

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

А. И. Клындюк, Г. С. Петров

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Тексты лекций для студентов
химико-технологических специальностей
заочной формы обучения**

Минск 2006

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я7

К 51

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии БГУ

А.Ф. Полюян;

кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин МГВРК Д.В. Тихонова

Кльицнок, А.Ш.

К51 Физическая химия : тексты лекций для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения / А. И. Кльицнок, Г. С. Петров. – Минск : БГУ, 2006. – 170 с.

ISBN 985-434-651-X

Пособие содержит тексты лекций по основным разделам курса «Физическая химия»: химическая термодинамика (три закона термодинамики, учение о химическом и фазовом равновесии, учение о растворах), электрохимия, химическая кинетика.

Предназначено для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения.

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я7

ISBN 985-434-651-X

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2006

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу данного пособия положены лекции по курсу «Физическая химия», читаемые авторами на протяжении ряда лет для студентов химико-технологических специальностей заочного факультета Белорусского государственного технологического университета. Необходимость написания пособия продиктована наблюдаемым дефицитом литературы по физической химии, поскольку многие из рекомендуемых обычно литературных источников (например, [1–5]) являются малодоступными как по причине физической изношенности, так и ввиду сравнительно небольших тиражей соответствующих изданий, что в значительной степени осложняет организацию учебного процесса для студентов (особенно заочной формы обучения). К тому же многие учебники по физической химии являются достаточно сложными, не адаптированными для самостоятельной работы с ними студентов-заочников.

Настоящее издание представляет собой попытку восполнить недостаток вышеуказанной литературы. Книга полностью соответствует образовательным стандартам, типовой программе по дисциплине «Физическая химия», утвержденной 24.05.2001 г. Министерством образования Республики Беларусь (регистрационный № ТД-104/тип), и рабочим программам по данной дисциплине для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений Республики Беларусь. В ней достаточно подробно и по возможности просто изложены основные разделы физической химии (химическая термодинамика, электрохимия, химическая кинетика), она написана с учетом многолетнего опыта преподавания данной дисциплины в БГУ. В материале пособия можно довольно легко разобратся самостоятельно после усвоения теоретических основ химии, физики, высшей математики в объеме знаний студентов младших курсов вузов. По мнению авторов, издание данной книги будет способствовать повышению качества подготовки специалистов химико-технологического профиля.

Авторы благодарны рецензентам – доцентам А. Ф. Полюяну и Л. А. Тихоновой, а также профессору Л. А. Башкирову и другим преподавателям кафедры физической и коллоидной химии БГУ за замечания и предложения; вместе с тем они отдают себе отчет в том, что данная книга не лишена некоторых недостатков. Авторы заранее признавательны всем читателям за замечания и предложения, которые, безусловно, будут учтены ими в дальнейшей работе.

1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Физическая химия — это наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их общие закономерности на базе принципов физики и с использованием экспериментальных физических методов.

Главные задачи физической химии — изучение и объяснение закономерностей, определяющих направленность химических процессов, скорость их протекания, влияния на эти процессы различных факторов с целью определения условий достижения максимального выхода необходимых продуктов. Одна из важнейших проблем современной физической химии — установление связи между строением вещества и его реакционной способностью.

Термодинамика как наука изучает связь между теплотой, работой и свойствами веществ, причем она изучает только макроскопические свойства вне зависимости от пространства и времени. Поэтому в равновесной термодинамике (в отличие от неравновесной) время как параметр отсутствует.

В *области термодинамики* разрабатываются основные положения термодинамики и ее математический аппарат.

Техническая термодинамика представляет собой применение общей термодинамики для исследования 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 т. ч. двигателей внутреннего сгорания, реактивных двигателей, паросиловых установок, холодильных машин и др.

Химическая термодинамика — это раздел термодинамики (и, естественно, физической химии), изучающий химические реакции и физико-химические процессы с помощью термодинамических методов, 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, ее выхода и равновесного состава реакционной смеси в зависимости от исходного состава, температуры и давления. При этом 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

Термодинамическая система (основной объект физической химии) — часть окружающего нас мира, включающая в себя совокупность некоторых объектов, выбранная для изучения ее свойств и отделенная от всего остального мира (*окружающей средой*) реальной или воображаемой границей, называемой границей раздела.

По характеру взаимодействия с окружающей средой системы делят на изолированные, закрытые и открытые. *Изолированная система* не способна обмениваться с окружающей средой ни энергией, ни веществом ($U, V, m = \text{const}$); *закрытая система* может обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом ($U, P \equiv \text{const}, m = \text{const}$); *открытая система* способна обмениваться с окружающей средой и энергией, и массой ($U, V, m = \text{const}$). 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*.

Термодинамический *параметр* — 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 (Σ) для системы в целом складывается из значений экстенсивных параметров отдельных частей этой системы (Σ_i):

$$\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3 + \dots + \Sigma_n \quad (1.1)$$

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

$$\begin{aligned} m &= m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n \\ V &= V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_n \end{aligned}$$

Интенсивные параметры состояния не являются аддитивными, но обладают следующим характерным свойством. Если система находится в состоянии равновесия, то значения любого интенсивного параметра (I_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 т. н. уравнением состояния, примером которого (для идеального газа) является уравнение Менделеева – Клапейрона $p \square V = n \square R \square T$, или $f(p, V, T) = 0$.

Термодинамический процесс – это изменение состояния системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного ее параметра, который в конце процесса принимает строго определенное значение. Различают **изотермические** ($T \square \text{const}$), **изобарические** ($p \square \text{const}$), **изохорические** ($V \square \text{const}$), **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 **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** –

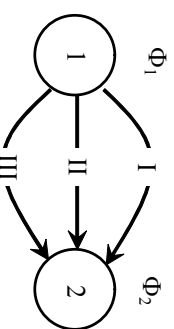


Рис. 1.1. К определению функции состояния

разновидность процесса, при котором наблюдается изменение химического состава системы.

Функция состояния – такое свойство системы, величина которого делком 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 (1.3):

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

Функция состояния Φ обладает следующими свойствами:

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

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

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

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

Функции процесса (Φ_{II}) характеризуют не состояние системы, а сам процесс и зависят от пути перехода из одного состояния в другое. Бесконечно малое значение функции процесса записывают как $\delta\Phi_{II}$. Соотношения (1.3)–(1.6) для функций процесса не выполняются, а выполняются (1.7), (1.8):

$$\int_1^2 \delta\Phi_{II} = \Phi_{II}, \quad (1.7)$$

$$\oint \delta\Phi_{II} = \Phi_{II}. \quad (1.8)$$

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

Нулевой закон термодинамики (принцип Фаулера, закон термического равновесия) – 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 (1.9):

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

или

$$\bar{Q} = \Delta U + A, \quad (1.9b)$$

где δ – бесконечно малая величина функции процесса (Q или A);

\bar{Q} – теплота процесса;

d – бесконечно малое изменение функции состояния (U);

A – работа процесса;

U – внутренняя энергия системы;

Δ – конечное изменение какой-либо характеристики.

Соотношение (1.9a) выражает первый закон термодинамики в дифференциальной, а (1.9b) – в интегральной форме.

Внутренней энергией системы называется сумма всех видов энергии за исключением кинетической энергии системы как целого и ее потенциальной энергии положения.

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 записывают в виде двух слагаемых (1.10):

$$\delta A = \delta A' + p \square dV, \quad (1.10)$$

где $\delta A'$ – элементарная полезная работа;

$p \square dV$ – элементарная объемная работа (работа расширения, если она совершается системой над окружающей средой, т. е. против сил внешнего давления).

В общем виде с учетом (1.10) первый закон термодинамики (1.9a) можно записать как (1.11a):

$$\delta Q = dU + \delta A' + p \square dV, \quad (1.11a)$$

и, если $V = \text{const}$, т. е. $p \square dV \equiv 0$, то

$$\delta Q = dU + \delta A', \quad (1.11b)$$

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

$$\delta Q = dU + p \square dV. \quad (1.11в)$$

Если система совершает круговой процесс ($\Delta U = 0$), то уравнение (1.9b) примет вид (1.12)

$$\bar{Q} = A, \quad (1.12)$$

откуда следует невозможность создания вечного двигателя (*режетит mobile*) первого рода, т. е. устройства, способного совершать работу без подвода тепла извне (без каких-либо энергозатрат).

1.3. Теплота процессов при постоянном объеме (Q_V) и постоянном давлении (Q_p). Связь между Q_V и Q_p для химических реакций

Рассмотрим химическую реакцию. Для нее $\delta A' = 0$ и первый закон термодинамики имеет вид (1.7б). Тогда в случае изохорического процесса ($V \equiv \text{const}$), $dV = 0$ и из (1.7б) получим

$$\delta Q_V = dU. \quad (1.13a)$$

$$Q_V = \Delta U. \quad (1.13b)$$

Таким образом, если реакция протекает при $V \equiv \text{const}$, 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. При изобарическом процессе ($p \equiv \text{const}$), $p \square dV = d(p \square V)$

$$\delta Q_p = dU + d(p \square V) \equiv d(U + p \square V). \quad (1.14)$$

Под знаком дифференциала стоит новая функция состояния, которую называют *энтальпией* и обозначают $H \equiv U + p \square V$.

Тогда

$$\delta Q_p = dH, \quad (1.15a)$$

$$Q_p = \Delta H. \quad (1.15b)$$

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 $H \equiv U + pV$

$$dH = d(U + pV) = dU + p \cdot dV + V \cdot dp = dU + p \cdot dV + V \cdot \text{const}$$

и

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V. \quad (1.16)$$

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

и

$$\Delta H \approx \Delta U, \quad Q_p \approx Q_{V_0} \quad (1.17)$$

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

$$p \cdot V_1 = n_1 \cdot R \cdot T$$

и конечного состояния системы

$$p \cdot V_2 = n_2 \cdot R \cdot T,$$

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

$$p \cdot (V_2 - V_1) = (n_2 - n_1) \cdot R \cdot T,$$

$$p \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T, \quad (1.18)$$

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 пробеге реакции (1.19):

$$\Delta n = \sum_{\text{прод}} n_i - \sum_{\text{исх}} n_i. \quad (1.19)$$

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

Например:



Подставляя (1.18) в (1.16), получаем (1.20):

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T, \quad Q_p = Q_{V_0} + \Delta n \cdot R \cdot T. \quad (1.20)$$

1.4. Расчет стандартного теплового эффекта химической реакции.

Закон Гесса, следствия из него

Согласно закону Гесса, полученному экспериментально, тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении ($Q_p = \Delta H$) или при постоянном объеме ($Q_p = \Delta U$) и постоянной температуре, определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от числа и вида промежуточных стадий. Закон Гесса основан на том, что Q_p и Q_{V_0} равны изменениям функций состояния (см. формулы (1.136) и (1.156)).

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

$$\Delta H_{\text{I}} = \Delta H_1 = \Delta H_2 = \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6.$$

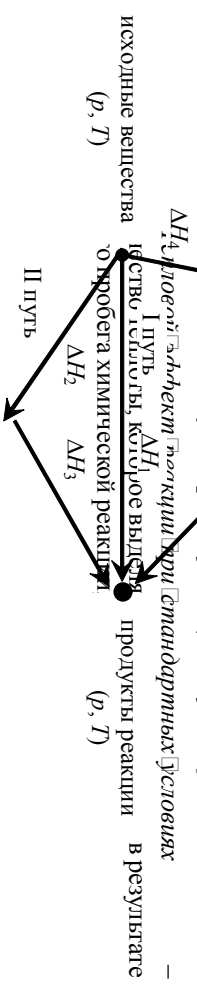


Рис. 1.2. Иллюстрация закона Гесса

Рис. 1.2. Иллюстрация закона Гесса

Реакция протекает при *стандартных условиях*, если все участники реакции – 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), находящееся при любой фиксированной температуре. Для твердых и жидких (конденсированных) веществ основное стандартное состояние – это состояние чистого вещества, находящегося под внешним давлением $p = 1 \text{ атм}$ при заданной температуре. В определение стандартного состояния фиксированная температура не входит, хотя иногда говорят о т. н. 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 (1.21):

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{j=1}^n \nu_j \cdot \Delta H_{f,298,j}^{\circ} - \sum_{i=1}^m \nu_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^{\circ} \quad (1.21)$$

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 ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$) – тепловой эффект реакции образования 1 моля химического соединения из простых веществ при стандартных условиях и температуре 298 К. Принимая, что для простых веществ $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 0$.

Под простым веществом в термодинамике понимают вещество, которое состоит из атомов одного рода и находится в том агрегатном состоянии, в котором оно наиболее устойчиво при стандартных условиях и данной температуре (в нашем случае при 298 К). Так, при стандартных условиях и $T = 298 \text{ К}$ простыми веществами являются газообразный хлор $\text{Cl}_{2,\text{газ}}$, жидкий бром $\text{Br}_{2,\text{ж}}$ и кристаллический иод $\text{I}_{2,\text{тв}}$.
 $\Delta H_{f,298}^{\circ}[\text{CaCO}_3] = -1206,83 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ – это тепловой эффект реакции образования 1 моля кристаллического карбоната кальция из кри-

сталлических 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:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{i=1}^m \nu_i \cdot \Delta H_{\text{сгор},298,i}^{\circ} - \sum_{j=1}^n \nu_j \cdot \Delta H_{\text{сгор},298,j}^{\circ} \quad (1.22)$$

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 тепловой эффект, сопровождающий процесс окисления 1 моля химического соединения газообразным молекулярным кислородом при стандартных условиях и температуре 298 К с образованием определенных продуктов реакции – $\text{CO}_{2,\text{газ}}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$, $\text{N}_{2,\text{газ}}$ и др. Принято, что для этих веществ ($\text{CO}_{2,\text{газ}}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ и др.) $\Delta H_{\text{сгор},298}^{\circ} = 0$.

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



1.5. Теплосемкость вещества при постоянном объеме и давлении

Под *теплосемкостью* понимают количество теплоты, необходимое для нагревания некоторого определенного количества вещества на 1 К. Различают среднюю и истинную теплосемкость вещества.

