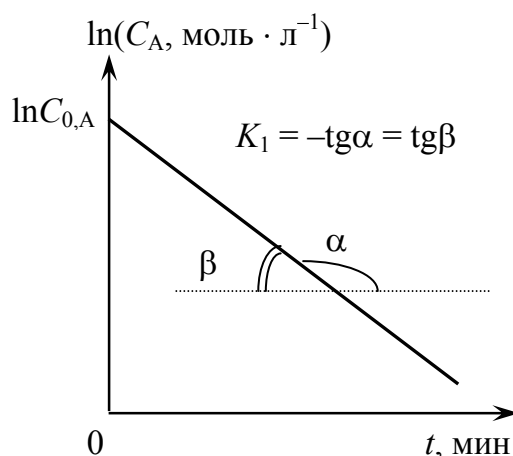


Рис. 6.3. Графическое определение константы скорости необратимой реакции 1-го порядка K_1

Помимо времени полупревращения ($\tau_{1/2}$), при описании кинетики химических реакций используют еще ряд так называемых *характеристических времен*, или времен частичного прореагирования τ_α , т. е. времен, за которые реакция проходит на определенную глубину (достигает определенной степени превращения исходного реагента — α_A , если исходный реагент вещество А). В случае необратимой реакции 1-го порядка эти времена связаны с константой скорости реакции простыми соотношениями:

$$\tau_{1/4} = \frac{1}{K_1} \ln \frac{1}{1-0,25} = \frac{1}{K_1} \ln \frac{4}{3};$$

$$\tau_{1/3} = \frac{1}{K_1} \ln \frac{1}{1-1/3} = \frac{1}{K_1} \ln \frac{3}{2};$$

$$\tau_{0,9} = \frac{1}{K_1} \ln \frac{1}{1-0,9} = \frac{1}{K_1} \ln 10;$$

$$\tau_{0,99} = \frac{1}{K_1} \ln \frac{1}{1-0,99} = \frac{1}{K_1} \ln 100 \text{ и т. д.}$$

Необратимые реакции 2-го порядка. Для необратимой (односторонней) реакции второго порядка ($n = 2$) типа $2A \rightarrow B$ или $A + B \rightarrow D$ при условии равенства начальных концентраций исходных реагентов А и В ($C_{0,A} = C_{0,B}$) кинетическое уравнение в дифференциальной форме имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_2 C_A^2, \quad (6.30)$$

где K_2 – константа скорости необратимой реакции 2-го порядка.

Разделяя переменные и интегрируя это уравнение в пределах от $t = 0$ до $t = t$ по времени (и от $C_A = C_{0,A}$ до $C_A = C_A$ по концентрации):

$$-\int_{C_{0,A}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = \int_0^t K_2 dt = K_2 \int_0^t dt,$$

получим кинетические уравнения для необратимой реакции 2-го порядка в интегральной форме:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{0,A}} + K_2 t; \quad (6.31)$$

$$K_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0,A}} \right) = \frac{1}{t} \frac{C_{0,A} - C_A}{C_A C_{0,A}}. \quad (6.32)$$

Учитывая (6.31), значение константы скорости необратимой реакции 2-го порядка можно определить из зависимости $1/C_A = f(t)$ (рис. 6.4). Размерность константы скорости реакции 2-го порядка $[K_2] = [\text{концентрация}]^{-1} \cdot [\text{время}]^{-1}$; если концентрацию измеряют в моль \cdot л $^{-1}$, а время – в минутах, то $[K_2] = [\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{мин}^{-1}]$.

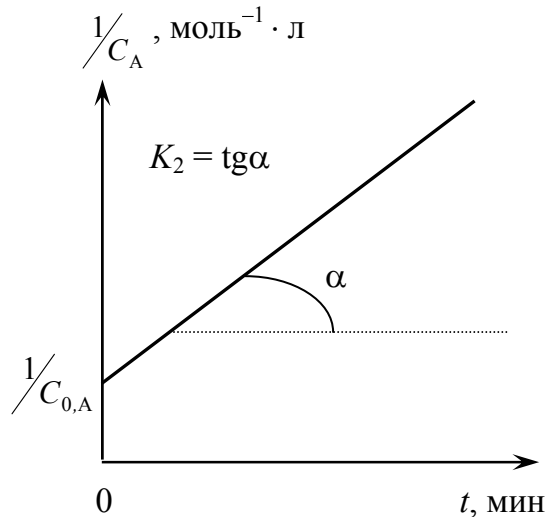


Рис. 6.4. Графическое определение константы скорости необратимой реакции 2-го порядка K_2

Выражение для периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой реакции 2-го порядка имеет вид (6.33):

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_{0,A} K_2}, \quad (6.33)$$

т. е. в данном случае период полупревращения ($\tau_{1/2}$) уменьшается при увеличении начальной концентрации исходного реагента ($C_{0,A}$).

В случае, если при протекании необратимой (односторонней) реакции второго порядка ($n = 2$) типа $A + B \rightarrow D + E$ начальные концентрации исходных реагентов А и В различны ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$), то реакция имеет первый порядок по веществу А ($n_A = 1$) и первый порядок по веществу В ($n_B = 1$), а ее кинетическое уравнение в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{dC_X}{dt} = K_2 C_A C_B, \quad (6.34)$$

где $C_X = C_{0,A} - C_A = C_{0,B} - C_B$ – концентрация любого из образовавшихся к моменту времени t продуктов реакции (D или E).

Интегрируя по частям уравнение (6.34) в соответствующих пределах, получаем кинетическое уравнение в интегральной форме (6.35) для необратимой реакции 2-го порядка при различных начальных концентрациях исходных реагентов А и В ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$):

$$K_2 t = \frac{1}{C_{0,A} - C_{0,B}} \ln \frac{C_{0,B} C_A}{C_{0,A} C_B}. \quad (6.35)$$

В данном случае также можно говорить о времени полупревращения, однако таких времен будет два: $\tau_{1/2,A} \neq \tau_{1/2,B}$.

Необратимые реакции 3-го порядка. Дифференциальная форма записи кинетического уравнения для необратимой (односторонней) реакции третьего порядка ($n = 3$) типа $3A \rightarrow E$ либо $A + B + D \rightarrow E + F$ при условии равенства начальных концентраций исходных реагентов ($C_{0,A} = C_{0,B} = C_{0,D}$) имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_3 C_A^3, \quad (6.36)$$

где K_3 – константа скорости необратимой реакции 3-го порядка.

Разделяя в уравнении (6.36) переменные и интегрируя это уравнение в пределах от $t = 0$ до $t = t$ по времени (и от $C_A = C_{0,A}$ до $C_A = C_A$ по концентрации):

$$-\int_{C_{0,A}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^3} = \int_0^t K_3 dt = K_3 \int_0^t dt,$$

получим кинетические уравнения для необратимой реакции 3-го порядка в интегральной форме

$$\frac{1}{C_A^2} = \frac{1}{C_{0,A}^2} + 2K_3 t; \quad (6.37)$$

$$K_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{0,A}^2} \right) = \frac{1}{2t} \frac{C_{0,A}^2 - C_A^2}{C_A^2 C_{0,A}^2}. \quad (6.38)$$

С учетом (6.37), значение константы скорости необратимой реакции 3-го порядка можно определить из зависимости $1/C_A^2 = f(t)$ (рис. 6.5). Размерность константы скорости $[K_3] = [\text{концентрация}]^{-2} \cdot [\text{время}]^{-1}$; если концентрацию измеряют в моль \cdot л $^{-1}$, а время – в минутах, то $[K_3] = [\text{моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{мин}^{-1}]$.

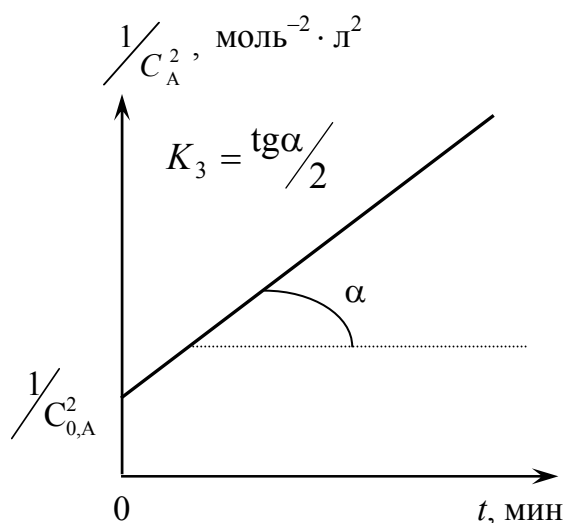


Рис. 6.5. Графическое определение константы скорости необратимой реакции 3-го порядка K_3

Выражение для периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой (односторонней) реакции 3-го порядка имеет вид

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2} \frac{1}{C_{0,A}^2 K_3}, \quad (6.39)$$

т. е. при $n = 3$ величина периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) уменьшается при увеличении начальной концентрации исходного реагента ($C_{0,A}$), причем это уменьшение выражено сильнее, чем для $n = 2$.

Необратимые реакции n -го порядка. Кинетическое уравнение необратимой реакции n -го порядка в дифференциальной форме при условии равенства начальных концентраций всех исходных реагентов ($C_{0,i} = C_{0,A}$) имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_n C_A^n, \quad (6.40)$$

где K_n – константа скорости необратимой реакции n -го порядка.