Средняя теплосемкость вещества определяется соотношением

$$\bar{c}_{T_1-T_2} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (1.23)$$

Если уменьшить интервал температур ΔT до бесконечно малой величины dT , то можно получить выражение для *истинной теплоемкости* вещества (1.24):

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \lim_{T_1 \rightarrow T_2} \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.24)$$

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

Поскольку при $V = \text{const}$ $\delta Q_p = dU$, а при $p = \text{const}$ $\delta Q_p = dH$, то для истинных молярных изохорной (c_p) и изобарной (c_p) теплоемкостей можно записать выражения (1.25) и (1.26):

$$c_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}, \quad (1.25)$$

$$c_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT}. \quad (1.26)$$

В справочниках приведены значения стандартной молярной изобарной теплоемкости вещества ($c_{p,298}^\circ$), т. е. теплоемкости 1 моля вещества при стандартных условиях ($p = 1$ атм) и температуре 298 К; размерность $[c_{p,298}^\circ] = \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Теплоемкость вещества зависит от температуры. Для температур выше комнатной температурную зависимость теплоемкости обычно выражают в виде полиномов (1.27):

$$c_p^\circ = a + b \cdot T + c \cdot T^2, \quad (1.27a)$$

$$c_p^\circ = a + b \cdot T + \frac{c'}{T^2}. \quad (1.27b)$$

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

Из формулы (1.21) легко получить выражение для расчета количества теплоты, необходимого для изобарного нагрева 1 моля вещества от начальной температуры T_1 до конечной T_2 :

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = c_p \cdot (T_2 - T_1). \quad (1.28)$$

Если нагрев производится при стандартном давлении ($p = 1$ атм), $T_1 = 298 \text{ К}$, $T_2 = T^\square$

$$Q_p^\circ = \Delta H^\circ = \int_{298}^T c_{p,298}^\circ dT = c_{p,298}^\circ \cdot (T - 298), \quad (1.29)$$

если нагревают n моль вещества, то

$$Q_p^\circ = \Delta H^\circ = n \cdot \int_{298}^T c_{p,298}^\circ dT = n \cdot c_{p,298}^\circ \cdot (T - 298). \quad (1.30)$$

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

Тепловой эффект химической реакции зависит от температуры. При $p = \text{const}$ эта зависимость выражается *уравнением Кирхгофа* (1.31):

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p, \text{ или } \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta c_p, \quad (1.31)$$

где Δc_p – изменение изобарной теплоемкости в результате одного пробега химической реакции, Дж \cdot К $^{-1}$:

$$\Delta c_p = \sum_{j=1}^m \nu_j \cdot c_{p,j} - \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot c_{p,i}. \quad (1.32)$$

Если реакция протекает при стандартных условиях, то уравнение Кирхгофа (1.31) имеет вид (1.33):

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \Delta c_p^\circ. \quad (1.33)$$

где – изменение стандартной изобарной теплоемкости реагентов в результате одного пробега химической реакции, Дж \cdot К $^{-1}$.

Выражения (1.31), (1.33) называют *дифференциальными формами уравнения Кирхгофа*, а параметр (в общем случае) –

температурным коэффициентом теплового эффекта химической реакции.

Рассмотрим выражение (1.33). В зависимости от знака ΔH_r° место следующие случаи (рис. 1.3):

1)

Функция ΔH_r° является возрастающей функцией температуры, т. е. в этом случае с ростом температуры увеличивается.

2)

Ситуация обратная: функция ΔH_r° — убывающая функция температуры, т. е. в этом случае с ростом температуры уменьшается.

3)

В этом случае величина теплового эффекта химической реакции ΔH_r° не зависит от температуры (что часто наблюдается для твердофазных реакций).

Для практических расчетов уравнение Кирхгофа надо проинтегрировать, предварительно делая переменные:

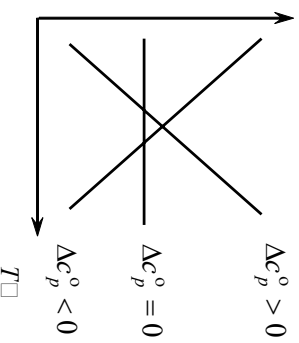


Рис. 1.3. Температурные зависимости теплового эффекта химической реакции ΔH_r° при различных знаках

наение Кирхгофа примет вид

$$\Delta H_r^T = \Delta H_r^{298} + \int_{298}^T \Delta c_p^0 dT, \quad (1.35)$$

При этом получим уравнение Кирхгофа в интегральной форме:

$$\Delta H_r^{T_2} = \Delta H_r^{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p^0 dT. \quad (1.34)$$

Если $T_1 = 298$ К и $T_2 = T$, то урав-

где ΔH_r^T — тепловой эффект химической реакции при температуре T ;

— тепловой эффект химической реакции при 298 К (может быть рассчитан по уравнениям (1.21) или (1.22)).

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

1) принимают, что $\Delta H_r^T \approx \Delta H_r^{298}$, т. е. в результате реакции суммарная теплоемкость веществ не изменяется (иначе говоря, суммарная теплоемкость продуктов реакции равна суммарной теплоемкости исходных реагентов).

Тогда

$$\Delta H_r^T \approx \Delta H_r^{298}; \quad (1.36)$$

2) считают, что $\Delta c_p^0 = f(T) = \text{const} = \Delta c_p^{0,298}$.

Тогда

$$\Delta H_r^T = \Delta H_r^{298} + \Delta c_p^{0,298} \cdot (T - 298), \quad (1.37)$$

где $\Delta c_p^{0,298}$ — изменение стандартной изобарной теплоемкости в результате одного пробега химической реакции, Дж · К⁻¹.

$$\Delta H_r^{T_2} - \Delta H_r^{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p^0 dT \approx 0. \quad (1.38)$$

Расчет теплот фазовых превращений (испарение, плавление и т. д.) производится аналогично расчету теплового эффекта химической реакции 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



$$\Delta H_{\text{исп},373}^\circ = \Delta H_{\text{исп},298}^\circ + \Delta c_p^{0,298} \cdot (373 - 298). \quad (1.39)$$

$$\Delta H_{\text{исп},298}^\circ = \Delta H_{f,298,\text{H}_2\text{O}_{газ}}^\circ - \Delta H_{f,298,\text{H}_2\text{O}_{ж}}^\circ, \quad (1.40)$$

$$\Delta c_p^{0,298} = c_{p,298,\text{H}_2\text{O}_{газ}}^\circ - c_{p,298,\text{H}_2\text{O}_{ж}}^\circ, \quad (1.41)$$

принем в данном случае $[\Delta H_{\text{исп},373}^\circ] = [\Delta H_{\text{исп},298}^\circ] = \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $[\Delta c_p^{0,298}] = \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (испарение — фазовый переход).

1.7. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Второй Закон Термодинамики

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. Ранее (в XIX в.) в качестве критерия возможности протекания самопроизвольных процессов использовались тепловыделительный эффект. Согласно *принципу Берноли*, самопроизвольно могут протекать только экзотермические ($\Delta H \leq 0$) реакции или процессы. Иногда это действовательно 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. Иными 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 так, 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 т. н. *равенство-неравенство Клаузиуса* в дифференциальной (1.42a) или интегральной (1.42б) формах:

$$(1.42a)$$

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.42б)$$

где S – новая функция состояния, названная *энтропией*, Дж · К⁻¹;

– элементарная приведенная теплота процесса, Дж; знак « \Rightarrow » относится к обратимым, а « \geq » – к необратимым процессам.

Согласно Клаузиусу, существует некая величина (термодинамическая функция), которая является функцией состояния и изменение которой для обратимого изотермического процесса равно приведенной теплоте процесса. Эта величина была названа «*энтропией*».

Термодинамика ничего не говорит о физическом смысле энтропии, связанном 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:

$$S = k \ln W, \quad (1.43)$$

где k – *постоянная* (константа) *Больцмана*, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж · К⁻¹;

W – термодинамическая вероятность системы, показывающая, каков равновероятным числом *микросостояний* может быть реализовано данное *макросостояние* системы.

Уравнение (1.43) носит название *формулы Больцмана*.

Макросостояние – совокупность *макропараметров* (параметров, характеризующих систему в целом, например, давление p , температура T), а микросостояние – совокупность *микродараметров* (параметров, характеризующих отдельные частицы, составляющие систему, например, координаты (x, y, z) и скорости (v_x, v_y, v_z) этих частиц), характеризующих систему.

Не следует путать термодинамическую вероятность с 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

$$(1.44)$$

или

$$(1.45a)$$

$$(1.45b)$$

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 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.

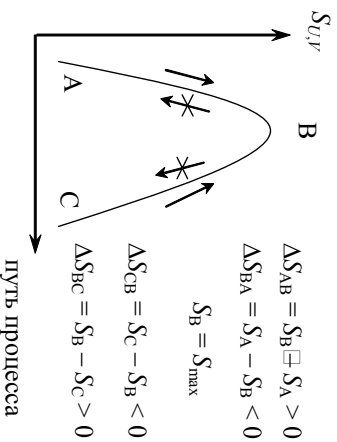


Рис. 1.4. Энтропия как критерий равновесия и возможности протекания процессов в изолированных системах

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

процесс термодинамически возможен;

система находится в равновесии;

процесс термодинамически невозможен.

При этом является условием равновесия (условие экстремума), — условием устойчивости этого равновесия (показывает, что экстремум является максимумом функции).

1.8. Расчет изменения энтропии в различных процессах

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):

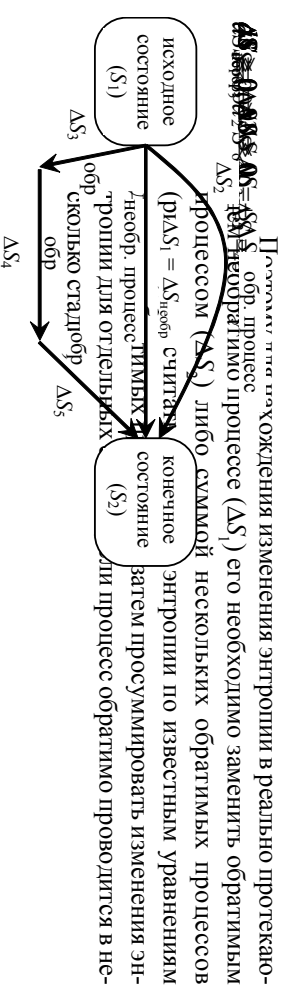


Рис. 1.5. К расчету энтропии необратимых процессов

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 протекают обратимо при постоянной температуре. В ходе обратимо протекающего при p , $T = \text{const}$ процесса

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

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

$$\Delta S_{\text{ф.п}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}^{\circ}}{T_{\text{ф.п}}}, \quad (1.46)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п}}^{\circ}$ рассчитывают по формулам (1.39)–(1.41).

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

$$(1.47)$$

Если $p = 1 \text{ атм}$, $T_1 = 298 \text{ К}$, $T_2 = T$, и $c_p^{\circ} \neq f(T) = c_{p,298}^{\circ}$, то формула для расчета изменения энтропии при нагреве 1 моль вещества имеет вид (1.48):

$$\Delta S^{\circ} = S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ} = \int_{298}^T \frac{c_p^{\circ}}{T} dT = c_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T}{298^{\circ}} \quad (1.48)$$

а для расчета изменения энтропии при нагреве n моль вещества – вид (1.49):

$$\Delta S^{\circ} = n \cdot \int_{298}^T \frac{c_{p,298}^{\circ}}{T} dT = n \cdot c_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T}{298^{\circ}} \quad (1.49)$$

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

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_V}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V}{T} dT \quad (1.50)$$

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

$$\Delta S = n \cdot \int_{298}^T \frac{c_V}{T} dT = n \cdot c_V \ln \frac{T}{298^{\circ}} \quad (1.51)$$

Расчет изменения энтропии при изотермическом расширении (сжатии) идеального газа. Подставив выражение (1.42а) в (1.11), получим так называемое *объединенное выражение Первого и Второго законов термодинамики* (1.52):

$$T dS \geq dU + p \cdot dV + \delta A', \quad (1.52)$$

при этом, если полезная работа $A' = 0$, получим (1.53):

$$(1.53)$$

и, выражая из (1.53) dS для обратимого процесса

$$(1.54)$$

Учитывая, что, согласно (1.25), $dU = c_V dT$, а уравнение Менделеева – Клапейрона для 1 моль идеального газа имеет вид $p \cdot V = R \cdot T$, при $T = \text{const}$ (изотермический процесс) получаем

$$(1.55)$$

Интегрируем последнее выражение от V_1 до V_2 :

$$T dS = c_V dT + p \cdot dV = c_V dT + \frac{R \cdot T}{V} \frac{dV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{c_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.56)$$

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:

$$p \cdot V = \text{const, или } \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}, \quad (1.57)$$

то, подставив (1.57) в (1.56), получим (1.58):

$$\Delta S = R \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} = -R \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad (1.58)$$

т. е. при изотермическом сжатии ($P_2 > P_1$) энтропия идеального газа уменьшается ($\Delta S < 0$).

Если выражать давление в атмосферах, то при $p_1 = 1 \text{ атм}$ и $P_2 = p$

$$\Delta S = -R \cdot \ln p. \quad (1.59)$$

Учитывая, что $\Delta S = S_2 - S_1 = S - S^{\circ}$, получим (1.60):

(1.60)

где S° – энтропия 1 моля идеального газа при давлении p , атм;

S° – энтропия 1 моля идеального газа при давлении 1 атм;

p – безразмерная величина, численно равная давлению газа, выраженному в атмосферах.

Если расширение (сжатие) подвергается n моль идеального газа, то формулы (1.56), (1.58), (1.59) будут иметь вид (1.61):

(1.61)

1.9. Третий закон термодинамики. Постулат Планка.

Абсолютная энтропия вещества, ее экспериментальное определение

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

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} S_T^{\circ} = 0, \text{ или } S_0^{\circ} = 0. \quad (1.62)$$

Идеальное твердое тело – 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 выдвигается для реальных веществ (кристаллов), 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 можно обосновать с помощью формулы Больцмана (1.43). Действительно, поскольку состояние идеального кристалла можно реализовать единственным способом, то при $T = 0$ К термодинамическая вероятность $W = 1$, следовательно, $S_0^{\circ} = 0$.

Выше было показано, что для обратимых процессов при $p = \text{const}$

$$dS = \frac{c_p}{T} dT, \text{ или } dS^{\circ} = \frac{c_p^{\circ}}{T} dT \text{ (при } p = 1 \text{ атм)}. \quad (1.63)$$

Интегрируя (1.63) от $T = 0$ до T (К) и, соответственно, от S_0° до получаем (1.64):

(1.64)

Согласно постулату Планка, $S_0^{\circ} = 0$, поэтому для веществ, не претерпевающих фазовых переходов в интервале температур от $T = 0$ до T , получаем (1.65):

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

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

$$S_{298}^{\circ} = \int_0^{298} \frac{c_p^{\circ}}{T} dT, \quad (1.66)$$

Изменение энтропии вещества ΔS° при изменении температуры от T_1 до T_2 при постоянном давлении p определяется по формуле (1.63):

1.10. Расчет изменения энтропии химической реакции при различных температурах

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

(1.67)

где ΔS_{298}° – изменение энтропии в результате одного пробега химической реакции при стандартных условиях и температуре 298 К, Дж · К⁻¹;

– 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 одного пробега химической реакции при любой температуре можно рассчитать при помощи уравнения (1.68):

$$\Delta S_r^0 \text{ при различных знаках} \quad (1.68)$$

в котором $\Delta C_{p,298}^0$ рассчитывают по формуле (1.38).

Как видно из формулы (1.68) и рис. 1.6, характер зависимости $\Delta S_r^0 = f(T)$ определяется знаком $\Delta C_{p,298}^0$, как и характер зависимости $\Delta H_r^0 = f(T)$ (рис. 1.3, формула (1.37)).

1.11. Термодинамические потенциалы

Выразим из объединенного выражения первого и второго законов термодинамики (1.52) элементарную полезную работу $\delta A'$:

$$(1.69)$$

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

$$\delta A' = -dU + TdS - pdV = -dU + d(TS). \quad (1.70)$$

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

Тогда

$$(1.71a)$$

$$A' = -\Delta F_{r,T}. \quad (1.71б)$$

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

$$\delta A' = -dU + TdS - pdV = -dU + d(TS) + d(pV) = \quad (1.72)$$

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

Тогда

$$(1.73a)$$

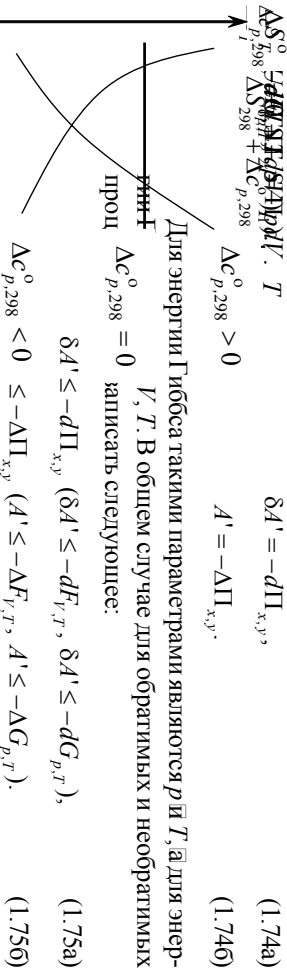
$$A' = -\Delta G_{p,T}. \quad (1.73б)$$

Обе новые функции состояния (F и G) являются примерами т. н. термодинамических потенциалов. *Термодинамический потенциал* (Π) – такая функция состояния, убывь которой ($-\Delta\Pi$) при обратимом переходе системы из одного состояния в другое при условии постоянства двух соответствующих параметров (x, y) равна максимальной полезной работе системы:

$$\delta A' = -d\Pi_{x,y}, \quad (1.74a)$$

$$A' = -\Delta\Pi_{x,y}. \quad (1.74б)$$

Для энергии Гиббса такими параметрами являются p и T , а для энергии F – V и T . В общем случае для обратимых и необратимых проц



Для энергии Гиббса такими параметрами являются p и T , а для энергии F – V и T . В общем случае для обратимых и необратимых проц

$$\delta A' \leq -d\Pi_{x,y} \quad (\delta A' \leq -dF_{r,T}, \quad \delta A' \leq -dG_{p,T}), \quad (1.75a)$$

$$A' \leq -\Delta\Pi_{x,y} \quad (A' \leq -\Delta F_{r,T}, \quad A' \leq -\Delta G_{p,T}). \quad (1.75б)$$

Термодинамические потенциалы можно рассматривать как критерии направления процесса и равновесия в термодинамических системах. Развитие процесса и равновесия в термодинамических системах при соответствующем изменении энтропии в результате одного, $y = \text{const}$ термодинамические потенциалы уменьшения химической реакции $\Delta S_r^0 < 0$, $\Pi_2 < \Pi_1$ и достигают минимума при равновесии

при различных знаках $\Delta C_{p,298}^0$ новых системах критерием направленности процесса и равновесия является энтропия. В общем случае (для любых систем) та-

ким критерием выступает термодинамический потенциал Π .

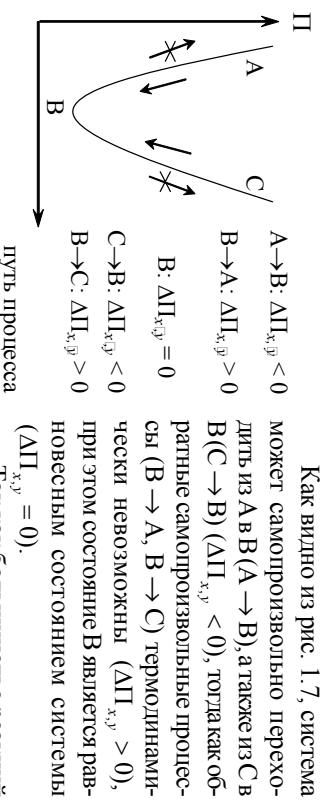


Рис. 1.7. Термодинамический потенциал как критерий равновесия и возможности самопроизвольного протекания процессов (при $x, y = \text{const}$)

пользовать изменение энергии Гиббса химической реакции. Если же реакция проводится при изохорно-изотермических условиях, то в качестве таких критериев удобно использовать изменение энергии Гельмгольца химической реакции.

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

процесс термодинамически возможен при $P, T = \text{const}$ ($V, T = \text{const}$);

система находится в равновесии при $P, T = \text{const}$ ($V, T = \text{const}$);

$dG_{P,T} > 0$ ($dF_{V,T} > 0$),
 $\Delta G_{P,T} > 0$ ($\Delta F_{V,T} > 0$)

самопроизвольный процесс термодинамически невозможен при $P, T = \text{const}$ ($V, T = \text{const}$).

При этом является условием равновесия (условие экстремума), а — условием устойчивости этого равновесия (показывает, что экстремум является минимумом функции). Рассмотрим способы расчета ΔG . Учитывая, что

а при $P, T = \text{const}$, получим

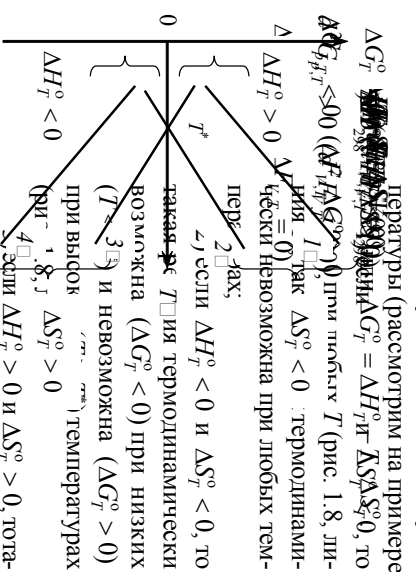


Рис. 1.8. Температурные зависимости стандартного изменения энергии Гиббса в результате одного пробета химической реакции (ΔG_T^0) при различных знаках $\Delta H_T^0, \Delta S_T^0$

$\Delta H_T^0, \Delta S_T^0$

низких ($T < T^*$)
 при высоких
 ис. 1.8, линия 2);
 и $\Delta S_T^0 > 0$, то
 температурах

Рис. 1.8. Температурные зависимости стандартного изменения энергии Гиббса в результате одного пробета химической реакции (ΔG_T^0) при различных знаках

(1.76)

(1.77)

(1.78)

(1.68)

Для быстрых и не требующих высокой точности (оценочных) расчетов величину вычисляют по формуле (1.79):

(1.79)

Уравнения (1.76), (1.78) или (1.79) можно использовать для выбора интервала температур, в котором способна протекать та или иная химическая реакция. Действительно, поскольку химическая реакция возможна при $\Delta G_T < 0$ (при стандартных условиях — при ΔH_T^0) и энтропии в ходе реакции может быть как больше, так и меньше нуля, возможны следующие зависимости

(формула 1.78):

от тем-

(рис. 1.8, линия 4), такая реакция термодинамически возможна при любых T .

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

Как видно из рис. 1.8, при низких температурах возможны экзотермические реакции ($\Delta H_T^\circ < 0$, линия 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 ($-T \cdot \Delta S_T^\circ$) слагаемыми в уравнении (1.78). Иначе говоря, при низких температурах преобладает *энтальпийный*, а при высоких – *энтропийный фактор*. т. е. вклад энтропии в вероятность самопроизвольного протекания химической реакции возрастает при повышении температуры.

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

$$(1.80)$$

Дифференцируя последнее равенство, получаем

$$dG = dF + p \cdot dV. \quad (1.81)$$

При условии $p = \text{const}$ выражение упрощается до (1.81):

Интегрируя последнее равенство, получим (1.82):

$$\Delta G = \Delta F + p \cdot \Delta V. \quad (1.82)$$

Если в реакции участвуют газообразные вещества, то с учетом уравнения Менделеева – Клапейрона

$$p \Delta V = \Delta n R T$$

получаем уравнение (1.83):

$$\Delta G = \Delta F + \Delta n R T, \quad (1.83)$$

где Δn – изменение числа молей *газообразных* веществ в результате *одного* *дробега* реакции (см. формулу (1.19), подраздел 1.3).

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

и

$$\Delta G \approx \Delta F. \quad (1.84)$$

1.12. Характеристические функции. Уравнения Гиббса и Гельмгольца

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 $U = U(S, V)$, $H = H(S, p)$, а также функции $F = F(T, T)$ и $G = G(p, T)$, получившие название энергии Гельмгольца и энергии Гиббса соответственно.

Выразим из объединенного выражения первого и второго законов термодинамики (1.52) для обратимых процессов величину dU :

$$(1.85)$$

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

$$(1.86)$$

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

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (1.87)$$

Сравнивая сомножители при dS и dV в выражениях (1.86) и (1.87), получаем, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p. \quad (1.88)$$

Полный дифференциал функций $G = U - TS + pV = H - TS$ и имеет вид (1.89):

$$(1.89a)$$

$$(1.89b)$$

Подставляя в (1.89) выражение для dU из (1.86), получим (1.90):

$$(1.90a)$$

$$(1.90b)$$

Выражая полные дифференциалы функций $G = G(p, T)$ и $F = F(T, T)$ через их частные производные, получим (1.91):

1.13. Понятие химического потенциала

(1.91а)

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT. \quad (1.91б)$$

Сопоставляя (1.90) и (1.91), получаем (1.92):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad (1.92а)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S. \quad (1.92б)$$

Учитывая свойство коммутативности операторов ∂ и Δ для химической реакции (или физико-химического процесса) можно записать выражения (1.93):

(1.93а)

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right)_T = -\Delta p, \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = -\Delta S. \quad (1.93б)$$

Подставляя из (1.92) в формулы $G = H - T \cdot S$, а ΔS из (1.93) – в выражения (1.76), (1.77), получим серию уравнений (1.94)–(1.97):

(1.94)

(1.95)

(1.96)

(1.97)

называемых уравнениями Гиббса \square Гельмгольца.

Выражения (1.86)–(1.92), полученные в предыдущем подразделе, справедливы для закрытых систем, т. е. систем с постоянной массой. Для открытых же систем, масса и состав которых могут изменяться, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца, энталпия и внутренняя энергия являются также функцией 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 (1.98):

(1.98)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \mu_i, \quad (1.99)$$

в котором величина

μ_i называется химическим потенциалом i -го компонента в системе данного вещества. Данное 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.

Часто химический потенциал μ_i относят к 1 молю 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 моля 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 интенсививным параметром, $[\mu_i] = \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (или $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$), его вели-

чина не зависит от массы системы, а зависит от природы системы (природы входящих в нее компонентов), ее состава, температуры и давления. Вообще говоря, μ_i зависит от силы химического взаимодействия данного компонента с другими: чем это взаимодействие сильнее, тем меньше μ_i . Комбинируя уравнения (1.90а), (1.98) и (1.99), получим уравнение (1.100), которое в химической термодинамике называют *фундаментальными уравнениями Гиббса* для гомогенной многокомпонентной системы:

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i. \quad (1.100)$$

При постоянных p, T уравнение (1.100) превращается в соотношение (1.101), называемое *уравнением Гиббса-Дюгема*:

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i, \text{ или } G = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i. \quad (1.101)$$

Химический потенциал i -го компонента μ_i можно выразить, аналогично (1.98), (1.99), как производную функций F, H, U (1.102):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}, \quad (1.102)$$

а фундаментальное уравнение Гиббса (1.100) записать относительно любой из этих функций (F, H, U) в виде уравнений (1.103):

$$dF = -p \cdot dV - S \cdot dT + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i, \quad (1.103a)$$

$$dH = V \cdot dp + T \cdot dS + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i, \quad (1.103b)$$

$$dU = -p \cdot dV + T \cdot dS + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i. \quad (1.103в)$$

Зависимость химического потенциала идеального газа в смеси от его парциального давления имеет вид (1.104):

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln p_i, \quad (1.104)$$

где μ_i — химический потенциал идеального газа, т. е. его потенциал при его же парциальном давлении

— стандартный химический потенциал идеального газа, т. е. его потенциал при стандартном давлении,

p_i — безразмерная величина, численно равная парциальному давлению идеального газа, выраженному в атмосферах $\bar{p}_i = \{p_i (\text{атм}) / 1 \text{ атм}\}$.

Химический потенциал зависит от природы вещества, температуры и парциального давления этого вещества в смеси, т. е. стандартный химический потенциал зависит только от природной природы вещества и температуры и не зависит от p_i (поскольку отнесен к стандартному давлению т. е. $\mu_i^0 = \mu_i^0(T) \neq \mu_i^0(p_i)$).

Химический потенциал реального газа в смеси выражают не через его парциальное давление p_i , а через его парциальную активность или парциальную легучесть

$\mu_i^0 = \mu_i^0(T, p_i^0)$;

2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.1. Понятие химического равновесия. 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, называется *состоянием химического равновесия*, а концентрации участников реакции в этом состоянии – равновесными концентрациями (парциальные давления – равновесными парциальными давлениями), не изменяющимися с течением времени.

Устойчивые равновесия (в т. ч. химические) характеризуются следующими общими 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. ввода либо только исходные вещества, либо только продукты реакции;
- 5) *минимальным значением G* (или *F*) в изобарно-изотермическом (или изохорно-изотермическом) процессе или соответствующим 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 ($T = const$) скорость реакции равна

$$(2.2)$$

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

Для обратной реакции скорость реакции

$$v_{обр} = k_{обр} \cdot C_{C_2H_6}^* \quad (2.3)$$

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

В состоянии равновесия

$$(2.4)$$

где $C_{C_2H_6}^*$, $C_{C_2H_2}^*$ и $C_{N_2}^*$ – равновесные (*) концентрации участников 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 произведений равновесных концентраций (равновесных парциальных давлений) продуктов реакции, 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 выразить через парциальные давления участников реакции, например, для приведенной выше реакции:

$$(2.5)$$

где $P_{C_2H_6}^*$, $P_{C_2H_2}^*$ и $P_{N_2}^*$ – равновесные (*) парциальные давления участников реакции;

K_P – константа равновесия химической реакции, выраженная через равновесные парциальные давления реагентов.