Разделив переменные (C_A и t) в уравнении (6.40):

$$-\int_{C_{0,A}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = \int_0^t K_n dt = K_n \int_0^t dt,$$

и проинтегрировав его в пределах от 0 до t (по времени) и от $C_{0,A}$ (начальная концентрация вещества А в момент времени $t = 0$) до C_A , получим для всех n (кроме $n = 1$) выражения (6.41), (6.42), являющиеся интегральными формами кинетического уравнения необратимой реакции n -го порядка:

$$\frac{1}{C_A^{n-1}} = \frac{1}{C_{0,A}^{n-1}} + (n-1)K_n t; \quad (6.41)$$

$$K_n = \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{0,A}^{n-1}} \right) = \frac{1}{(n-1)t} \frac{C_{0,A}^{n-1} - C_A^{n-1}}{C_A^{n-1} C_{0,A}^{n-1}}. \quad (6.42)$$

Выражение для времени полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой реакции n -го порядка имеет вид

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{K_n (n-1) C_{0,A}^{n-1}}. \quad (6.43)$$

Как видно из уравнения (6.43), период полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой реакции порядка n обратно пропорционален начальной концентрации исходного реагента ($C_{0,A}$) в степени $(n - 1)$.

6.3. Зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса

Из экспериментальных данных известно, что скорость большинства химических реакций увеличивается с ростом температуры. Анализ уравнения (6.8) для скорости химической реакции указывает на то, что изменение скорости реакции может быть обусловлено изменением константы скорости, концентраций участников реакции и порядка реакции. Как правило, концентрации реагентов мало изменяются при изменении температуры, изменение порядка реакции под влиянием температуры – явление достаточно редкое. Вследствие этого в химической кинетике изменение скорости реакции под влиянием температуры связывают обычно с изменением константы скорости реакции.

Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа, при увеличении температуры на 10 К (в области температур, близких к комнатной) скорость (и константа скорости) химической реакции увеличивается в 2–4 раза (6.44):

$$\frac{w_{T+10}}{w_T} = \frac{K_{T+10}}{K_T} = 2 - 4 = \gamma, \quad (6.44)$$

где γ – температурный коэффициент скорости (или константы скорости) химической реакции, иначе называемый *температурным коэффициентом Вант-Гоффа*.

Величину γ можно рассчитать, используя значения констант скорости химической реакции при двух различных температурах T_1 и T_2 :

$$\gamma^p = \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}, \quad (6.45)$$

где $p = \frac{T_2 - T_1}{10}$.

Правило Вант-Гоффа является приближенным, оно выполняется не для всех реакций и не соблюдается при высоких температурах (коэффициент γ уменьшается с ростом температуры). Более точную зависимость скорости (и константы скорости) химической реакции от температуры выражает *уравнение Аррениуса*.

Дифференциальная форма записи уравнения Аррениуса имеет вид

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}, \quad (6.46)$$

откуда легко перейти к интегральным формам записи уравнения Аррениуса

$$K = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}; \quad (6.47)$$

$$\ln K = \ln A - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T}; \quad (6.48)$$

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (6.49)$$

где E_A – энергия активации химической реакции, Дж · моль⁻¹; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹; K – константа скорости химической реакции; A – предэкспоненциальный множитель, имеющий ту же размерность, что и константа скорости реакции (в зависимости от порядка реакции n).

Энергия активации (E_A) представляет собой минимальную избыточную энергию по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре (в расчете на 1 моль), которой должны обладать реагирующие молекулы, чтобы столкновение между ними привело к химической реакции, т. е. к превращению молекул исходных реагентов в молекулы продуктов реакции. Данное определение имеет смысл только для простых реакций. В случае сложных реакций, протекающих в несколько стадий, энергия активации имеет указанный смысл лишь для отдельных стадий.

Физический смысл энергии активации можно объяснить при помощи схем изменения энергии системы при переходе ее из начального (исходные реагенты) в конечное (продукты реакции) состояние. Примеры таких схем приведены на рис. 6.6. Согласно современным теориям химической кинетики, превращение исходных реагентов (ИР) в продукты реакции (ПР) протекает через промежуточное состояние, называемое активированным комплексом (АК). В этом состоянии энергия системы максимальна.

Рассмотрим подробнее схемы, изображенные на рис. 6.6. Для того чтобы прошла прямая реакция, молекулы реагирующих веществ

должны преодолеть энергетический барьер, т. е. перейти от состояния ИР к ПР через активированный комплекс (АК). Для этого молекулы должны обладать избытком энергии $E_{A,1}$, который, согласно данному выше определению, представляет собой энергию активации прямой реакции (рис. 6.6).

Для протекания обратной реакции, т. е. перехода веществ из состояния ПР в ИР, молекулы ПР должны преодолеть энергетический барьер $E_{A,2}$, представляющий собой энергию активации обратной реакции.

Разность между суммой энергий продуктов реакции (ПР) и суммой энергий исходных реагентов (ИР) при $p = \text{const}$ представляет собой тепловой эффект химической реакции, которая протекает экзотермически ($\Delta H < 0$), если в ходе реакции энергия веществ уменьшается (рис. 6.6, а), или эндотермически ($\Delta H > 0$), если в ходе реакции энергия веществ увеличивается (рис. 6.6, б).

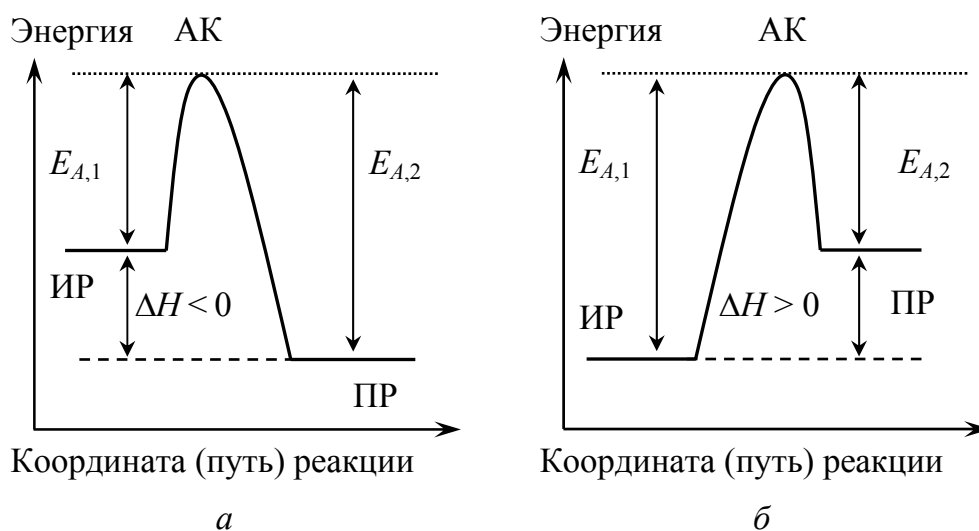


Рис. 6.6. К определению физического смысла энергии активации (E_A), а также взаимосвязи энергий активации прямой ($E_{A,1}$) и обратной ($E_{A,2}$) реакций с тепловым эффектом (ΔH) экзо- (а) и эндотермической (б) реакции:

ИР – исходные реагенты; ПР – продукты реакции;

АК – активированный комплекс

Как видно из рис. 6.6, между энергиями активации прямой ($E_{A,1}$) и обратной ($E_{A,2}$) реакций и между суммарным тепловым эффектом химической реакции (ΔH) имеется простая связь:

$$\Delta H = E_{A,1} - E_{A,2}, \quad (6.50)$$

т. е. тепловой эффект химической реакции представляет собой разность между энергиями активации прямой и обратной реакций. В случае экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) $E_{A,1} < E_{A,2}$, т. е. энергия активации прямой реакции меньше, чем обратной (иначе говоря, прямая реакция протекает с меньшими энергетическими затруднениями, нежели обратная). Для эндотермических реакций ($\Delta H > 0$) ситуация противоположна: $E_{A,1} > E_{A,2}$, т. е. энергия активации прямой реакции больше, чем обратной (иначе говоря, прямая реакция протекает с большими, чем обратная, энергетическими затруднениями).

При кажущейся простоте уравнение (6.50) имеет глубокий физический смысл, так как связывает термодинамические параметры – тепловой эффект химической реакции ΔH – с кинетическими – энергиями активации химических реакций. Таким образом, формула (6.50) представляет собой один из многочисленных мостиков, соединяющих химическую термодинамику с химической кинетикой.

Экспериментальное определение энергии активации химической реакции проводят с использованием уравнения Аррениуса в виде (6.48) или (6.49). В первом случае E_A находят графически из зависимости $\ln K = f(1/T)$, построенной по экспериментально найденным значениям константы скорости химической реакции (K) при различных температурах (T) (рис. 6.7). С помощью данного графика можно определить также величину предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса – по величине отрезка, отсекаемого прямой $\ln K = f(1/T)$ на оси ординат. В другом случае E_A определяют аналитически, подставляя в уравнение (6.49) значения констант скорости химической реакции (K_{T_1} и K_{T_2}) при двух различных температурах (T_1 и T_2). Преобразовав уравнение (6.49) в

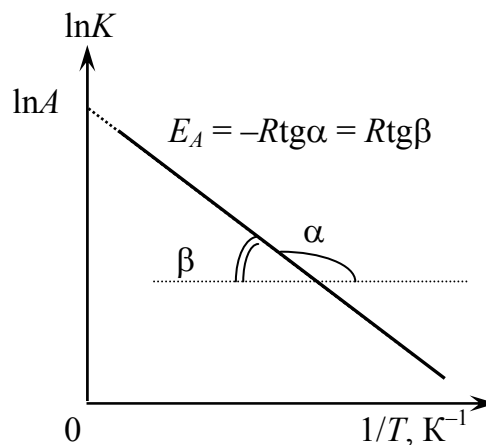


Рис. 6.7. Графическое определение энергии активации химической реакции E_A

$$K_{T_3} = K_{T_1} \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) \right] \quad (6.51)$$

или

$$K_{T_3} = K_{T_1} \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{T_3 - T_1}{T_1 T_3} \right) \right], \quad (6.52)$$

с его помощью можно рассчитать константу скорости химической реакции K_{T_3} при температуре T_3 , для чего необходимо знать величину E_A , а также значение K_{T_1} при любой температуре T_1 .