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 термодинамическими константами равновесия, т. е. безразмерными величинами. При этом в вы-

ражение для K_p вместо обычно подставляют безразмерную величину, численно равную равновесному парциальному давлению i -го реагента, выраженному в атмосферах. Однако при выражении K_p (или K_c) из закона действующих масс ее численное значение будет зависеть как от формы записи уравнения реакции, так и от единиц измерения входящих в закон действующих масс величин (равновесных парциальных давлений или равновесных концентраций участников реакции). Рассмотрим два уравнения реакции:



(2.7)



(2.9)

Как видно из (2.7), (2.9), величина K_p , (2.6) $\neq K_p$, (2.8):

$$\text{или } (K_p, (2.6))^2 = K_p, (2.8). \quad (2.10)$$

Так же легко показать, что численное значение K_p (или K_c) в общем случае будет зависеть от того, в каких единицах измерения выражены парциальные давления (Па или атм) или концентрации (моль \cdot л $^{-1}$ или моль \cdot м $^{-3}$) участников реакции.

Чтобы избежать несогласованностей, во-первых, приводя значения константы равновесия (K_p или K_c), указывают, какой форме записи уравнения реакции соответствует это значение, а во-вторых, приводят т. н. «формальную размерность» константы равновесия химической реакции:

$$[K_c] = [C]^{\Delta\nu}, \text{ например } [K_c] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]^{\Delta\nu},$$

где $\Delta\nu$ – изменение числа молей газообразных участников реакции в результате одного пробеге реакции.

Понимая равновесных концентраций (C^*) и равновесных парциальных давлений (p^*), константа равновесия газофазных реакций может быть

выражена также через равновесные молярные доли (x^*) участников реакции. Так, для реакции (2.1)

$$K_x = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_6}^*}{x_{\text{C}_2\text{H}_2}^* \cdot x_{\text{H}_2}^*}, \quad (2.11)$$

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

(2.12)

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), (2.11) имеют вид

(2.13)

$$[K_p] = \frac{P_{\text{гвс}}^{\Delta\nu}}{\prod_i p_i^{\nu_i}} \quad \text{например } [K_p] = [\text{атм}]^{\Delta\nu},$$

$$K_p = \frac{P_{\text{гвс}}^{\Delta\nu}}{\prod_i p_i^{\nu_i}},$$

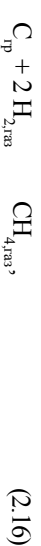
$$K_c = \prod_{i=1}^n (C_i^*)^{\nu_i}, \quad (2.14)$$

$$K_x = \prod_{i=1}^n (x_i^*)^{\nu_i}, \quad (2.15)$$

где p_i^* , C_i^* , x_i^* – равновесные парциальные давления, равновесные концентрации и равновесные молярные доли участников реакции;

ν_i – их стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции ($\nu_i > 0$ для продуктов реакции и $\nu_i < 0$ для исходных реагентов).

Если в обратной реакции, протекающей при небольшом давлении, наряду с газообразными веществами участвуют также чистые индивидиальные 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 (2.16)



(2.17)

Константу равновесия химической реакции можно выразить 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

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T, \quad p_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T, \quad (2.18)$$

откуда

(2.19)

и Дальтона

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

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{-2}, \quad \text{или } K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^2, \quad (2.20)$$

$$K_p = \frac{P_{C_2H_6}^*}{P_{C_2H_2}^* \cdot P_{H_2}^*} = \frac{(x_{C_2H_6}^* \cdot p)}{(x_{C_2H_2}^* \cdot p) \cdot (x_{H_2}^* \cdot p)^2},$$

$$K_p = K_x \cdot p^{-2}, \quad \text{или } K_x = K_p \cdot p^2. \quad (2.21)$$

При этом из (2.21) видно, что, поскольку величина K_x зависит от общего давления в реакционной смеси.

В общем виде выражения (2.20), (2.21) имеют вид

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta\nu}, \quad \text{или } K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta\nu}, \quad (2.22)$$

$$K_p = K_x \cdot p^{\Delta\nu}, \quad \text{или } K_x = K_p \cdot p^{-\Delta\nu}, \quad (2.23)$$

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

Отметим, что, если, используя выражения (2.20), (2.22), связывают между собой K_p , выраженную в атмосферах ($[K_p] = [\text{атм}]^{\Delta\nu}$) и K_c , выраженную в моль · дг⁻¹ ($[K_c] = [\text{моль} \cdot \text{дг}^{-1}]^{\Delta\nu}$), то для упрощения расчетов в эти соотношения подставляют $R = 0,082 \text{ д} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (при этом рассчитываемая константа (K_p или K_c) автоматически приобретает соответствующую размерность).

2.2. Уравнение изотермы химической реакции

Выше было показано, что при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ критерием равновесия и возможности самопроизвольного протекания процесса является величина (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 (2.24)

(2.24)

имеет вид

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_{C_2H_6}^* \cdot P_{H_2}^* \cdot P_{H_2}^*}{P_{C_2H_2}^* \cdot P_{H_2}^* \cdot P_{H_2}^*} = \Delta G_T^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_{0,D}^D \cdot P_{0,C}^C}{P_{0,A}^A \cdot P_{0,B}^B}, \quad (2.25)$$

где $P_{0,A}$, $P_{0,B}$, $P_{0,C}$, $P_{0,D}$ – безразмерные величины, численно равные начальным парциальным давлениям исходных реагентов (А и В) и продуктов (С и D) реакции, выраженным в атмосферах;

– изменение энергии Гиббса в результате одного пробега химической реакции при заданных парциальных начальных давлениях участников реакции, кДж;

– 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), = кДж;

R – универсальная газовая постоянная, в уравнении изотермы химической реакции, записанном в любом виде ([2.25] и ниже), $[R] = \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ (формально).

В общем случае для газофазной реакции уравнение изотермы имеет вид (2.26):

(2.26)

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

Как видно из уравнений (2.25), (2.26), величина ΔG_T химической реакции зависит от природы участников реакции, температуры (в общем случае еще и от давления), а также от начальных парциальных давлений участников реакции ($P_{0,i}$). Таким образом, на величину изменения энергии Гиббса конкретной химической реакции 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 (вправо)
- и не может протекать в обратном (влево);
- в системе установилось химическое равновесие;
- реакция не может самопроизвольно протекать в прямом направлении (вправо), но может протекать в обратном (влево).

Таким образом, чтобы судить о возможности и направлении протекания химической реакции или о наступлении в системе химического равновесия, необходимо с помощью уравнения (2.26) рассчитать величину химической реакции, предварительно при помощи формулы (1.71) определив величину изменения стандартной энергии Гиббса химической реакции. Величина ΔG_T является критерием равновесия и возможности протекания химической реакции при стандартных, а ΔG_T^0 – 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 (2.26) в случае, когда система достигает состояния хими-

ческого равновесия. Очевидно, при этом $\Delta G_T = 0$, но $P_i = P_i^*$ (символ «*» указывает на то, что речь идет о равновесном парциальном давлении реагента).

Тогда:

(2.27)

но, так как согласно (2.13), под логарифмом стоит величина, равная константе равновесия химической реакции K_p , получим формулу (2.28):

$$\Delta G_T^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p, \quad (2.28)$$

называемую уравнением изотермы химической реакции при стандартных условиях.

Уравнение (2.28) при кажущейся простоте имеет глубокий физический смысл, поскольку связывает две принципиально различные величины: ΔG_T^0 , являющуюся критерием возможности протекания химической реакции при стандартных условиях, и K_p , являющуюся характеристикой системы в состоянии равновесия.

Практическая значимость уравнения (2.28) заключается в том, что с помощью него можно, с одной стороны, по определяемой экспериментальной величине K_p рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции ΔG_T^0 , с другой стороны, рассчитав с помощью термодинамических справочных данных $\Delta H_{\text{собр.298}}^0$, $C_{p,298}^0$, S_{298}^0 по уравнениям (1.21), (1.22), (1.38), (1.67), (1.68), (1.78) величину ΔG_T^0 , можно с ее помощью вычислить значение константы равновесия химической реакции (не проводя эксперимента) по уравнению (2.29):

(2.29)

Входящая в состав уравнений (2.28), (2.29) константа химического равновесия K_p является безразмерной величиной, численно равной K_p , выражаемой из закона действующих масс (2.13) с формальной размерностью $[K_p] = [\text{атм}]^{\Delta \nu}$.

Подставляя (2.28) в (2.26), получим еще одну форму записи уравнения изотермы химической реакции (2.30):

$$\Delta G_T = -R \cdot T \cdot \ln K_p + R \cdot T \cdot \ln \prod_{i=1}^n P_{0,i}^{\nu_i}, \quad (2.30)$$

или, с учетом (2.13):

$$\Delta G_r = -R \cdot T \cdot \ln \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i} + R \cdot T \cdot \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}, \quad (2.31)$$

$$\Delta G_r = R \cdot T \left(\ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} - \ln \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i} \right).$$

Выражение (2.31) можно представить в виде (2.32):

$$\Delta G_r = RT \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}}{\prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}} \right) = RT \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}}{K_p} \right), \quad (2.32)$$

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

$$\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} < \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}, \text{ или } \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} < K_p, \quad \Delta G_r < 0$$

при указанных условиях в системе возможно протекание прямой реакции;

$$\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} = \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}, \text{ или } \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} = K_p, \quad \Delta G_r = 0$$

при этих условиях система будет находиться в состоянии равновесия;

$$\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} > \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}, \text{ или } \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} > K_p, \quad \Delta G_r > 0$$

при этих условиях в системе возможно протекание обратной реакции.

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

В общем случае химическая реакция может протекать в прямом направлении, если $\Delta G_r < 0$, однако, если величина ΔG_r достаточно велика, можно принять, что реакция обратима, и судить о возможности протекания химической реакции по знаку ΔG_r . Так, если $\Delta G_r > 0$, то реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении при любых

комбинациях начальных давлений реагентов, и, наоборот, если $\Delta G_r \gg 0$, 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 $\left| R \cdot T \cdot \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} \right| \leq 50$ кДж, и величину $|\Delta G_r^0|$ можно считать

очень большой, если

кДж. Учитывая это, в качестве критерия

приближенной оценки возможности протекания реакции выбирают не

ΔG_r , а ΔG_r^0 :

$$\Delta G_r^0 < -50 \text{ кДж}$$

реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении при любых начальных условиях;

в первом случае реакции являются практически необратимыми, в

$-50 < \Delta G_r^0 < 50$ кДж реакция может протекать в обоих направлениях, во втором случае о

реакции можно говорить как о равновесии, так и о протекании в прямом направлении. В первом случае реакция обратима, во втором случае реакция обратима, во третьем случае реакция обратима.

$$\Delta G_r^0 > 50 \text{ кДж}$$

реакция может протекать в прямом направлении при любых начальных условиях.

2.3. Выводы. Состав равновесной смеси, равновесной степени превращения исходных реагентов и равновесного выхода продукта реакции

Знание величин 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, концент-

рации или молярные доли участников реакции), равновесную степень превращения исходных реагентов и равновесный выход продукта 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:

$$\alpha_i = \frac{\Delta n_i}{n_{0,i}}, \quad (2.33)$$

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

Величина α_i (для прямой реакции) может меняться в пределах от нуля до единицы или, выраженная в процентах, от нуля 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 $\alpha > 0$ 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 $\alpha < 1$ 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 выразить через изменение парциального давления реагента

$$(2.34)$$

или, например, изменение его концентрации:

$$\alpha_i = \frac{\Delta C_i}{C_{0,i}} = \frac{C_{0,i} - C_i^*}{C_{0,i}}, \quad (2.35)$$

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 продукта реакции (обозначаемый чаще как x ; по сути, молярная доля продукта в реакционной смеси) – отношение

равновесного количества этого вещества к общему количеству вещества в равновесной реакционной смеси. При выражении выхода продукта через единицы давления получаем

$$(2.36)$$

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

Равновесный выход продукта реакции можно, как и степень превращения исходного реагента, выразить через количество вещества или его концентрацию в системе (последнее – редко). Как и α , в состоянии равновесия $0 < x < 1$ (причины обсуждены выше).

Рассмотрим нахождение параметров системы в состоянии равновесия на конкретном примере. Для реакции (2.3.7):



при $T = 400$ К величина $K_p = 0,2$ (атм⁻¹), а начальные парциальные давления участников реакции составляют 0,6, 0,5 и 0,0 атм соответственно.

Обозначим через x равновесное количество (парциальное давление) продукта (C₂H₅OH), образовавшегося в системе к моменту установления равновесия, и составим таблицу вида

ΔP_i , атм	x □	x □	x □
P_i^* , атм	$0,6 - x$	$0,5 - x$	$0,0 + x$

Подставим значения в выражение для константы равновесия химической реакции K_p :

Преобразуем последнее соотношение в квадратное уравнение:

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

Решая это уравнение, получим $x = 0,05$ атм.

Откуда

$$P_{C_2H_5OH}^* = 0,05 \text{ атм}, P_{C_2H_4}^* = 0,55 \text{ атм}, \text{ а } P_{H_2O}^* = 0,45 \text{ атм}.$$

Равновесные степени превращения исходных реагентов составят

$$\alpha_{H_2O} = \frac{\Delta P_{H_2O}}{P_{0,H_2O}} = \frac{0,05}{0,5} = 0,10 = 10\%.$$

Учитывая, что

$$P^* = P_{C_2H_4}^* + P_{H_2O}^* + P_{C_2H_5OH}^* = 0,55 + 0,45 + 0,05 = 1,1 \text{ атм},$$

равновесный выход продукта реакции составит

$$x_{C_2H_5OH} = \frac{P_{C_2H_5OH}^*}{P_{C_2H_4}^* + P_{H_2O}^* + P_{C_2H_5OH}^*} = \frac{0,05}{1,1} = 0,0476 = 4,76\%.$$

2.4. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры. Уравнение Изобары Вант-Гоффа

Как указывалось ранее (подраздел 2.1), константа равновесия химической реакции зависит от температуры. Соответственно 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 (2.30). Продифференцировав последнее по температуре при постоянном давлении, получим (2.38):

$$\left(\frac{\partial \Delta G_T^*}{\partial T} \right)_p = -R \cdot \ln K_p - R \cdot T \cdot \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p + R \cdot \ln \prod_{i=1}^n P_{0,i}^{\nu_i}, \quad (2.38)$$

поскольку для начальных заданных парциальных давлений участников

$$\text{реакции } (P_{0,i}) \quad \left(\frac{\partial \ln \prod_{i=1}^n P_{0,i}^{\nu_i}}{\partial T} \right)_p = 0. \text{ Учитывая, что из}$$

уравнения изотермы химической реакции (2.30)

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

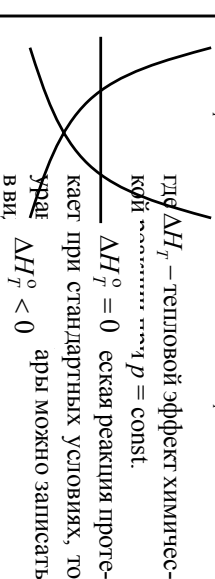
преобразуем уравнение (2.38) в виде (2.39):

$$\left(\frac{\partial \Delta G_T^*}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta G_T^*}{T} - R \cdot T \cdot \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p. \quad (2.39)$$

Преобразуя уравнение (1.96) к виду

$$\text{и произведя замену } \left(\frac{\partial \Delta G_T^*}{\partial T} \right)_p \text{ в уравнении (2.39), получим формулу}$$

$$\text{откуда легко выразить уравнение изобары Вант-Гоффа в дифференциальной форме (2.40):} \quad K_p \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^*}{R \cdot T^2}, \quad \Delta H_T^* > 0 \quad (2.40)$$



$$T \square \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^*}{R \cdot T^2}. \quad (2.41)$$

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

при сдвиге (рис. 2.1):
1) $\Delta H_T^{\circ} > 0$ (эндотермическая реакция, протекающая с поглощением

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

теплоты), тогда, поскольку $R > 0$ и $T^2 > 0$, получим $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$, K_p является

с возрастающей функцией температуры; K_p увеличивается при увеличении температуры и уменьшается при ее уменьшении;

2) (экзотермическая реакция, протекающая с выделением теплоты), тогда получим $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$, K_p является убывающей функцией температуры, уменьшается при увеличении температуры и увеличивается при ее уменьшении;

3) (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 (2.41). Принимая тепловой эффект реакции не зависящим от температуры что допустимо для не очень широкого интервала температур, получим

$$(2.42)$$

$$\ln \left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}. \quad (2.43)$$

Из соотношения (2.42) видно, что, зная зависимость $K_p = f(T)$, можно графическим методом определить величину теплового эффекта химической реакции (ΔH°). Для определения химической реакции по известной зависимости строят график зависимости $\ln K_p = f(1/T)$, при этом (рис. 2.2)

- 1) $\Delta H^\circ > 0$ – эндотермическая реакция (теплота поглощается), $\Delta H_1^\circ = -R \cdot \text{tg} \alpha_1 = R \cdot \text{tg} \beta_1$;
- 2) $\Delta H^\circ = 0$ – тепловой эффект отсутствует, $\Delta H_2^\circ = -R \cdot \text{tg} \alpha_2 = 0$,
- 3) $\Delta H^\circ < 0$ – экзотермическая реакция (теплота выделяется), $\Delta H_3^\circ = -R \cdot \text{tg} \alpha_3$.

Если экспериментально полученная зависимость $\ln K_p = f(1/T)$ нелинейна, это означает, что в исследованном интервале температур тем-

пературной зависимость теплового эффекта химической реакции пренебрегать нельзя.

Уравнение (2.43) можно использовать для аналитического определения либо теплового эффекта химической реакции ΔH° по известным значениям константы равновесия при двух различных температурах (T_2 и T_1):

$$\Delta H^\circ = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} \right)}{T_2 - T_1} \quad (2.44)$$

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, при T_1):

~~$$\ln K_p = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}}$$~~

$$K_{p,T_2} = K_{p,T_1} \cdot \exp \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right). \quad (2.45)$$

Отметим также, что соотношение (2.42) можно получить как путем интегрирования формулы (2.41), так и следующим способом. Запишем уравнение, комбинируя уравнение изотермы химической реакции (2.29) в виде (2.46), с уравнением Гиббса – Гельмгольца (1.71):

$$K_p = e^{\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}}. \quad (2.46)$$

Учитывая, что

из (2.46) получим (2.47):

$$(2.47)$$

Логарифмируя (2.47), получим формулу (2.48):

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (2.48)$$

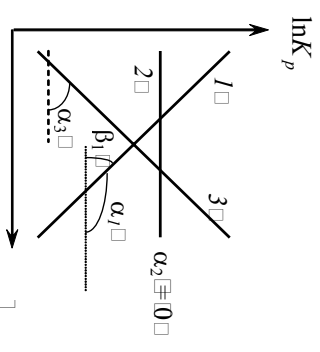


Рис. 2.2. Графическое определение теплового эффекта химической реакции ΔH° с помощью уравнения изобары Вант-Гоффа в интегральной форме

Сравнение (2.48) и (2.42) показывает, что $\Delta S^{\circ}/R = \text{const}$ в формуле (2.42).

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

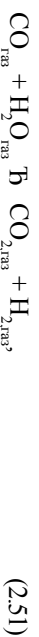
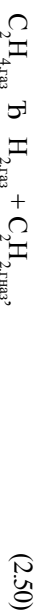
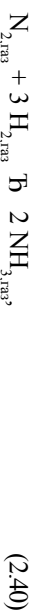
2.5. Влияние различных факторов

на положение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Обычно в качестве факторов, влияющих на состояние равновесия, рассматривают температуру, давление, изменение концентрации (парциальных давлений) участников реакции, производимое как путем добавления в систему определенного количества того или иного компонента, так и путем разбавления системы (для жидкофазных реакций достигается добавлением растворителя, а для газофазных – добавлением в систему инертных, не участвующих в реакции примесей при условии постоянства давления). Влияние указанных факторов на положение химического равновесия в качественной форме можно описать при помощи принципа Ле-Шателье, а более строго и количественно – при помощи различных приведенных выше термодинамических соотношений.

Принцип Ле-Шателье гласит: если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого равновесия, оказать какое-либо возмущение извне, то равновесие в системе сместится в направлении процесса, протекающего которого ослабляет (уменьшает) влияние произведенного возмущения.

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



1. Влияние температуры. Поскольку реакция (2.49) протекает экзотермически (с выделением тепла), для нее $\Delta H^{\circ} < 0$ и, согласно (2.41),

$$\frac{d \ln K_p}{dT} < 0, K_p \text{ является убывающей функцией температуры. Рост тем-}$$

пература приводит к уменьшению

при этом парциаль-

ное 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 веществ (влево). Уменьшение температуры приводит к росту величин константы равновесия K_p экзотермической реакции (2.49), и равновесие этой реакции смещается в сторону образования продукта реакции – аммиака (т. е. вправо).

К аналогичному выводу приводит использование принципа Ле-Шателье: при повышении температуры в системе должен усиливаться процесс, сопровождающийся поглощением тепла (эндотермический процесс). Поскольку прямая реакция – образование аммиака – является экзотермической, эндотермической выступает обратная реакция – разложение аммиака на водород и азот. Таким образом, повышение температуры приводит к смещению равновесия реакции (2.49) влево – в сторону протекания эндотермического процесса.

Аналогичным образом изменение температуры сказывается и на положении равновесия реакции (2.51), которая также является экзотермической

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

равновесие этой реакции смещается влево при

повышении и вправо – при понижении температуры.

Реакция (2.50) является эндотермической ($\Delta H^{\circ} > 0$), в этом случае

$$\frac{d \ln K_p}{dT} > 0, \text{ следовательно, повышение температуры приводит к увели-}$$

чению K_p реакции (2.50), 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 (2.50) 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 (2.23) в виде

Прологарифмировав это выражение и продифференцировав результат по $\ln p$, получим формулу (2.52):

$$\frac{d \ln K_x}{d \ln p} = -\Delta \nu. \quad (2.52)$$

Анализ уравнения (2.52) позволяет сделать следующие выводы.

Если $\Delta \nu < 0$, т. е. реакция протекает в прямом направлении с уменьшением числа молей газообразных веществ (например, реакция (2.49),

то из (2.52) 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 увеличивается. Значит, увеличивается молярная

доля 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 (2.50),

то из (2.52) 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 и, следовательно, 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 $x_{\text{C}_2\text{H}_4}^*$. Равновесие смещается в сторону обратной реакции.

Если $\Delta \nu = 0$, т. е. реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ (например, реакция (2.51)), то из (2.52) 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, следова-

тельно, увеличение (или уменьшение) общего давления в системе никак не будет сказываться на положении химического равновесия.

Используя принцип Ле-Шателье, 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

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) 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 (2.49) приведет к смещению равновесия в сторону образования исходных реагентов (в сторону обратной реакции).

Для реакции (2.50) ($\Delta \nu > 0$) 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 примесью приведет к увеличению равновесного выхода продукта реакции.

В случае реакции, протекающей без изменения числа молей газообразных участников реакции (реакция (2.51)), добавление в систему инертной 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 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

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, сместится в сторону реакции, ослабляющей это воздействие, т. е. увеличение концентраций (парциальных давлений) исходных реагентов приведет к смешению положения равновесия в сторону образования продуктов реакции (вправо), а увеличение концентрации (парциальных давлений) продуктов реакции – наоборот, в сторону образования исходных реагентов (влево).

Таким образом, увеличение 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.

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.

Фаза – это 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), несколько жидких (если жидкости не смешиваются между собой) и много 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 ее длительное время. Например, в водном растворе хлорида натрия компонентами являются NaCl и H_2O (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:

$$(3.1)$$

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), нод (I_2) и иодистый водород (HI), такая система является гомогенной (одно-фазной) 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):

$$(3.3)$$

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 выполняются следующие соотношения:

$$(3.5)$$

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

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

Оба уравнения ((3.5) и (3.6)) являются уравнениями связи ($r = 2$). Учитывая (3.1), получим, что число независимых компонентов в данной 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. Учитывая это, 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 являются уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева – Клапейрона) (3.7):

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T, \quad (3.7)$$

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

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = R \cdot T, \quad (3.8)$$

$$\left(p + \frac{a}{T \cdot V^2} \right) \cdot (V - b) = R \cdot T, \quad (3.9)$$

$$\frac{p \cdot V}{R \cdot T} = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots \quad (3.10)$$

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 p, T 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. Пусть имеется система, состоящая из трех фаз (фаза I, фаза II и фаза III). Тогда условия равновесия можно записать следующим образом:

$$P^I = P^{II} = P^{III}, \quad (3.11a)$$

$$T^I = T^{II} = T^{III}, \quad (3.11б)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III}, \quad (3.11в)$$

где (3.11a) является условием механического, (3.11б) — термического, а (3.11в) — химического равновесия. 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) было получено *правило фаз Гиббса*, которое можно формулировать 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 (3.12):

$$f \equiv k - \Phi + 2. \quad (3.12)$$

С учетом соотношения (3.1) правило фаз Гиббса можно записать в виде выражения (3.13):

$$f = s - r - \Phi + 2, \quad (3.13)$$

или, если влияние на систему оказывают не два, а более (n) параметров, то в наиболее общей форме (3.14):

$$f = s - r - \Phi + n. \quad (3.14)$$

Число степеней свободы — это число независимых переменных (r , T , концентрации компонентов), которые необходимо указать для полного описания данной термодинамической системы. С другой стороны, *число степеней свободы* — это число *независимых переменных*, которые можно изменять произвольно в некоторых пределах так,

чтобы число и природа составяющих 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 (3.12):

$$\Phi = k - f + 2. \quad (3.15)$$

При этом, как видно из (3.15), максимального значения Φ будет достигать при минимальном значении $f = 0$, т. е.

$$\Phi = k + 2. \quad (3.16)$$

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 (3.15), (3.16), 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 (3.16), система не достигла состояния равновесия (поскольку в этом случае должно быть $\Phi \leq 4$).

Выражение (3.16) справедливо для систем, на состояние которых влияют два параметра (r и T). В более общем случае, для n параметров, влияющих на систему, получим (3.17):

$$\Phi \leq k + n. \quad (3.17)$$

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 (3.18):

$$f = k - \Phi + 1. \quad (3.18)$$

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

$$f = k - \Phi. \quad (3.19)$$

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

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

- а) $A_{\text{тв}} \rightleftharpoons A_{\text{ж}}$ процесс плавления (обратный процесс – кристаллизация);
- б) $A_{\text{ж}} \rightleftharpoons A_{\text{газ}}$ процесс испарения (обратный процесс – конденсация);
- в) $A_{\text{тв}} \rightleftharpoons A_{\text{газ}}$ процесс сублимации (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 (3.20):

$$(3.20)$$

Из соотношения (3.20) следует, что для чистого вещества химический потенциал μ есть не что иное, как молярная энергия Гиббса отсюда $d\mu = d\bar{G}$ (черта над символами обозначает, что мы имеем дело с молярной величиной). Учитывая, что $dG = V \cdot dp - S \cdot dT$ (1.90), для фаз I и II можно записать выражения (3.21) и (3.22) соответственно:

$$(3.21)$$

$$d\mu^{\text{II}} = d\bar{G}^{\text{II}} = \bar{V}^{\text{II}} dp - \bar{S}^{\text{II}} dT, \quad (3.22)$$

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 ($\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, Джк · моль $^{-1}$ · К $^{-1}$).

С учетом того, что из равенства выражений (3.21) и (3.22) получим (3.23):

$$(3.23)$$

откуда, проведя необходимые преобразования, получим (3.24):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\bar{S}^{\text{II}} - \bar{S}^{\text{I}}}{\bar{V}^{\text{II}} - \bar{V}^{\text{I}}} = \frac{\Delta S_{\text{ф.н.}}}{\Delta V_{\text{ф.н.}}}, \quad \text{или} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V_{\text{ф.н.}}}{\Delta S_{\text{ф.н.}}}, \quad (3.24)$$

где $\Delta S_{\text{ф.н.}}$ – энтропия фазового перехода (т. е. разность молярных энтропий вещества в двух фазах), Джк · моль $^{-1}$ · К $^{-1}$;

$\Delta V_{\text{ф.н.}}$ – изменение объема вещества при фазовом переходе (т. е. разность молярных объемов вещества в двух фазах), м 3 · моль $^{-1}$.

Подставляя в (3.24) выражение $\Delta S_{\text{ф.н.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}}$ (подраздел 1.8, формула (1.46)), получим для обратимых изотермических фазовых переходов

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}} \cdot \Delta V_{\text{ф.н.}}}, \quad \text{или} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{ф.н.}} \cdot \Delta V_{\text{ф.н.}}}{\Delta H_{\text{ф.н.}}}, \quad (3.25)$$

где $\Delta H_{\text{ф.н.}}$ – молярная энтальпия (теплота) фазового перехода, кДж · моль $^{-1}$ (или Джк · моль $^{-1}$);

dp/dT – температурный коэффициент давления для соответствующей фазы; $T_{\text{ф.н.}}$ – температура фазового перехода (для сублимации и испарения – температурный коэффициент давления насыщенного пара), Па · К $^{-1}$.

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

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

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

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

то

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

откуда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}} \cdot \bar{V}_{\text{г}}}. \quad (3.26)$$

Считая, что пар над жидкостью (твердым телом) ведет себя как идеальный и подчиняется уравнению Менделеева – Клапейрона (уравнение состояния идеального газа), получим (3.27):

$$(3.27)$$

Формула (3.27) является дифференциальной формой записи уравнения Клапейрона – Клаузиуса для процессов сублимации (возгонки) и испарения.