6.4. Методы определения порядка химической реакции

Порядок реакции можно определить из экспериментальных данных по изменению концентрации реагирующих веществ с течением времени при какой-либо постоянной температуре. При нахождении порядка реакции различными методами используют два подхода:

- а) метод избытков (метод изолирования Оствальда);
- б) метод равных концентраций.

Первый метод применяют при определении частных порядков реакции по различным веществам. При этом концентрации всех реагентов, кроме того, частный порядок реакции по которому определяют, берут в большом избытке (на практике часто оказывается достаточно десятикратного избытка). Например, при определении частного порядка реакции



по веществу А (n_A) концентрации всех остальных реагентов (В и D) берут в большом избытке ($C_{0,B}, C_{0,D} \gg C_{0,A}$), поэтому можно считать, что концентрации этих веществ в ходе реакции практически не изменяются ($C_{0,B}, C_{0,D} \approx \text{const}$), вследствие чего кинетическое уравнение в дифференциальной форме для данной реакции будет иметь вид

$$w = K C_A^{n_A} C_B^{n_B} C_D^{n_D} \approx K^* C_A^{n_A}, \quad (6.54)$$

где $K^* = K C_B^{n_B} C_D^{n_D}$ – псевдоконстанта скорости реакции.

Проводя эксперимент аналогичным образом, но уже при иных соотношениях концентраций: взяв в недостатке вначале вещество

В ($C_{0,A}, C_{0,D} \gg C_{0,B}$), а затем вещество D ($C_{0,A}, C_{0,B} \gg C_{0,D}$), вслед за частным порядком реакции по веществу А (n_A) определяют частные порядки реакции по веществам В (n_B) и D (n_D), после чего по уравнению (6.55) рассчитывают полный (общий) порядок реакции (n):

$$n = n_A + n_B + n_D. \quad (6.55)$$

Второй метод применяют при определении полного (общего) порядка реакции. При этом начальные концентрации всех исходных реагентов берут одинаковыми. Так, для реакции (6.53) при этих условиях ($C_{0,A} = C_{0,B} = C_{0,D}$) кинетическое уравнение имеет вид

$$w = KC_A^{n_A} C_B^{n_B} C_D^{n_D} = KC_A^{n_A+n_B+n_D} = KC_A^n. \quad (6.56)$$

Обработывая это уравнение, сразу находят общий порядок реакции (n). Иногда эти методы комбинируют. Например, определяют частные порядки реакции (6.53) по веществам А и В (n_A и n_B) и ее общий порядок (n), а затем из полученных данных находят частный порядок реакции (6.53) по веществу D (n_D).

В случае, если в уравнении реакции



стехиометрические коэффициенты $v_A \neq v_B$, при определении полного порядка реакции (n) начальные концентрации исходных реагентов (А и В) выбирают таким образом, чтобы выполнялось соотношение $v_B C_{0,A} = v_A C_{0,B}$.

Методы определения порядка реакции можно разделить на *дифференциальные* и *интегральные*, *аналитические* и *графические*. К интегральным относятся методы, основанные на использовании интегральных форм кинетических уравнений для реакций соответствующих порядков; в дифференциальных методах используются дифференциальные формы кинетических уравнений.

В аналитических методах применяется табличная (аналитическая) форма представления экспериментальных кинетических данных; при использовании графических методов экспериментальные данные представляют в графическом виде.

Интегральные и дифференциальные методы имеют свои достоинства и недостатки. Основным достоинством интегральных методов является то, что в них при определении порядка реакции используется концентрация реагента, непосредственно определяемая из

опыта, тогда как в дифференциальных методах применяют значения скорости химической реакции при различных текущих концентрациях реагента (в различные моменты времени), которые дополнительно рассчитывают из экспериментально полученных зависимостей $C_i = f(t)$, графически или аналитически дифференцируя эти зависимости. Это дифференцирование значительно усложняет расчеты и приводит к существенному увеличению их погрешности.

Бесспорным преимуществом дифференциальных методов перед интегральными является то, что при их использовании порядок реакции определяется *непосредственно* из основного кинетического уравнения для исследуемой реакции:

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_n C_A^n,$$

без каких-либо дополнительных допущений, тогда как нахождение порядка реакции при помощи большинства интегральных методов основано на предварительном выборе интегрального уравнения с последующей *проверкой* того, хорошо ли выбранное уравнение описывает экспериментальные кинетические данные.

На практике среди интегральных чаще всего применяют метод подбора (подстановки), графический метод и метод периода полупревращения, а среди дифференциальных – метод Вант-Гоффа.

Метод подбора (подстановки) основан на том, что константа скорости химической реакции (K) не зависит от концентрации участников реакции ($K \neq f(C)$). Метод подбора заключается в подстановке экспериментальных кинетических данных по зависимости концентрации реагирующего вещества от времени $C = f(t)$ в интегральные уравнения для констант скорости реакций различных порядков (6.22, 6.28, 6.32, 6.35, 6.38). Если рассчитанные по какому-либо из указанных уравнений (например, по формуле (6.32)) значения константы скорости химической реакции остаются постоянными (в пределах погрешности эксперимента), то порядок реакции найден (в этом случае, например, $n = 2$). Если же ни одно из уравнений не подходит, то это означает, что реакция идет более сложным путем (например, суммарный порядок реакции является дробным).

Для наглядности полученные результаты иногда представляют графически в виде зависимостей $K_n = f(C)$ или $K_n = f(t)$. На рис. 6.8 представлены результаты подобных зависимостей в случае, если

порядок исследуемой реакции равен $n = 2$. Как видно из рис. 6.8, в этом случае (для $n = 2$) прямыми и горизонтальными являются зависимости $K_2 = f(C)$ и $K_2 = f(t)$. Зависимость $K_1 = f(C)$ является возрастающей, а $K_3 = f(C)$ – убывающей (рис. 6.8, а). При рассмотрении зависимостей $K_n = f(t)$ возрастающей будет зависимость $K_3 = f(t)$, а убывающей – $K_1 = f(t)$ (рис. 6.8, б).

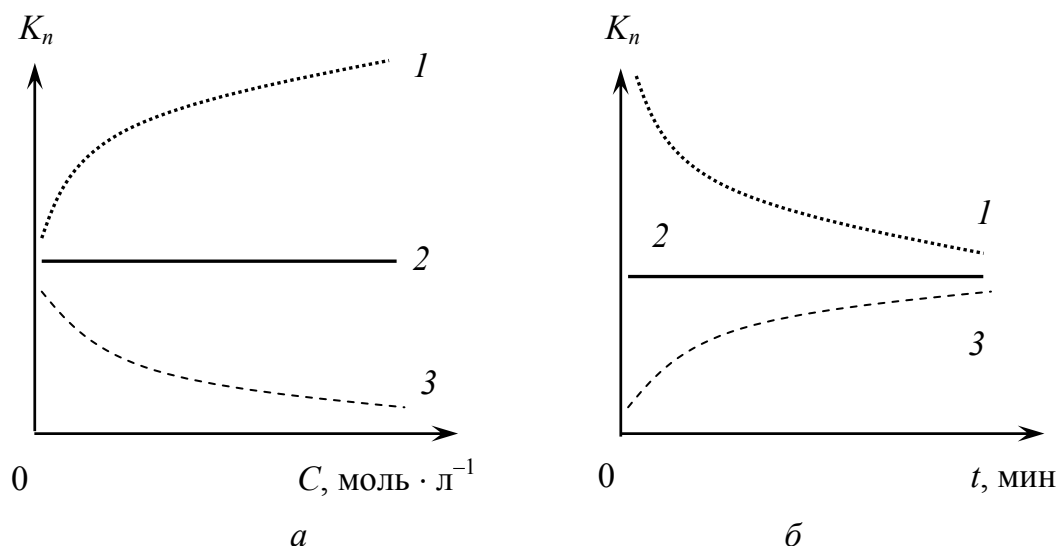


Рис. 6.8. Зависимости констант скорости реакции (K_n), рассчитанных для различных порядков (n), от текущей концентрации исходного реагента (а) и времени (б). Независимость величины K_n от C и t ($K_n \neq f(C)$ или $K_n \neq f(t)$) при $n = 2$ указывает на то, что реакция имеет второй порядок

Построение зависимостей, аналогичных приведенным на рис. 6.8, удобно еще и тем, что при анализе реакций, имеющих в действительности дробный порядок, это позволяет хотя бы примерно оценить величину этого порядка (по расходимости кривых $K_n = f(C)$ или $K_n = f(t)$ для различных n).