Используя уравнение (3.27), можно сделать ряд заключений. Во-первых, поскольку для процессов сублимации и испарения $\Delta H_{\text{ф.н}} > 0$, то для этих переходов

и является возрастающей функцией температуры, т. е. давление насыщенного пара при этих фазовых переходах возрастает с увеличением температуры. Во-вторых, поскольку 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 (3.27) легко получить интегральную форму уравнения Клапейрона – Клаузиуса (аналогично тому, как это делается 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 (3.27). Принимая, что теплота фазового перехода не зависит от температуры ($\Delta H_{\text{ф.н}} = f(T)$), что допустимо для не очень широкого интервала температур, получим

$$(3.28)$$

$$\ln p = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{ф.н}}}{R} \cdot \frac{1}{T},$$

$$(3.29)$$

Уравнение (3.28) показывает, как зависит давление насыщенного пара от температуры. Данное уравнение 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 графиче-

чески $\text{tg} \alpha_1$ ($\text{tg} \beta_1$), $\text{tg} \alpha_2$ ($\text{tg} \beta_2$), легко $\ln p$ рассчитать

$$\Delta H_{\text{субл}} = -R \cdot \text{tg} \alpha_1 = R \cdot \text{tg} \beta_1,$$

Уравнение (3.29) можно использовать для аналитического определения либо теплоты эффекта фазового перехода (в частности, теплоты испарения по известным значениям давления насыщенного пара (p_2 и p_1) при двух различных температурах (T_2 и T_1)) (3.30), 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) (3.31):

$$\ln p_2 = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \frac{1}{T_2} + \text{const} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \frac{1}{T_1} + \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln p_1 - \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

$$p_2 = p_1 \cdot \exp \left(\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right). \quad (3.31)$$

Рис. 3.1. Графическое определение тепловых эффектов сублимации (1) и испарения (2) с помощью уравнения Клапейрона – Клаузиуса в виде (3.32):

$$\ln p = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{ф.н}}}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (3.32)$$

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

исмугт и др.)

поскольку $\frac{dp}{dT} > 0$. Для некото-

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

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

грамме состояния однокомпонентной системы зависимость $p = f(T)$ для процесса плавления имеет наибольший наклон и изображается в виде практически прямой линии, проходящей практически вертикально (коэффициент $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{пл}$ имеет очень большое значение). Из вышесказанного следует, что температура фазового перехода между конденсированными фазами слабо зависит от давления p , поэтому (3.32) можно записать как (3.33):

$$(3.33)$$

Таким образом, величина $\frac{dT}{dp}$ численно равна изменению температуры плавления вещества при изменении давления на единицу. Для процесса плавления воды

$$K \cdot \text{атм}^{-1}, \text{ т. е. повышение дав-}$$

ления 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, жидкое и пар), то это будет т. н. *тройная точка*. В тройной точке выполняется соотношение (3.34):

$$\Delta H_{субл} = \Delta H_{исп} + \Delta H_{пл}, \quad (3.34)$$

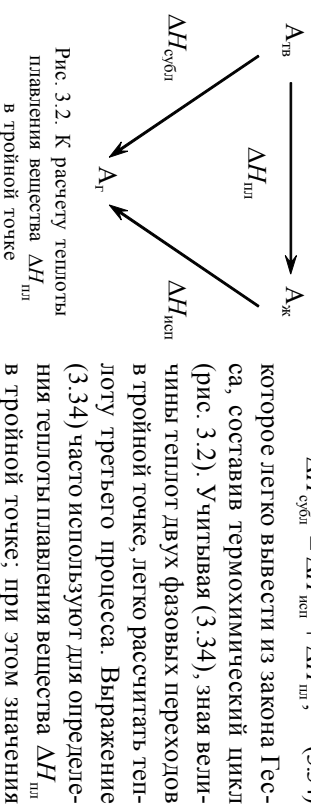


Рис. 3.2. К расчету теплоты плавления вещества $\Delta H_{пл}$ в тройной точке

которое легко вывести из закона Гесса, составив термодимический цикл (рис. 3.2). Читывая (3.34), зная величины теплот двух фазовых переходов в тройной точке, легко рассчитать теплоту третьего процесса. Выражение (3.34) часто используют для определения теплоты плавления вещества $\Delta H_{пл}$ в тройной точке; при этом значения

теплот сублимации $\Delta H_{субл}$ и испарения $\Delta H_{исп}$ вещества в тройной точке преимущественно определяют при помощи формул (3.28) (рис. 3.1) или (3.29).

3.4. Диаграммы состояния однокомпонентных систем

В однокомпонентной системе число независимых компонентов $k = 1$, поэтому правило фаз Гиббса имеет вид (3.35):

$$f = 3 - \Phi, \quad (3.35)$$

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 полная диаграмма состояния однокомпонентной системы является трехмерной (в координатах $p - V - T$). Для удобства часто по отдельности рассматривают проекции полной диаграммы 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 какому комплексу фаз и каждой фазе в отдельности соответствует свой *геометрический образ* – *плоскость (поле), линия, точка*. Например, фаза на плоской (двумерной) диаграмме состояния одно-

компонентной системы изображается *полем*, представляющим собой совокупность *фигуративных точек*, изображающих состояние равновесной системы. Равновесия двух фаз изображаются *линиями*, разграничивающими эти поля. Равновесие трех фаз изображается *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).

В этих областях число фаз $\Phi = 1$, согласно правилу фаз Гиббса (3.12): $f = k - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$, т. е. в этих областях система бивариантна. Это означает, с одной стороны, что для одноэтанного описания однофазной системы (например, кристалла — фигуративная точка «а») необходимо указать оба характеризующих ее параметра — температуру и давление

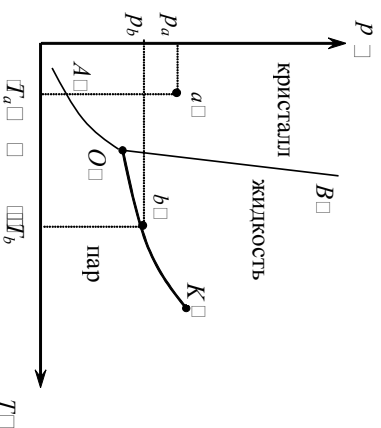


Рис. 3.3. Диаграмма состояния однокомпонентной системы (при отсутствии полиморфных превращений)

(T_a и p_a). С другой стороны, наличие у системы в т. «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 кри-

вая зависимости давления насыщенного пара над жидкостью от температуры, т. е. это *кривая испарения*. Как было показано выше (подраздел 3.3), ввиду того, что $\Delta H_{сбл} > \Delta H_{исп}$, кривая сублимации идет круче, нежели кривая испарения. Кривая OB , разделяющая фазовые области «кристалл» и «жидкость», выражает зависимость температуры кристаллизации (плавления) вещества от внешнего давления и называется *кривой плавления*. На рис. 3.3 приведена типичная диаграмма состояния (диаграмма состояния) вещества, для которого

$$\Delta V_{пл} > 0 \text{ и } \frac{dp}{dT} > 0, \text{ поэтому кривая } OB \text{ имеет положительный (выпаво)}$$

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: температуру или давление (независимый параметр), величину второго (зависимый параметр) 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 — точки O и K . Точка O называется *тройной точкой* и выражает условия, при которых в системе в равновесии находятся одновременно три фазы — твердая, жидкая и газообразная. Так как $\Phi = 3$, то $f = 3 - 3 = 0$, т. е. система в этой точке нонвариантна (бевариантна). Это означает, что в однокомпонентной системе три фазы («кристалл», «жидкость» и «пар») в равновесии будут находиться только при определенных значениях температуры ($T_{тр.т}$) и давления ($p_{тр.т}$). Если мы изменим хотя бы один ($T_{тр.т}$ или $p_{тр.т}$), 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, параметр тройной точки (температура — $T_{тр.т}$ и давление — $p_{тр.т}$) зависит *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 (индате говоря, при измерении температуры).

Точка К 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

P 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 виде нескольких полиморфных модификаций, то вид диаграммы состояния усложняется. Область существования твердой фазы («кристалл») на которых будет соответствовать количеству устойчивых полиморфных модификаций вещества.

3.5. Фазовое равновесие в двухкомпонентных системах. Идеальные и реальные растворы

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* (сплав, 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 равноценны, хотя при описании жидких растворов обычно различают *растворитель* и *растворенное вещество*. При этом растворителем считают обязательно 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 принято рассматривать то вещество, которое содержится в растворе в большем количестве.

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

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

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{или} \quad g_i (\%) = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100\% \quad \text{при этом} \quad (3.36)$$

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

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

$$\phi_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad \text{или} \quad g_i (\%) = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100\% \quad (3.37)$$

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

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

$$\sum \phi_i = 1, \quad \text{или} \quad \sum \phi_i (\%) = 100\%;$$

$$(3.38)$$

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

$$[C_i] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad (3.39)$$

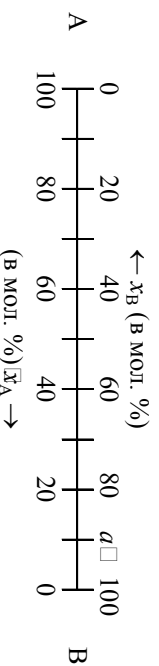
5) молярность m_i – количество молей i -го компонента, приходящееся на 1 кг растворителя:

$$m_i = \frac{n_i}{m_{\text{р-ра}}}, \quad \text{где } m_{\text{р-ра}} \text{ – масса растворителя, кг;} \quad (3.40)$$

$$[m_i] = \text{моль} \cdot (\text{кг растворителя})^{-1}.$$

При рассмотрении диаграмм состояния двухкомпонентных систем для выражения состава фаз чаще всего используются 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 т. А, система однокомпонентна и содержит только вещество А (100 мол. % А и 0 мол. % В); справа, в т. 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 т. а, состоит из 90 мол. % В и 10 мол. % А.



Поскольку 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}):

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

$$E_{A-B} = \frac{1}{2} \cdot (E_{A-A} + E_{B-B}). \quad (3.41)$$

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

$$\Delta S_{\text{см}} = -R \cdot (x_1 \cdot \ln x_1 + x_2 \cdot \ln x_2) \quad (\text{на 1 моль смеси}), \quad (3.42)$$

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).

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

$$E_{A-B} \neq \frac{1}{2} \cdot (E_{A-A} + E_{B-B}), \quad (3.43)$$

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 (3.42); 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:

$$E_{A-B} < \frac{1}{2} \cdot (E_{A-A} + E_{B-B}), \quad (3.44)$$

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

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

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.

Закон Рауля. Закон 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

$$y_A = \frac{P_A}{P}, y_B = \frac{P_B}{P}. \quad (3.46)$$

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 (3.47):

$$P_A = x_A \cdot P_{0,A}, P_B = x_B \cdot P_{0,B}, \quad (3.47)$$

где x_A, x_B – молярные доли компонентов А и В в жидкой фазе (растворе);

– 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 (3.48):

$$(3.48)$$

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.

Пусть, например, $P_{0,A} < P_{0,B}$ (рис. 3.5), т. е. более летучим (легкокипящим) является компонент В – вещество, имеющее более высокое давление насыщенного пара при одинаковой температуре. Из закона Рауля (3.47):

$$P_B = x_B \cdot P_{0,B},$$

$$P_A = x_A \cdot P_{0,A},$$

но, поскольку для двухкомпонентной системы

$$x_A + x_B = 1, x_A = 1 - x_B$$

$$P_{0,A} \cdot x_A = P_{0,A} \cdot (1 - x_B) = P_{0,A} - x_B \cdot P_{0,A}.$$

Согласно закону Дальтона,

$$P = P_A + P_B = P_{0,A} - x_B \cdot P_{0,A} + x_B \cdot P_{0,B},$$

или

$$P = P_{0,A} + x_B \cdot (P_{0,B} - P_{0,A}), \quad (3.49)$$

т. е. общее давление пара над идеальным раствором линейно увеличивается при увеличении содержания в растворе более летучего (легкокипящего) компонента. Сравнивая (3.46) и (3.47), можно показать, что составы жидкости (x_A и x_B) и пара (y_A и y_B) связаны соотношениями (3.50):

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{P_{0,A}}{P}, \quad \frac{y_B}{x_B} = \frac{P_{0,B}}{P}. \quad (3.50)$$

Поскольку в данной системе более летучим является компонент В, то $P_{0,A} < P_{0,B}$; и из (3.50) следует, что

$$y_A < x_A, y_B > x_B, \quad (3.51)$$

т. е. более летучего компонента (В) в паре больше, чем в жидкости, и

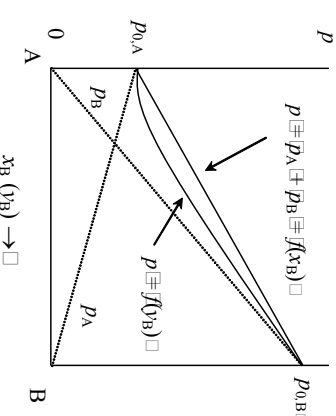


Рис. 3.5. Зависимость $P_A = f(x_B)$, $P_B = f(x_B)$, $P = f(x_B)$ для идеальных растворов при $T = \text{const}$

наоборот. Таким образом, зависимость общего давления пара над раствором от состава пара ($p_B = f(p_V)$) пройдет 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 изменятся при изменении состава раствора. При этом общее давление насыщенного пара над раствором с положительными отклонениями от закона Рауля выше, чем над идеальным раствором ($p > p_{идеал}$), а над раствором с отрицательными отклонениями – меньше, чем над идеальным раствором ($p < p_{идеал}$). 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 этой области зависимости $p_A = f(x_B)$ и $p_B = f(x_B)$ линейны, при этом для растворителя (компонент А) выполняется закон Рауля: $p_A = x_A \cdot p_{0,A}$ (сплошная линия совпадает со штриховой), а для растворенного вещества (компонент В) – закон Генри:

$$p_B = x_B \cdot K_B \quad (3.52)$$

где K_B – константа Генри для вещества В,
 Для растворов с положительными отклонениями от закона Рауля $K_B > p_{0,B}$, с отрицательными – наоборот, $K_B < p_{0,B}$.

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 сложно 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 дан-

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 $T = const$. Для сравнения показаны аналогичные зависимости для идеальных растворов (штриховые линии)

ном случае закон Рауля ($p_B = x_B \cdot p_{0,B}$) выполняется для компонента В (растворитель), а закон Генри – для компонента А (растворенное вещество):

$$p_A = x_A \cdot K_A \quad (3.53)$$

где K_A – константа Генри для вещества А, $K_A > p_{0,A}$ (положительные отклонения от закона Рауля).