Так, например, если построенная зависимость $K_1 = f(C)$ является возрастающей, а $K_2 = f(C)$ – убывающей, то это означает, что порядок реакции дробный и находится в пределах $1 < n < 2$ (при анализе зависимостей $K_n = f(t)$ в этом случае кривая $K_1 = f(t)$ будет убывающей, а $K_2 = f(t)$ – возрастающей).

Графический метод, по существу, является разновидностью метода подбора с графической интерпретацией результатов. Основан метод на том, что для необратимых (односторонних) реакций

целочисленных ($n = 0, 1, 2, 3$) порядков линейными являются различные функции концентрации ($f(C) = K_n t$):

$$C = C_0 - K_0 t;$$

$$\ln C = \ln C_0 - K_1 t;$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + K_2 t;$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2K_3 t.$$

Приведенные соотношения представляют собой уравнения прямых линий в координатах $C = f(t)$ ($n = 0$), $\ln C = f(t)$ ($n = 1$), $1/C = f(t)$ ($n = 2$), $1/C^2 = f(t)$ ($n = 3$). По экспериментальным данным строят графики в указанных координатах и ищут, в каком случае будет наблюдаться линейная зависимость соответствующей функции концентрации от времени. Линейность такой зависимости свидетельствует о правильности выбора порядка реакции n .

Так, на рис. 6.9 приведены указанные зависимости для случая, когда реакция имеет второй порядок ($n = 2$). Если все построенные зависимости ($C = f(t)$, $\ln C = f(t)$, $1/C = f(t)$, $1/C^2 = f(t)$) нелинейны, значит, исследуемая реакция имеет дробный (нецелочисленный) порядок.

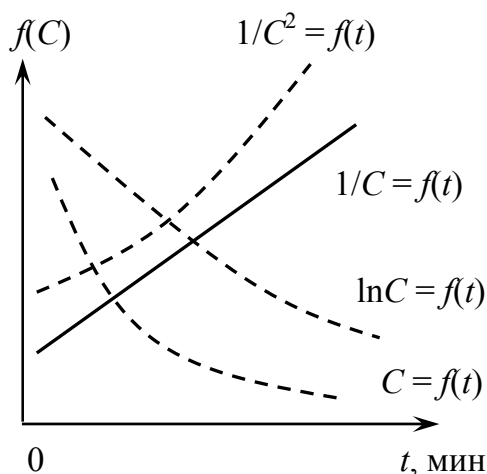


Рис. 6.9. Определение порядка реакции графическим методом. Линейность зависимости $1/C = f(t)$ указывает на то, что реакция имеет второй порядок

Метод периода полупревращения (или метод Оствальда – Нойеса) основан на том, что для реакций разных порядков величина периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) различным образом зависит от начальной концентрации исходных реагентов (C_0). Как следует из формул (6.23, 6.29, 6.33 и 6.39) и видно из рис. 6.10, величина $\tau_{1/2}$ для реакции нулевого порядка ($n = 0$) возрастает с ростом C_0 , для $n = 1$ не зависит от начальной концентрации исходных реагентов, а для $n \geq 2$ уменьшается при увеличении C_0 , причем с ростом n данное уменьшение становится более выраженным. Учитывая это, оценить величину порядка реакции можно уже из зависимости $\tau_{1/2} = f(C_0)$; так, отсутствие влияния C_0 на $\tau_{1/2}$ указывает на то, что реакция имеет первый порядок.

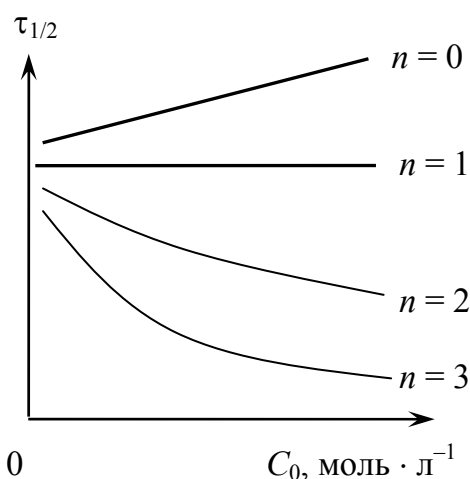


Рис. 6.10. Зависимость величины периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимых реакций различных порядков (n) от начальной концентрации исходных реагентов (C_0)

Количественно определить порядок любой необратимой реакции (кроме $n = 1$) можно, используя уравнение (6.43), из которого видно, что

$$\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{C_0^{n-1}}.$$

Логарифмируя последнее выражение, получим формулу

$$\lg \tau_{1/2} = \text{const}' - (n - 1) \lg C_0,$$

из которой видно, что порядок реакции можно определить из зависимости $\lg \tau_{1/2} = f(\lg C_0)$, проведя реакцию при различных значениях начальных концентраций исходных реагентов (C_0) и экспериментально определив в каждом случае величину периода полупревращения $\tau_{1/2}$ (см. рис. 6.11).

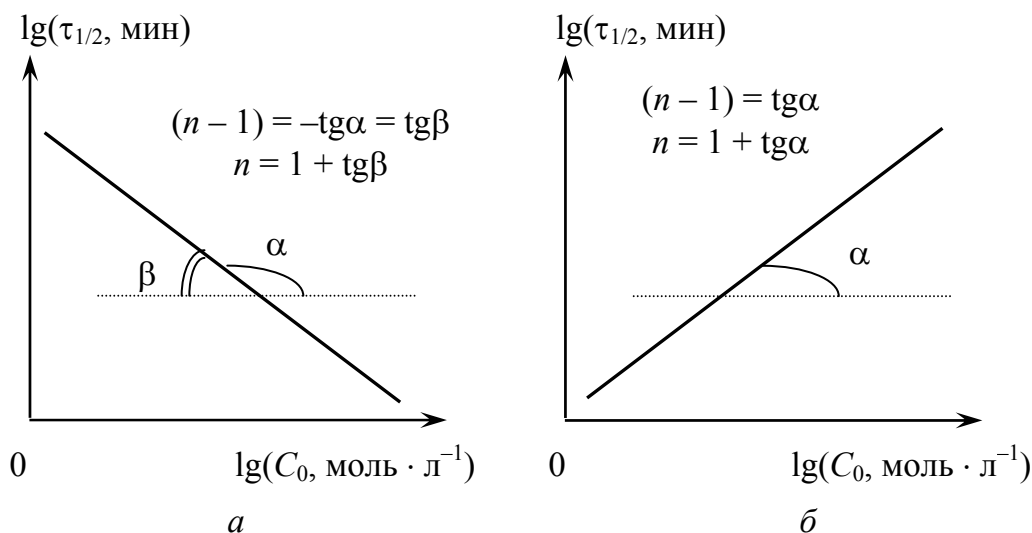


Рис. 6.11. Графическое определение порядка реакции по величинам периодов полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой реакции при различных начальных концентрациях исходных реагентов (C_0):
 а – при $n > 1$; б – при $n < 1$

Иногда для определения порядка реакции по методу Оствальда – Нойеса экспериментально находят только два значения времен полупревращения ($\tau'_{1/2}$ и $\tau''_{1/2}$) при двух различных начальных концентрациях исходных реагентов (C'_0 и C''_0). В этом случае порядок реакции (n) определяют не графически, а аналитически, используя формулу

$$n = \frac{\lg(\tau'_{1/2} / \tau''_{1/2})}{\lg(C''_0 / C'_0)} + 1. \quad (6.57)$$

Достоинством данного метода является то, что с его помощью можно определять любой порядок реакции – целый или дробный, положительный или отрицательный.

В дифференциальном методе Вант-Гоффа используют дифференциальную форму кинетического уравнения необратимой

реакции n -го порядка при равенстве начальных концентраций всех исходных реагентов ($C_{0,i} = C_0$):

$$w = -\frac{dC}{dt} = K_n C^n.$$

Логарифмируя это уравнение, получим

$$\lg w = \lg K_n + n \lg C. \quad (6.58)$$

Таким образом, построив график зависимости логарифма скорости химической реакции от логарифма концентрации (см. рис. 6.12), порядок реакции можно определить как тангенс угла наклона прямой к положительному направлению оси абсцисс, а константу скорости реакции – по величине отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат (при $\lg C = 0$, т. е. при $C = 1$). С другой стороны, константу скорости реакции можно найти, используя значение скорости реакции w при какой-либо текущей концентрации C и предварительно из графика зависимости $\lg w = f(\lg C)$ определив значение порядка исследуемой реакции (n), из формулы

$$\lg K_n = \lg w - n \lg C, \text{ или } K_n = w C^{-n}. \quad (6.59)$$

Расчеты можно производить с использованием как истинных, так и средних скоростей химической реакции. В первом случае истинные скорости реакции (w_i) при различных текущих концентрациях исходного реагента (C_i) определяют из зависимости $C = f(t)$ (рис. 6.13). Для этого к зависимости $C = f(t)$ в различных точках при t_1, t_2, t_3 проводят касательные, по тангенсам углов наклона которых к положительному направлению оси абсцисс рассчитывают значения истинных скоростей реакции в эти моменты времени (w_1, w_2, w_3 при t_1, t_2, t_3 соответственно). Как видно из рис. 6.13, эти скорости соответствуют текущим концентрациям C_1, C_2, C_3 (w_1 при C_1 и т. д.).