Следует отметить, что ширина областей I и III для реальных растворов не превышает, как правило, 1–2 мол. %, поэтому на диаграммах стояния 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 сформулировано следующим образом:

- 1) парциальное давление насыщенного пара растворенного вещества над раствором пропорционально его молярной доле в растворе (при постоянной температуре):

$$p_i = x_i \cdot K_i \quad (3.54)$$

- 2) растворимость газа в жидкости (при постоянной температуре) пропорциональна парциальному давлению газа над раствором:

$$K_i = \frac{p_i}{x_i} \quad (3.54)$$

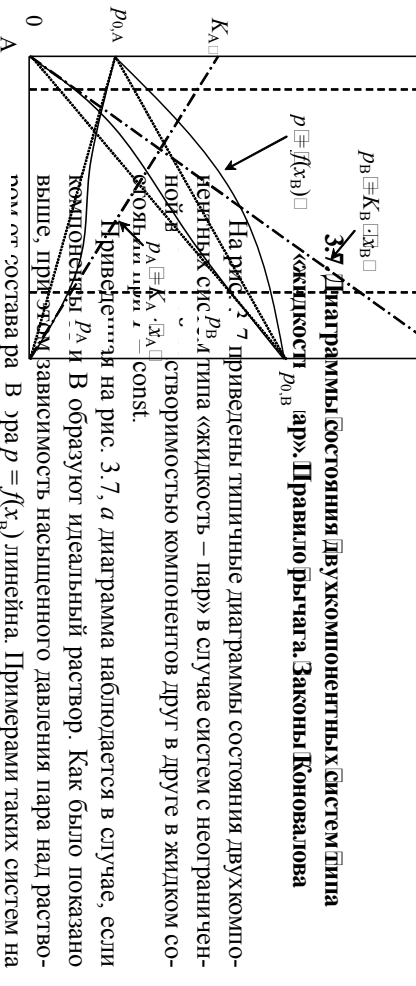


Рис. 3.6. Зависимости $p_A = f(x_B)$, $p_B = f(x_B)$, $p = f(x_B)$. Для реальных растворов (жирные линии) с положительными отклонениями от закона Рауля при $T = const$. Для сравнения показаны аналогичные зависимости для идеальных растворов (штриховые линии)

$C_{11}H_{24}$). 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 (закон 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 $p > p_{идеал}$ (зависимость $p_{идеал} = f(x_B)$ на рис. 3.7б-в показана штриховой линией). Компоненты такого раствора переходят в пар легче, чем компоненты идеального раствора. Примерами систем данного 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 – алетон ($C_6H_5CH_2-CH_2COCH_3$) и др.

Для систем с значительными (небольшими) отрицательными отклонениями от идеальности (закон Рауля) общее давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над идеальным раствором $p < p_{идеал}$ (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 отклоняется 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 (закон Рауля) на зависимости $p = f(x_B)$ появляется экстремум: максимум (рис. 3.7, в) для растворов с сильными положительными отклонениями и минимум (рис. 3.7, д) для растворов с сильными отрицательными отклонениями от идеальности (закон Рауля). Как видно из рис. 3.7, в-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 (закон Рауля) являются системы этанол – четыреххлористый углерод ($C_2H_5OH-CCl_4$), вода – этилацетат ($H_2O-C_2H_5COOC_2H_5$), вода – этанол ($H_2O-C_2H_5OH$), этанол – гептан ($C_2H_5OH-C_7H_{14}$) и др. Сильные отрицательные отклонения от идеальности (закон Рауля) проявляют системы алетон – хлороформ ($CH_3COCH_2-CHCl_2$), азотная кислота – вода (HNO_3-H_2O), серная кислота – вода ($H_2SO_4-H_2O$) и др.

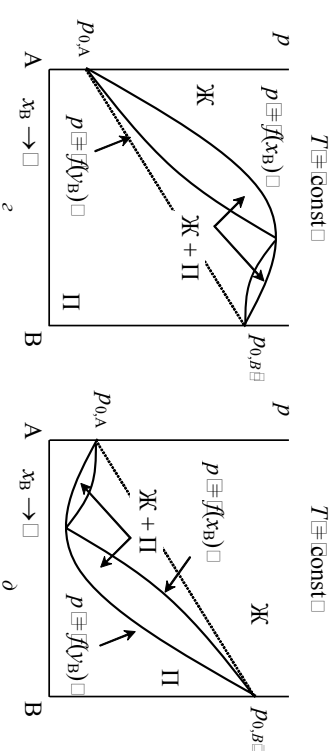
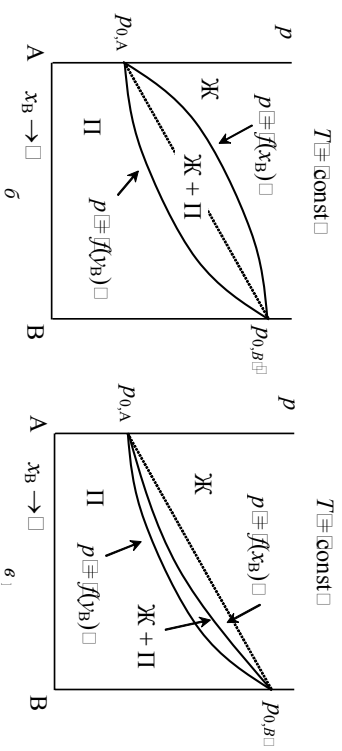
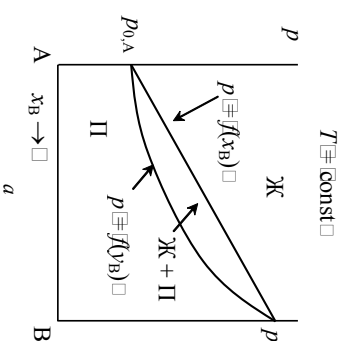


Рис. 3.7. Диаграммы состояния «жидкость – пар» (при $T = const$) двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии с образованием идеальных (а) и реальных растворов (б-д) с незначительными (б, в) и значительными (г, д) положительными (б, в) и отрицательными (г, д) отклонениями от идеальности

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 ($T = \text{const}$), но и изобарические ($p = \text{const}$) диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар». 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 легучим является компонент В, насыщенное давление пара которого выше ($p_{0B} \gg p_{0A}$), а температура кипения ниже ($T_B \ll T_A$), чем у компонента А.

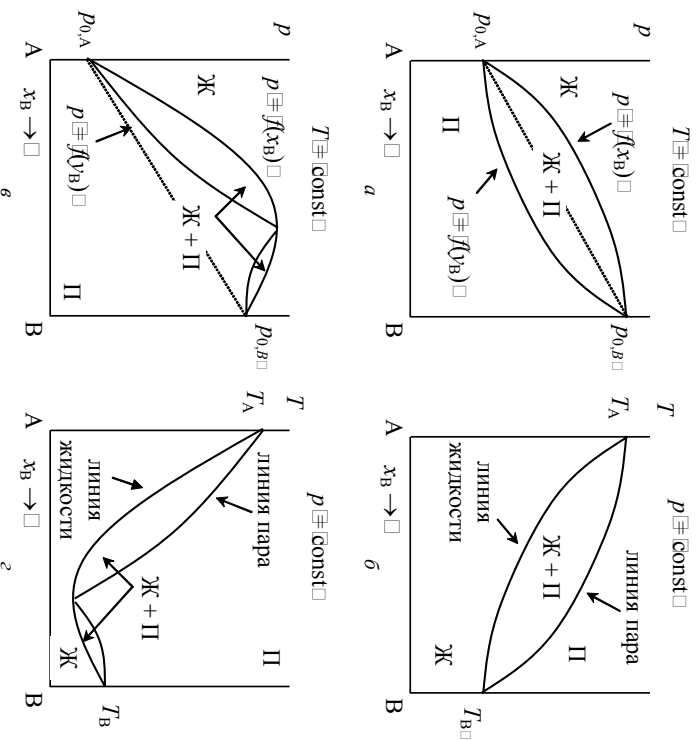


Рис. 3.8. Изотермические (а, в) и изобарические (б, г) диаграммы состояния «жидкость – пар» двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии с незначительными (а, в) и значительными (б, г) положительными отклонениями от идеальности (закона Рауля)

Верхней линии на изотермической ($T = \text{const}$) диаграмме состояния (рис. 3.8, а, в) соответствует нижняя линия на изобарической ($p = \text{const}$) (рис. 3.8, б, г). Такая линия выражает зависимость общего давления насыщенного пара над раствором от состава пара 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 ($T = \text{const}$) диаграмме состояния (рис. 3.8, а, в) соответствует верхняя линия на изобарической ($p = \text{const}$) (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 $T = f(x_B)$ при $p = \text{const}$, и наоборот, максимуму на зависимости $T = f(x_B)$ при $p = \text{const}$ (системы с сильными положительными отклонениями от идеальности) отвечает минимум на зависимости $T = f(x_B)$ при $p = \text{const}$ (рис. 3.8, в, г). Точка экстремума на зависимости $p = f(x_B)$ или $T = f(x_B)$ называется *азеотропной точкой* (*точкой азеотропа*), а отвечающие ей температура и состав (при $p = \text{const}$) – *температурой и составом азеотропа* (*азеотропным составом*) соответственно. Учитывая это, системы с сильными (значительными) отклонениями от идеальности называют также *азеотропными системами* или системами с азеотропной 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 доминирующей системы* (Ж). При понижении давления (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 доминирующей 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 ($p \equiv \text{const}$) диаграмму состояния двухкомпонентной системы типа «жидкость – пар» с незначительными пологими 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 .

Рис. 3.9. Использование правила рычага

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, находящийся в равновесии в системе при данных условиях, и называются *фазовыми точками*. Точка h лежит на линии пара и выражает состав паровой (газовой) фазы, а точка j – на линии жидкости и выражает состав жидкой фазы. Точки h и j характеризуют свойства

(параметры состояния) пара и жидкости (температуру и состав) и называются также *точками пара* и *жидкости* соответственно.

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, находящиеся в равновесии в гетерогенной системе. Действительно, линии жидкости ($T = f(x_B)$) при $p \equiv \text{const}$ и $p = f(x_B)$ при $T = \text{const}$ и пара ($T = f(y_B)$) при $p \equiv \text{const}$ 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 $p \equiv \text{const}$) или давления в системе (при $T = \text{const}$).

Для определения количества (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 фигуративных точек до фигуративной точки системы.

Для гетерогенной системы, обозначенной на диаграмме состояний фигуративной точкой c (рис. 3.9), правило рычага можно записать следующим образом:

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{п}}} = \frac{m_{\text{ж}}^c + m_{\text{п}}^c}{l_{\text{ж}} \cdot c/j}, \quad \text{где } m_{\text{ж}}^c \text{ и } m_{\text{п}}^c \text{ — массы жидкой и паровой фаз соответственно.} \quad (3.55)$$

Это уравнение аналогично «равнению 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 аналогии 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. массу системы в целом m_0):

$$\text{Рис. 3.9. Использование правила рычага} \quad (3.56)$$

Величина массы системы задается условиями опыта, значения плеч рычага находят из диаграммы состояния, после чего путем совместного

жидкости в системе $m_{ж} = 0$. Отсюда следует, что т. е. при температуре T_c жидкость практически полностью перешла в пар. Температуру T_c 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 $x_{г}^0$ от температуры T_c до T_f фигуративная точка системы перемещается по линии $abcdef$, фазовая точка раствора (жидкости) перемещается при этом по линии $abjki$ (изменение состава раствора), а фазовая точка пара – по линии $ghief$ (изменение состава пара). При этом происходят следующие фазовые превращения: раствор (жидкость) \rightarrow (раствор + насыщенный пар) \rightarrow (пар).

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 (3.58):

$$f = k - \Phi + 1. \quad (3.58)$$

Применим выражение (3.58) 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 $f_c = 2 - 1 + 1 = 2$, т. е. рассматриваемая система *дивариантна* (*дивариантна*). Это означает, что для полного описания такой системы необходимо указать два параметра: температуру и содержание любого из компонентов (A или B) в растворе. Это 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 рассмотрение 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 $f_c = 2 - 2 + 1 = 1$, т. е. рассматриваемая система *монвариантна*.

$$x_A \gg x_A^0, x_B^0$$

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 определим 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 изменить 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 ki . Состав раствора при температуре T_c будет выражаться фазовой точкой j , а пара – h .

Аналогичным 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 A и его насыщенный пар). При этом $f = 1 - 2 + 1 = 0$. Система *инвариантна*, 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 легучим компонентом (A: $T_A < T_{г,0,A} > R_{0,B}$ и что повышение температуры приводит к увеличению содержания в паре и растворе менее летучего компонента (B: $T_B > T_{г,0,B} < R_{0,A}$). Кроме того, в гетерогенной области для таких двухкомпонентных систем всегда выполняется неравенство $x_A \neq y_A$ (различие в составах находящихся в равновесии в гетерогенных системах жидкости и пара). 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 ($p \equiv \text{const}$) диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар» с сильными положительными отклонениями от идеальности (рис. 3.11). В этом случае более летучим является компонент В ($T_B < T_A, p_{0B} > p_{0A}$).

Как видно, в области, богатой менее летучим компонентом А (левая часть диаграмм), отмеченные выше закономерности выполняются: $x_B \neq y_B$ и (составы, богатые более летучим компонентом В) $x_B \neq y_B$, соотношение составов находящихся в равновесии в гетерогенной области жидкости и пара обратное: $x_B > y_B$ 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 $p \equiv \text{const}$), как видно из рис. 3.11, составы находящихся в равновесии жидкости и насыщенного пара совпадают.

В общем случае взаимосвязь между составами находящихся в равновесии в гетерогенной системе насыщенным паром и жидкостью (расствором) выражается при помощи *закона 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 ($x_B < y_B$), 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 ($x_A < y_A$), добавление которого к раствору приводит к понижению температуры кипения раствора (при $p \equiv \text{const}$) или увеличению общего давления насыщенного пара над раствором (при $T = \text{const}$).