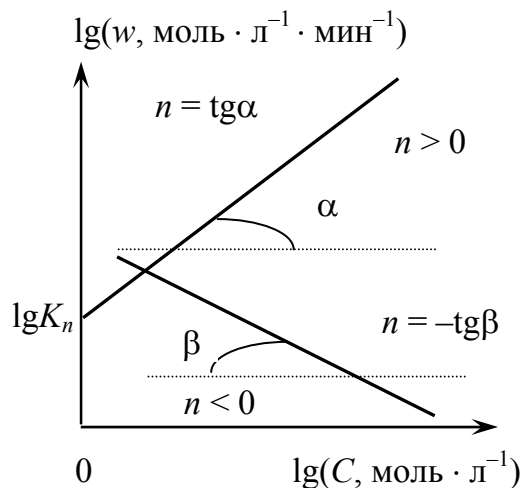


Рис. 6.12. Определение порядка (n) и константы скорости реакции (K_n) при помощи дифференциального метода Вант-Гоффа

Используя уравнение (6.58), порядок реакции (n) можно найти также по двум значениям начальных скоростей (w'_0 и w''_0), соответствующих двум различным начальным концентрациям (C'_0 и C''_0), или двум значениям скоростей (w' и w'') при двух текущих концентрациях (C' и C'') соответственно (6.60):

$$n_1 = \frac{\lg(w'_0 / w''_0)}{\lg(C'_0 / C''_0)}, \quad n_2 = \frac{\lg(w' / w'')}{\lg(C' / C'')}. \quad (6.60)$$

При этом порядок n_1 , определенный по начальным концентрациям, называется *концентрационным (истинным) порядком* реакции, а порядок n_2 , найденный по текущим концентрациям –

временным порядком реакции.

Порядки n_1 и n_2 могут не совпадать, если продукты реакции (или промежуточные вещества – полупродукты интермедиаты) ингибируют либо катализируют процесс. Если временной порядок больше концентрационного, то скорость реакции уменьшается быстрее, чем можно ожидать из концентрационного порядка, т. е. промежуточные вещества ингибируют (замедляют) процесс. Если же временной порядок меньше концентрационного, то реакция автокатализируется промежуточными продуктами реакции.

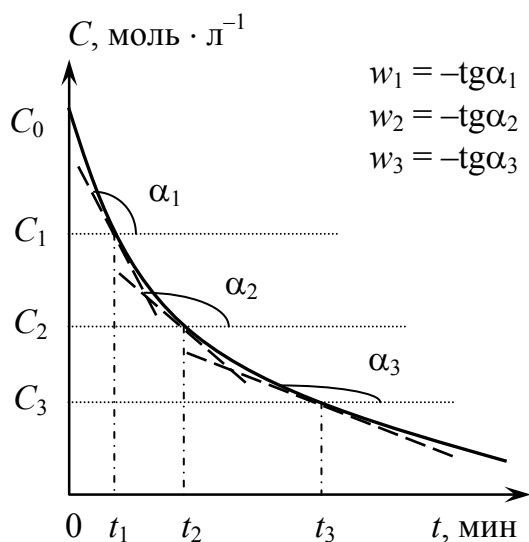


Рис. 6.13. Определение истинных скоростей химической реакции (w) при различных текущих концентрациях (C) исходного реагента

На практике иногда при определении порядка реакции по уравнению (6.60) вместо истинных скоростей химической реакции (w) используют средние (\bar{w}), которые определяют не из зависимостей $C = f(t)$, а по уравнению (6.61) (если скорость реакции находят по убывающим концентрациям исходных реагентов):

$$\bar{w} = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1}, \quad (6.61)$$

где C_1 и C_2 – текущие концентрации исходного реагента в моменты времени t_1 и t_2 .

Среднюю скорость (\bar{w}) относят либо к середине соответствующего временного интервала ($t = (t_1 + t_2) / 2$), либо к средней концентрации исходного реагента в этом интервале ($\bar{C} = (C_1 + C_2) / 2$).

6.5. Диффузия. Законы Фика

В соответствии с законом действующих масс (уравнение (6.8)), скорость химической реакции зависит от концентраций веществ, участвующих в этой реакции. При этом на практике концентрации участников химической реакции (как исходных реагентов, так и продуктов реакции) в зоне протекания реакции могут отличаться, причем порой довольно значительно, от средней концентрации этих веществ в реакционной системе:

$$C_{\text{ИР}}^{\text{ЗР}} \ll C_{\text{ИР}}; C_{\text{ПР}}^{\text{ЗР}} \gg C_{\text{ПР}}, \quad (6.62)$$

где $C_{\text{ИР}}^{\text{ЗР}}$ и $C_{\text{ПР}}^{\text{ЗР}}$ – средние концентрации исходных реагентов (ИР) и продуктов реакции (ПР) в зоне реакции; $C_{\text{ИР}}$ и $C_{\text{ПР}}$ – средние концентрации исходных реагентов (ИР) и продуктов реакции (ПР) в реакционной системе в целом.

Подобная неоднородность состава реакционной системы обусловлена, в частности, различными скоростями диффузии* реагентов.

Если скорость диффузии веществ в реакционной системе намного превышает скорость протекающей в системе химической реакции, то градиент концентраций в системе отсутствует и концентрации участников реакции в зоне протекания реакции будут такими же, как и в системе в целом:

$$C_{\text{ИР}}^{\text{ЗР}} \approx C_{\text{ИР}}; C_{\text{ПР}}^{\text{ЗР}} \approx C_{\text{ПР}}. \quad (6.63)$$

В этом случае говорят, что реакция протекает в *кинетической области*. Если же, наоборот, скорость диффузии в реакционной системе намного меньше скорости химической реакции (диффузия

* Диффузия представляет собой самопроизвольный перенос вещества из области с большей в область с меньшей концентрацией этого вещества, приводящий к выравниванию концентрации вещества в системе.

затруднена), то выполняются условия (6.62), и скорость образования продуктов реакции будет определяться не столько скоростью химического превращения реагентов, сколько скоростью диффузии (массопереноса) исходных реагентов в зону реакции (а также скоростью диффузии продуктов из зоны реакции). В таких случаях говорят, что реакция в системе *лимитируется* диффузией, или что она (реакция) протекает в *диффузионной области*.

Если диффузия вещества протекает при постоянстве градиента концентраций в системе ($dC/dt = \text{const}$), то говорят о *стационарной* диффузии; если градиент концентраций реагентов изменяется с течением времени ($dC/dt \neq \text{const}$), то диффузия является *нестационарной*.

Количественно стационарная и нестационарная диффузия описываются соответственно 1-м и 2-м законами Фика, которые для одномерной диффузии имеют вид:

$$J = -D \frac{dC}{dx}; \quad (6.64)$$

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}, \quad (6.65)$$

где J – поток диффузии, показывающий, какое количество вещества проходит (диффундирует) через поперечное сечение площадью 1 м^2 за 1 секунду, моль $\cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; C – концентрация диффундирующего реагента.

Значения коэффициентов диффузии в жидкости составляют 10^{-8} (10^{-9}) $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для ионов (молекул) и могут быть найдены при помощи уравнения Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{N_A B}, \quad (6.66)$$

где B – коэффициент трения, $\text{кг} \cdot \text{с}^{-1}$, который для сферических частиц, перемещающихся в непрерывной среде, может быть найден при помощи закона Стокса:

$$B = 6\pi\eta r, \quad (6.67)$$

где η – вязкость жидкости, $\text{Па} \cdot \text{с}$; r – радиус диффундирующих частиц, м.

Подставив (6.67) в (6.66), получим уравнение Стокса – Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}, \quad (6.68)$$

применимое для расчета коэффициента диффузии сферических частиц в непрерывной жидкой среде.

Несмотря на то что движение молекул и ионов в растворе отличается от движения шарообразных частиц в сплошной среде, уравнение (6.68) хорошо передает зависимость коэффициента диффузии от различных факторов, в том числе от температуры.

Вязкость жидкости экспоненциально уменьшается с ростом температуры:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_\eta}{RT}}, \quad (6.69)$$

где η_0 – коэффициент, который можно считать не зависящим от температуры; E_η – энергия активации вязкого течения жидкости, Дж · моль⁻¹.

Подставляя (6.69) в (6.68), получим:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}}; \quad (6.70)$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_D}{R} \frac{1}{T}, \quad (6.71)$$

где E_D – энергия активации диффузии, $E_D \approx E_\eta$; D_0 – предэкспоненциальный множитель:

$$D_0 = \frac{RT}{6\pi\eta_0 r N_A}. \quad (6.72)$$

Экспериментальные данные подтверждают линейную зависимость $\ln D = f(1/T)$. При изменении температуры на 1 К величина коэффициента диффузии многих веществ в жидкости изменяется на 3–4%.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ И УРАВНЕНИЯ

1-й закон термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + pdV + \delta A' \qquad Q = \Delta U + A$$

Тепловой эффект химической реакции

$$Q_V = \Delta U \qquad Q_p = \Delta H \qquad Q_p = Q_V + p\Delta V = Q_V + \Delta nRT$$

**Истинная изохорная
теплоемкость**

$$c_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

**Истинная изобарная
теплоемкость**

$$c_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT}$$

Уравнение Кирхгофа

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p \qquad \frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \Delta c_p^\circ \qquad \Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p^\circ dT$$

2-й закон термодинамики

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Уравнение Больцмана

$$S = k \ln W$$

Постулат Планка

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S_T^\circ = 0$$

Объединенная запись 1-го и 2-го законов термодинамики

$$TdS \geq dU + pdV + \delta A'$$

Энтальпия

$$H = U + pV$$

Уравнение Майера

$$c_p = c_V + R$$

Энергия Гиббса

$$G = H - TS$$

Энергия Гельмгольца

$$F = U - TS$$

Дифференциалы термодинамических функций

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -pdV - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

Расчет изменения термодинамических функций для химических реакций*

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta H_{f,298,j}^{\circ} - \sum_{i=1}^m \nu_i \Delta H_{f,298,i}^{\circ}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{\text{сгор},298,i}^{\circ} - \sum_{j=1}^m \nu_j \Delta H_{\text{сгор},298,j}^{\circ}$$

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta c_{p,298}^{\circ} (T - 298)$$

$$\Delta c_{p,298}^{\circ} = \sum_{j=1}^m \nu_j c_{p,298,j}^{\circ} - \sum_{i=1}^n \nu_i c_{p,298,i}^{\circ}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum_{j=1}^n \nu_j S_{298,j}^{\circ} - \sum_{i=1}^m \nu_i S_{298,i}^{\circ}$$

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta c_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T}{298}$$

Уравнения Гиббса – Гельмгольца

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \qquad F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \qquad \Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V$$

Соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Химический потенциал

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_{j \neq i}}$$

* Здесь и далее индекс «j» соответствует продуктам реакции (ПР), индекс «i» – исходным реагентам (ИР).

Фундаментальное уравнение Гиббса

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Уравнение Гиббса – Дюгема

Химический потенциал
компонента в газовой смеси

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i, \quad \sum_{i=1}^k x_i d\mu_i = 0$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

Константа равновесия *

$$K_p = \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{\nu_i}$$

$$K_C = \prod_{i=1}^n (C_i^*)^{\nu_i}$$

$$K_x = \prod_{i=1}^n (x_i^*)^{\nu_i}$$

$$K_a = \prod_{i=1}^n (a_i^*)^{\nu_i}$$

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta \nu}$$

$$K_p = K_x P^{\Delta \nu}$$

Уравнение изотермы химической реакции *

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{\nu_i}$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$$

Уравнение изобары Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \quad \ln \left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Правило фаз Гиббса

$$f = k - \Phi + 2$$

$$f = s - r - \Phi + n$$

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п}}}{\Delta V_{\text{ф.п}}} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}} \Delta V_{\text{ф.п}}} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{RT^2}$$

$$\ln p = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{R} \frac{1}{T}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

* Для продуктов реакции (ПР) $\nu_i > 0$, для исходных реагентов (ИР) $\nu_i < 0$.

Закон Рауля

$$p_i = x_i p_{0,i}$$

Закон Генри

$$p_i = x_i K_i$$

Закон Дальтона

$$p_{\text{общ}} = \sum_{i=1}^n p_i, \quad p_i = p_{\text{общ}} x_i$$

2-й закон Коновалова

$$x_i = y_i$$

Закон распределения Нернста – Шилова

$$K_i' = \frac{a_i^{\text{II}}}{a_i^{\text{I}}}$$

$$K_i = \frac{C_i^{\text{II}}}{C_i^{\text{I}}}$$

Поверхностное натяжение

$$\sigma = \frac{G_S}{S}$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial G_S}{\partial S} \right)_{p, T, n}$$

$$\sigma = -\frac{A'}{S}$$

$$\sigma = \frac{f}{l}$$

Уравнение Шишковского

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + AC)$$

Поверхностная активность

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0}$$

Правило Дюкло – Траубе

$$\frac{g_{n+m}}{g_n} = 3, 2^m$$

$$\frac{C_n}{C_{n+m}} = 3, 2^m$$

Абсолютная адсорбция

$$a = \frac{n_{\text{пов}}}{S}, \quad a = \frac{n_{\text{пов}}}{m}$$

Избыточная адсорбция

$$\Gamma = \frac{n_{\text{пов}} - n_{\text{об}}}{S}$$

Уравнение изотермы адсорбции Гиббса

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_T$$

Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра

$$a = a_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad a = a_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}$$

Уравнение изотермы адсорбции Генри

$$\Gamma = a = K_{\Gamma} C$$

Уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха

$$a = KC^n$$

Правило уравнивания полярностей Ребиндера

$$\varepsilon_A < \varepsilon_B < \varepsilon_C$$

$$\varepsilon_A > \varepsilon_B > \varepsilon_C$$

Удельная поверхность

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{m}, \quad S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{V} \quad S_{\text{уд}} = \frac{6}{d\rho} \quad S_{\text{уд}} = a_{\infty} N_A S_0$$

Уравнение изотермы адсорбции Брунауэра – Эммета – Теллера

$$a = a_{\infty} K_{\text{БЭТ}} \frac{\frac{p}{p_{\text{нас}}}}{\left(1 - \frac{p}{p_{\text{нас}}}\right) \left[1 + (K_{\text{БЭТ}} - 1) \frac{p}{p_{\text{нас}}}\right]}$$

Уравнения теории Поляни

$$\varepsilon_i = RT \ln \frac{p_{i,\text{нас}}}{p_i} \quad \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_V = 0 \quad \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)_V = \beta$$

Уравнение Дубинина – Радускевича

$$\ln a = \ln a_{\infty} - \frac{R^2 T^2}{E_0^2 \beta^2} \left(\ln \frac{p_{\text{нас}}}{p}\right)^2$$

Работа когезии

$$A_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{ж-г}}$$

Уравнение Дюпре

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{\text{ж-г}} + \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}}$$

Уравнение Юнга

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}}}{\sigma_{\text{ж-г}}}$$

Правило Антонова

$$\sigma_{\text{ж}_1\text{-ж}_2}^{\text{нас}} = \sigma_{\text{ж}_2\text{-г}}^{\text{нас}} - \sigma_{\text{ж}_1\text{-г}}^{\text{нас}}$$

Уравнение Дюпре – Юнга

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{\text{ж-г}} (1 + \cos \Theta)$$

$$A_{\text{адг}} = \frac{A_{\text{ког}}}{2} (1 + \cos \Theta)$$

Коэффициент шероховатости Уравнение Венцеля – Дерягина

$$K_{\text{ш}} = \frac{S^*}{S}$$

$$K_{\text{ш}} = \frac{\cos \Theta_{\text{ш}}}{\cos \Theta}$$

Закон разведения Оствальда

$$K_d = C_0 \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{1}{V} \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \quad K_d \approx C_0 \alpha^2 \approx \frac{\alpha^2}{V}$$

Средняя ионная активность

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \nu_{\pm} m$$

Уравнение Дебая – Гюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

Ионная сила

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2$$

Закон Кольрауша

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

Водородный показатель

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(\alpha C_0)$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\pm} = -\lg(\gamma_{\pm} \nu_{\pm} m)$$

Уравнение Кольрауша

$$\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{C}$$

ЭДС ГЭ

$$E_{\text{ГЭ}} = E_+ - E_- + E_{\text{Д}}$$

Уравнение Нернста

$$E_{\text{эл}} = E_{\text{эл}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i} (\text{окисл. формы})}{\prod_{j=1}^m a_j^{\nu_j} (\text{восст. формы})}$$

$$E_{\text{эл}} = E_{\text{эл}}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{\prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i} (\text{окисл. формы})}{\prod_{j=1}^m a_j^{\nu_j} (\text{восст. формы})}$$

Диффузионный потенциал

$$E_{\text{д}} = \frac{RT}{zF} (t^- - t^+) \ln \frac{a_{\text{пр}}}{a_{\text{лев}}}$$

$$E_{\text{д}} = \frac{RT}{zF} \left(\frac{\lambda^- - \lambda^+}{\lambda^+ + \lambda^-} \right) \ln \frac{a_{\text{пр}}}{a_{\text{лев}}}$$

Термодинамика гальванического элемента

$$A' = -\Delta G = zFE_{\text{ГЭ}}$$

$$\Delta G^{\circ} = -zFE_{\text{ГЭ}}^{\circ}$$

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial E_{\text{ГЭ}}}{\partial T} \right)_p = zF \frac{dE_{\text{ГЭ}}}{dT}$$

$$\Delta S^{\circ} = zF \left(\frac{\partial E_{\text{ГЭ}}^{\circ}}{\partial T} \right)_p = zF \frac{dE_{\text{ГЭ}}^{\circ}}{dT}$$

$$\Delta H_T^{\circ} = zF \left(T \frac{dE_{\text{ГЭ}}^{\circ}}{dT} - E_{\text{ГЭ}}^{\circ} \right)$$

$$K_a = \exp \left(\frac{zF}{RT} E_{\text{ГЭ}}^{\circ} \right)$$

Скорость химической реакции

$$w_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{dC_i}{dt} \qquad w_i = \pm \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt}$$

$$w_i = \pm \frac{dp_i}{dt} \qquad w = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \qquad \bar{w}_i = \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta t}$$

Закон действующих масс

$$w = K C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}$$

Правило Вант-Гоффа

$$\frac{K_{T+10}}{K_T} = 2 - 4 = \gamma$$

Необратимая реакция 0-го порядка

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_0 \qquad C_A = C_{0,A} - K_0 t$$

$$K_0 = \frac{1}{t} (C_{0,A} - C_A) \qquad \tau_{1/2} = \frac{C_{0,A}}{2K_0}$$

Необратимая реакция 1-го порядка

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A \qquad \ln C_A = \ln C_{0,A} - K_1 t$$

$$C_A = C_{0,A} e^{-K_1 t} \qquad -\ln(1 - \alpha_A) = K_1 t$$

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - \alpha_A} \qquad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_1} = \frac{0,693}{K_1}$$

Необратимая реакция 2-го порядка*

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_2 C_A^2 \qquad \frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{0,A}} + K_2 t$$

$$K_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0,A}} \right) \qquad \tau_{1/2} = \frac{1}{C_{0,A} K_2}$$

Необратимая реакция 3-го порядка

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_3 C_A^3 \qquad \frac{1}{C_A^2} = \frac{1}{C_{0,A}^2} + 2K_3 t$$

* Уравнения для необратимых реакций 2, 3 и n -го порядков приведены для случая $C_{0,i} = C_{0,j}$.

$$K_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{0,A}^2} \right)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2} \frac{1}{C_{0,A}^2 K_3}$$

Необратимая реакция n -го порядка

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_n C_A^n$$

$$\frac{1}{C_A^{n-1}} = \frac{1}{C_{0,A}^{n-1}} + (n-1) K_n t$$

$$K_n = \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{0,A}^{n-1}} \right)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{K_n (n-1) C_{0,A}^{n-1}}$$

Уравнение Аррениуса

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

$$K = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$\ln K = \ln A - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T}$$

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

1-й закон Фика

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

2-й закон Фика

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2}$$

Уравнение Эйнштейна

$$D = \frac{RT}{N_A B}$$

Закон Стокса

$$B = 6\pi\eta r$$

Уравнение Стокса – Эйнштейна

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$$

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta_0 r N_A} e^{-\frac{E_D}{RT}}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

СВЯЗЬ МЕЖДУ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ, ВЫРАЖЕННЫМИ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

	x_2	g_2	φ_2	m_2	C_2
x_2	–	$\frac{g_2 M_1}{M_2 + g_2 (M_1 - M_2)}$	$\frac{\varphi_2 M_1}{M_2 + g_2 (M_1 - M_2)}$	$\frac{m_2}{m_2 + \frac{1000}{M_1}}$	$\frac{C_2 M_1}{1000\rho + C_2 (M_1 - M_2)}$
g_2	$\frac{x_2 M_2}{M_1 + x_2 (M_2 - M_1)}$	–	$\frac{\varphi_2 \rho_2}{\rho_1 + \varphi_2 (\rho_2 - \rho_1)}$	$\frac{m_2 M_2}{1000 + m_2 M_2}$	$\frac{C_2 M_2}{1000\rho}$
φ_2	$\frac{x_2 V_{M,2}}{V_{M,1} + x_2 (V_{M,2} - V_{M,1})}$	$\frac{g_2 \rho_1}{g_2 + g_2 (\rho_1 - \rho_2)}$	–	$\frac{m_2 \rho_1}{1000\rho_2 + m_2 \rho_1}$	$\frac{C_2 \rho_1 M_2}{1000\rho\rho_2 - C_2 M_2 (\rho_2 - \rho_1)}$
m_2	$\frac{1000x_2}{M_1 (1 - x_2)}$	$\frac{1000g_2}{M_2 (1 - g_2)}$	$\frac{1000\varphi_2 \rho_2}{\rho_1 (1 - \varphi_2)}$	–	$\frac{1000C_2}{1000\rho - C_2 M_2}$
C_2	$\frac{1000\rho x_2}{M_1 + x_2 (M_2 - M_1)}$	$\frac{1000\rho g_2}{M_2}$	$\frac{1000\varphi_2 \rho \rho_2}{M_2 (\rho_1 + \varphi_2 (\rho_2 - \rho_1))}$	$\frac{1000\rho m_2}{1000 + m_2 M_2}$	–

Примечание. Индекс «1» относится к растворителю, индекс «2» – к растворенному веществу; M – молярная масса, г · моль⁻¹; V_M – молярный объем, м³ · моль⁻¹; ρ – плотность раствора (ρ_1 и ρ_2 – плотности жидких компонентов раствора), г · см⁻³

ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1999. – 527 с.
2. Зимон, А. Д. Физическая химия: учебник для технологических специальностей / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – М.: Химия, 2000. – 320 с.
3. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М.: Высш. шк., 1998. – 560 с.
4. Дудчик, Г. П. Равновесная электрохимия. Электроды и гальванические элементы: учеб. пособие для студентов специальностей «Технология электрохимических производств» / Г. П. Дудчик, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2000. – 147 с.
5. Дудчик, Г. П. Термодинамика химического равновесия: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / Г. П. Дудчик, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2004. – 199 с.
6. Общая и неорганическая химия: учебник: в 2 т. / под ред. А. Ф. Воробьева. – М.: Академкнига, 2004. – Т. 1. Теоретические основы химии. – 373 с.
7. Поляченко, О. Г. Физическая и коллоидная химия. Практикум: учеб. пособие для студентов химических и технологических специальностей / О. Г. Поляченко, Л. Д. Поляченко. – Минск: БГТУ, 2006. – 379 с.
8. Курс физической химии: учебник: в 2 т. / под ред. Я. И. Герасимова. – 2-е изд., испр. – М.: Химия, 1970–1973. – Т. 2. – 624 с.
9. Физическая химия / под ред. Б. П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
10. Клындюк, А. И. Физическая химия: тексты лекций для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения / А. И. Клындюк, Г. С. Петров. – Минск: БГТУ, 2006. – 170 с.
11. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 2004. – 463 с.
12. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512 с.

13. Зимон, А. Д. Коллоидная химия / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – М.: Агар, 2001. – 318 с.

14. Гельфман, М. И. Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. – СПб.: Лань, 2003. – 336 с.

15. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – 8-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

16. Практикум по физической химии / под ред. И. В. Кудряшова. – М.: Высш. шк., 1986. – 495 с.

17. Практикум по физической химии / под ред. М. И. Гельфмана. – СПб.: Лань, 2004. – 256 с.

18. Дудчик, Г. П. Физическая химия: пособие для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции» / Г. П. Дудчик, А. И. Клындюк, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2008. – 146 с.

19. Поверхностные явления и дисперсные системы: лаб. практикум для студентов химико-технологических специальностей / А. А. Шершавина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2005. – 104 с.

20. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие / В. В. Назаров [и др.]. – М.: Академкнига, 2007. – 372 с.

21. Практикум по коллоидной химии: учеб. пособие / под ред. М. И. Гельфмана. – М.: Лань, 2005. – 256 с.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- А** Авогадро 140
Алексеев 180
Антонов 172, 258
Аррениус 177, 180, 238, 239, 241, 261
- Б** Бертло 20, 71
Бойль 28
Больцман 21–24, 254
Браун 62, 63, 65–67, 154
Бренстед 180
Брунауэр 3, 158, 159, 258
Бьеррум 180
- В** Ваге 226
Вальден 190
Ван-дер-Ваальс 71, 150
Вант-Гофф 55–58, 77, 155, 238, 244, 248, 249, 256, 260
Венцель 174, 258
- Г** Гаркинс 171, 172
Гельмгольц 31, 33, 36, 38, 44, 59, 254, 255
Генри 88, 91, 92, 147, 159, 160, 257
Гесс 12–15, 79,
Гиббс 31, 32, 34, 36, 38, 40–42, 44, 49–51, 59, 72–74, 81, 103, 104, 134, 135, 143–149, 217, 254–257
Гульдберг 226
Гюккель 180, 182, 259
- Д** Дальтон 48, 88, 257
Даниэль 207, 208
Дебай 180, 182, 259
Дерягин 174, 258
Дубинин 4, 158, 163, 164, 258
- Дюгем 41, 256
Дюкло 141, 142, 148, 257
Дюпре 164, 166, 168, 170, 171, 258
- К** Келли 17
Кирхгофф 17–19, 254
Клапейрон 7, 11, 28, 29, 35, 40, 48, 71, 74–78, 82, 256
Клаузиус 21, 40, 74–78, 82, 256
Кольрауш 184, 186, 192, 259
Коновалов 92, 105–107, 257
Копп 19
Курнаков 80
- Л** Ле Шателье 62, 63, 65–67, 154
Лэнгмюр 3, 140, 147–155, 157–159, 257
- М** Майер 15–17, 254
Максвелл 36, 39, 40, 255
Марангони 173
Мариотт 28
Менделеев 7, 11, 28, 29, 35, 48, 71, 76
- Н** Нейман 19
Нернст 116–119, 197–199, 201, 202, 204, 208–210, 212, 213, 257, 259
Нойес 247
- О** Онзагер 180
Оствальд 177, 179, 193, 242, 247, 259
- П** Писаржевский 190
Планк 21, 24, 25, 254
Поляни 3, 158, 161–163, 258

Р Радушкевич 4, 158, 163, 164, 258
Рауль 84–92, 94–96, 105, 112
Ребиндер 154, 258

С Семенченко 180
Стокс 252, 261

Т Теллерз , 158, 159, 258
Томсон (Кельвин) 21
Траубе 141, 142, 148, 257

Ф Фарадей 218
Фаулер 9

Ферми 21, 23
Фик 251, 252, 261
Фрейндлих 149, 257

Ш Шилов 116–119, 257
Шишковский 140, 141, 257

Э Эйнштейн 252, 261
Эммет 3, 158, 159, 258

Ю Юнг 168–171, 258

Я Якоби 207, 208

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- А** Адгезия 164
 работа 166
Адсорбат 142
Адсорбент 142
Адсорбтив 142
Адсорбция 142
 абсолютная 143
 избыточная 143
 изопикна 146
 изотерма 144–148, 152–155
 мономолекулярная 149
 полимолекулярная 159
 потенциал 162
 работа 162
 теплота 143, 155
 физическая 142
 химическая 143
Азеотроп 97
Активность 43, 116, 181–184
 средняя ионная 181
 коэффициент 117, 181–184
 поверхностная 140
Аутогезия 164
- В** Вариантность 73
Вероятность 22
 математическая 22
 термодинамическая 22
Внутренняя энергия 9
Водородный показатель 184
Выход продукта 60
- Г** Гальванический элемент 205
 классификация 206–213
 электродвижущая сила 206
- Д** Десорбция 142
 Диаграмма состояния 71
- однокомпонентной системы 81, 84
 двухкомпонентной системы 91
 кипения 93–107
 плавкости 123–131
Диффузия 251
 коэффициент 252
 скорость 251
- З** Закон действия масс 45, 226
- И** Ионная сила 182
- К** Когезия 165
 работа 165
Компонент 69
Конденсат 108
Конода 97, 124
Константа
 диссоциации 178
 равновесия 45–46
 скорости 45, 226
Коэффициент
 активности 181
 аффинности 163
 диффузии 252
 распределения 117
 растекания 171
 трения 252
 шероховатости 174
Кубовый остаток 108
- Л** Линия
 жидкости 95
 испарения 82
 ликвидуса 123
 пара 96

- плавления 82
- солидуса 123
- сублимации 82
- М** Макросостояние 22
- Микросостояние 22
- Н** Нода 97
- П** ПАВ 139
- Параметр
 - интенсивный 6
 - экстенсивный 6
- Перегонка 95
 - простая 107–109
 - условие 105
 - фракционная 107, 111
- Перитектика 127
- ПИВ 138
- ПНВ 138
- Поверхностный слой 133
- Поверхность
 - гидрофилизация 174
 - гидрофильная 170
 - гидрофобизация 174
 - гидрофобная 170
 - межфазная 133
 - натяжение 134
 - степень заполнения 150
 - удельная 157
- Потенциал
 - адсорбционный 162
 - диффузионный 206
 - термодинамический 31
 - химический 40, 116
 - электродный 197
- Правило
 - рычага 99
 - уравнивания
 - полярностей 154
 - фаз 103
- Принцип
 - непрерывности 80
 - соответствия 80
- Процесс 7
 - условия протекания 23, 24, 33
- Р** Работа 9
- Равновесие
 - признаки 44
 - условия 24, 53, 74
- Растекание 168
- Растворитель 84
- Растворы 84
 - виды 84, 86
 - выражение состава 85
- Рафинат 119
- Реакция химическая 8
 - молекулярность 221, 222
 - порядок 226
 - условия протекания 33–35, 53
- Ректификация 113
- С** Система 6
 - гетерогенная 6
 - гомогенная 6
 - закрытая 6
 - изолированная 6
 - открытая 6
 - состояние 7
- Скорость реакции 222
- Смачивание 168
 - избирательное 170
 - иммерсионное 173
 - контактное 173
 - угол 168
- Степень
 - диссоциации 177
 - превращения 59
- Т** Теплоемкость 15
- Теплота 9

- Термодинамика 5
 - 0-й закон 9
 - 1-й закон 9
 - 2-й закон 21
 - 3-й закон 24
 - общая 5
 - техническая 5
 - химическая 5
- Точка
 - жидкости 98
 - критическая 83, 137
 - пара 98
 - тройная 79, 81
 - фазовая 72, 98
 - фигуративная 72, 97
- У** Условия равновесия 24, 53, 74
 - Уравнение
 - вириальное 71
 - изобары 56–59
 - изотермы 49
 - состояния 71
- Ф** Фаза 69
 - Фазовые превращения 20, 26
 - десублимация 74
 - испарение 74
 - конденсация 74
 - кристаллизация 74
 - плавление 74
 - сублимация 74
- Функция
 - процесса 8
 - состояния 8
 - характеристическая 36
- Ч** Число степеней свободы 73
- Э** Эвтектика 124
 - Экстрагент 119
 - Экстракт 119
 - Экстракция 119
 - Электрод 194
 - классификация 198
 - потенциал 195
 - Электропроводность 184
 - молярная 186
 - предельная 186
 - удельная 184
 - эквивалентная 185
 - Элемент
 - гальванический 205
 - топливный 216
 - Энергия
 - активации 239
 - внутренняя 9
 - Гельмгольца 31
 - Гиббса 31
 - поверхностная 133
 - Энтальпия 11
 - Энтропия 22

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	5
1.1. Основные понятия химической термодинамики	6
1.2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, теплота, работа.....	9
1.3. Тепловые эффекты процессов, протекающих при постоянном объеме и постоянном давлении. Энтальпия	10
1.4. Закон Гесса, следствия из него.....	12
1.5. Теплоемкость вещества при постоянном объеме и постоянном давлении. Уравнение Майера	15
1.6. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгоффа.....	17
1.7. Второй закон термодинамики. Энтропия	20
1.8. Третий закон термодинамики. Постулат Планка.....	24
1.9. Расчет изменения энтропии при различных процессах и в ходе химической реакции	25
1.10. Понятие о термодинамических потенциалах.....	30
1.11. Понятие о характеристических функциях. Уравнения Гиббса – Гельмгольца. Соотношения Максвелла	36
1.12. Понятие о химическом потенциале. Уравнение Гиббса – Дюгема	40
2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	44
2.1. Понятие о химическом равновесии. Константа равновесия химической реакции, способы ее выражения	44
2.2. Уравнение изотермы химической реакции	49
2.3. Уравнение изобары Вант-Гоффа. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры.....	55
2.4. Расчет состава равновесной смеси, равновесной степени превращения исходных реагентов и равновесного выхода продуктов реакции	59
2.5. Влияние различных факторов на положение равновесия химической реакции. Принцип Ле Шателье – Брауна.....	62
3. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ	69
3.1. Фазовое равновесие. Основные понятия и определения.....	69

3.2. Условия равновесия в гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса	72
3.3. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах	74
3.4. Диаграммы состояния однокомпонентных систем	80
3.5. Растворы, их виды и способы выражения их состава....	84
3.6. Давление насыщенного пара над раствором. Законы Рауля, Дальтона и Генри	88
3.7. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар». Правило рычага. Законы Ко–новалова.....	92
3.8. Физико-химические основы перегонки растворов. Простая перегонка. Фракционная перегонка	107
3.9. Физико-химические основы экстракции. Закон распределения Нернста – Шилова	116
3.10. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «твердое тело – жидкость» (диаграммы плавкости)	121
4. АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ.	
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.....	133
4.1. Свойства поверхностей твердых тел и жидкостей. Поверхностное натяжение.....	133
4.2. Поверхностная активность. Поверхностно–активные вещества (ПАВ)	137
4.3. Адсорбция, ее виды и способы выражения.....	142
4.4. Адсорбция по Гиббсу (избыточная адсорбция)	144
4.5. Адсорбция по Лэнгмюру (абсолютная адсорбция)	149
4.6. Удельная поверхность дисперсных и пористых тел, способы ее определения	156
4.7. Теории адсорбции Брунауэра – Эммета – Теллера, Поляни, Дубинина – Радушкевича	158
4.8. Адгезия, когезия, аутогезия. Уравнение Дюпре.....	164
4.9. Смачивание, угол смачивания. Закон Юнга. Уравнение Дюпре – Юнга	168
4.10. Смачивание реальных твердых тел. Изменение свойств поверхностей при помощи ПАВ	173
5. ЭЛЕКТРОХИМИЯ	177
5.1. Предмет электрохимии. Сильные и слабые электролиты. Закон разбавления Оствальда	177

5.2. Активность, средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности сильного электролита. Ионная сила раствора.....	180
5.3. Удельная, молярная и эквивалентная электрические проводимости. Закон Кольрауша.....	184
5.4. Электроды. Электродные потенциалы	194
5.5. Классификация электродов.....	198
5.6. Гальванические элементы, их классификация. Электродвижущая сила гальванического элемента.....	205
5.7. Термодинамика гальванического элемента.....	217
6. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.....	220
6.1. Предмет химической кинетики, ее основной постулат. Простые и сложные химические реакции.....	220
6.2. Применение основного постулата химической кинетики к необратимым реакциям	229
6.3. Зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса....	238
6.4. Методы определения порядка химической реакции	242
6.5. Диффузия. Законы Фика.....	251
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ И УРАВНЕНИЯ	254
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. СВЯЗЬ МЕЖДУ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ, ВЫРАЖЕННЫМИ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ	262
ЛИТЕРАТУРА.....	263
ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	265
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	267

Учебное издание

Клындюк Андрей Иванович
Петров Геннадий Стефанович

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор *О. П. Соломевич*
Компьютерная верстка *Д. С. Семижен*

Подписано в печать 01.10.2010. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 15,9. Уч.-изд. л. 15,0.
Тираж 250 экз. Заказ .

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических
и информационных технологий учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Переплетно-брошюровочные процессы
произведены в ОАО «Полиграфкомбинат им. Я. Коласа».
220600. Минск, Красная, 23. Заказ .