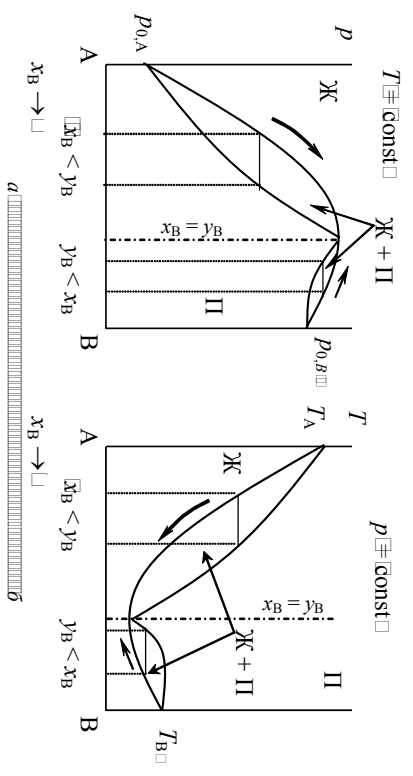


Рис. 3.11. Иллюстрация законов Коновалова на изотермической (а) и изобарической (б) диаграммах состояния «жидкость – пар» двухкомпонентной системы с положительными отклонениями от идеальности (закона Рауля)

$$x_B \gg y_B,$$

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 $p \equiv \text{const}$) составы находящихся в равновесии жидкой и парообразной фаз совпадают.

$$x_B = y_B, \quad x_A = y_A. \quad (3.59)$$

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 ($r = 1$; формула (3.59)), 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 простое 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. 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 образцов, отсутствующих на диаграммах кипения, а также к некоторым изменениям в терминологии. Ниже будут схематически рассмотрены некоторые основные типы изобарных 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 основании которых строят диаграммы плавкости, выражающие зависимость температуры плавления смесей от их состава.

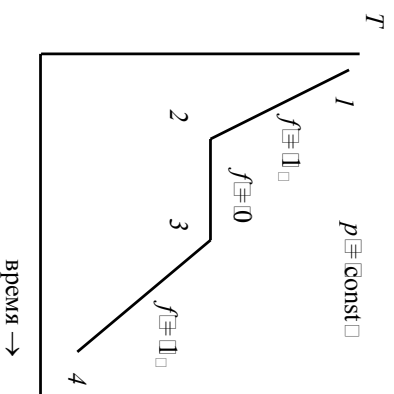


Рис. 3.12. Кривая охлаждения чистого расплавленного вещества

Рассмотрим в качестве примера кривую охлаждения чистого вещества (рис. 3.12). На участке 1–2 происходит охлаждение жидкости, здесь система однокомпонентна и однофазна. Применяя для ее описания правило фаз Гиббса (учитывая, что $p_{\square} = \text{const}$), получим $f_{1-2} = \Phi - 1 + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$, 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: сис-

тема двухфазна (жидкость и кристаллы) и невариантна. $f_{2-3} = 1 - 2 + 1 = 0$. Участок 3–4 соответствует охлаждению твердой (кристаллической фазы). Здесь, как и на участке 1–2, система однофазна (но эта фаза – кристаллы) и моновариантна: $f_{3-4} = 1 - 1 + 1 = 1$.

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 останова охлаждения).

3.8.1. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью в твердом и жидком состоянии. 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. 3.13.

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. 3.13, 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

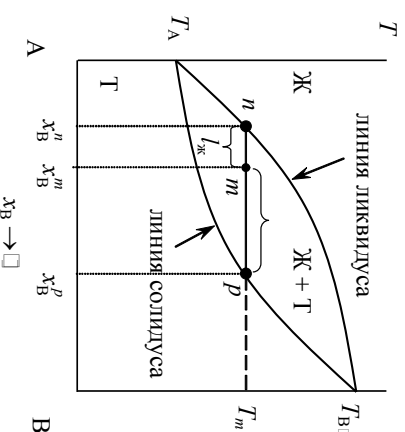


Рис. 3.13. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии при $p = \text{const}$

видно из рис. 3.13, температура начала (и окончания) кристаллизации зависит от состава расплава, причем состав выпадающих кристаллов не совпадает с составом жидкости ($x_B^k \neq x_B^l$ 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).

3.8.2. 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. 3.14 приведена диаграмма состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой.

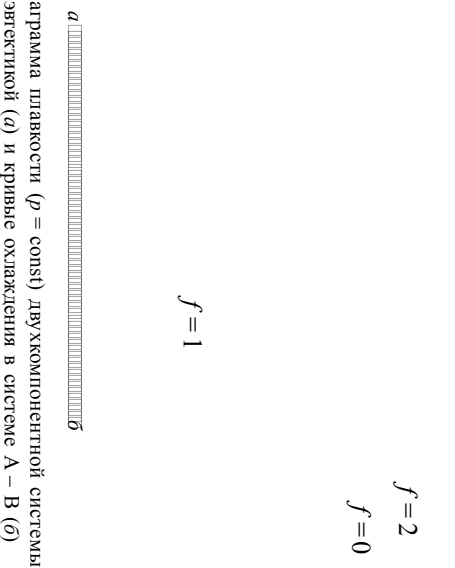


Рис. 3.14. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с простой эвтектикой (a) и кривые охлаждения в системе А–В (b)

Как видно из рис. 3.14, данная диаграмма состоит из четырех фазовых областей, смысл которых пояснен непосредственно на диаграмме, и двух фазовых линий – ликвидуса и солидуса. Сольдус для данной

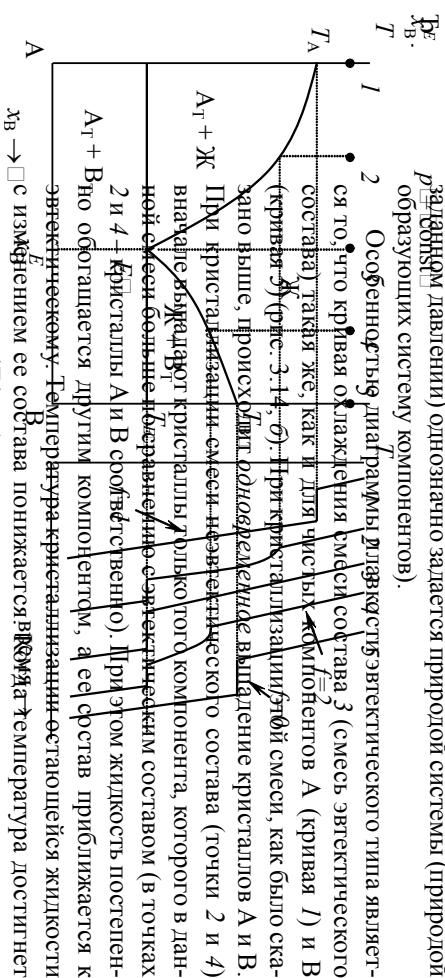


Рис. 3.14. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с простой эвтектикой (a) и кривые охлаждения в системе А–В (b)

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_1 и B_1) и одна жидкая – *эвтектическая расплава* (J_E) состава Эвтектическое равновесие характеризуется следующими признаками: температура эвтектики ниже температур плавления обоих чистых компонентов:

$$T_A > T_B > T_E \quad (3.60)$$

При температуре эвтектики в системе протекает т. н. эвтектическая реакция:

$$J_E \rightarrow A_1 + B_1 \quad (3.61)$$

которая при охлаждении системы идет в прямом, а при нагреве – в обратном направлении. Иначе говоря, при кристаллизации эвтектической смеси компонентов А и В происходит одновременно выпадение кристаллов компонентов А и В (A_1 и B_1). Эвтектическое равновесие является неинвариантным: $f_E = k - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$, т. е. температура его (при заданном давлении) однозначно задается природой системы (природой образующих систему компонентов).

2. Особенность диаграммы для двухкомпонентной системы 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 2) (рис. 3.14, 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 – *преимущественно* 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. Температуры кристаллизации остаются жидкости T_B и T_A соответственно. При дальнейшем охлаждении температура достигнет эвтектической (T_E), образуются эвтектический расплав и в системе начнется протекать эвтектическая реакция (3.61) (при охлаждении она протекает в обратном направлении).

Приведенная на рис. 3.14 диаграмма является предельным случаем для систем эвтектического типа. На практике образующие систему

компоненты, как правило, ограничено растворимы друг в друге в твердом состоянии (хотя ширина области гомогенности может быть очень мала, и в этом случае незаметна на фазовой диаграмме).

Так, например, ограниченно растворимы друг в друге в твердом состоянии висмут и свинец (Bi – Pb). Диаграмма состояния систем такого типа (рис. 3.15) 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 компо-

нентов 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

$$T_A > T_B > T_E \quad (3.62)$$

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 (3.61), при охлаждении системы идет в прямом, а при нагреве – в обратном направлении.

3.8.3. Диаграмма плавления двухкомпонентной системы перитектического типа. Другим видом трехфазного равновесия, наблюдаемого в двухкомпонентных системах, компоненты которых нео-

граниченно растворимы друг в друге в жидком и ограниченно – в твердом состоянии, является так называемое *перитектическое равновесие* (или *перитектика*) (рис. 3.16).

В этом случае, как и при эвтектическом равновесии, в системе сосуществуют две твердые фазы и одна жидкая (расплав), однако в данном случае температура перитектического равновесия является промежуточной между температурами плавления чистых компонентов А и В, а перитектический расплав (J_p) обогащен одним из компонентов (и обеднен другим) по сравнению с жидкими фазами, находящимися с ним в равновесии при температуре T_p (3.64):

$$T_p < T_B < T_A \quad (3.64)$$

перитектики T_p в системе протекает так называемая реакция:



направление при охлаждении, и справа налево – при нагреве. В ходе перитектической реакции при охлаждении расплава происходит образование твердой фазы α'_T за счет расплава J_p и твердой фазы β'_T . При нагревании происходит распад фазы α'_T на перитектический расплав состава J_p и другую фазу β'_T , которая взаимодействует с жидкостью J_p с образованием другой фазы α'_T .

Рис. 3.16. Диаграмма плавления ($p = const$) двухкомпонентной системы с ограниченной взаимной растворимостью друг в друге в твердом состоянии перитектического типа двух твердых фаз.

Рис. 3.16. Диаграмма плавления ($p = const$) двухкомпонентной системы с ограниченной взаимной растворимостью друг в друге в твердом состоянии перитектического типа

Примером двухкомпонентной системы, в которой наблюдается трехфазное перитектическое равновесие, является система, образованная из ртути и кадмия (Hg – Cd).

3.8.4. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием конгруэнтно плавящегося химического соединения.

Рис. 3.17 приведена типичная диаграмма плавкости системы, состоящей из двух компонентов А и В, образующих химическое соединение A_xV_y , не способное образовывать твердые растворы с этими компонентами.

Соединение A_xV_y плавится конгруэнтно, т. е. без разложения в твердом состоянии, и состав расплава совпадает с составом твердого химического соединения A_xV_y . Кривая охлаждения этого химического соединения (A_xV_y) имеет вид, аналогичный кривой охлаждения чистого вещества (рис. 3.12). Диаграмма состоит из семи фазовых областей, смысл которых пояснен непосредственно в подпункте рис. 3.17.

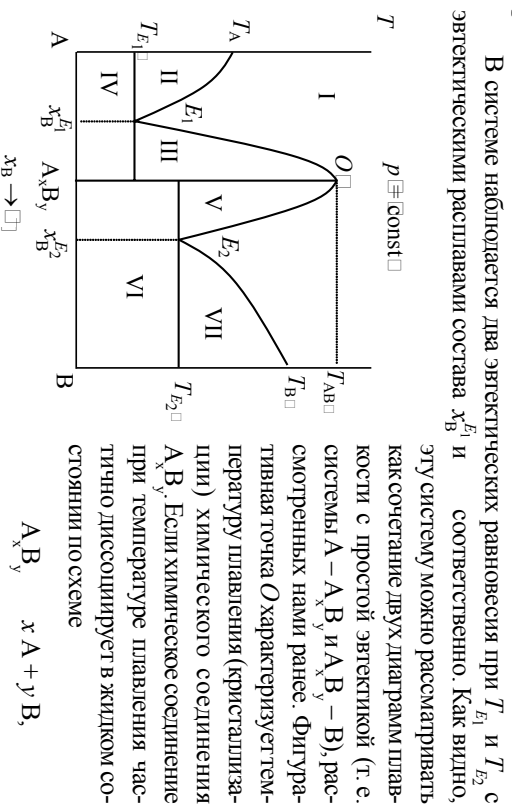


Рис. 3.17. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с образованием в ней химического соединения, плавящегося конгруэнтно (без разложения). Области: I – Ж; II – $A_x + Ж$; III – $Ж + A_xV_y$; IV – $A_x + A_xV_y$; V – $A_xV_y + Ж$; VI – $A_xV_y + B$; VII – $Ж + B$.

вано химическое соединение A_xV_y в расплаве, тем более острым будет максимум).

Само химическое соединение A_xV_y обозначается на диаграмме вертикальной линией. В системе может образовываться не одно, а несколько конгруэнтно (без разложения в твердом состоянии) плавящихся химических соединений, тогда каждому соединению на диаграмме состояния будет соответствовать свой максимум.

3.8.5. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося химического соединения.

Неустойчивые химические соединения плавятся инконгруэнтно, т. е. разлагаются (в твердом состоянии). В этом случае состав расплава не совпадает с составом твердого химического соединения A_xV_y , из которого этот расплав получают нагреванием. На рис. 3.18 приведена диаграмма плавкости системы, в которой компоненты А и В образуют химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно.

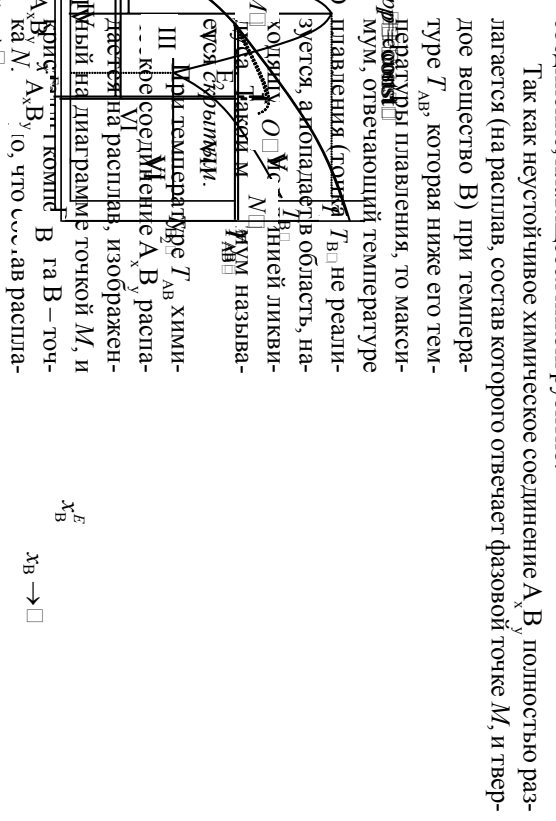
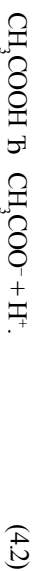


Рис. 3.18. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с образованием в ней химического соединения, плавящегося инконгруэнтно (с разложением). Области: I – Ж; II – $A_x + Ж$; III – $Ж + A_xV_y$; IV – $A_x + A_xV_y$; V – $A_xV_y + B$; VI – $A_xV_y + B$; VII – $Ж + B$.

римо в воде и является сильным электролитом (например, сульфат бариума BaSO_4 в воде), и, наоборот, хорошо растворяется, но при этом практически не диссоциировать (распадаться 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:



Коллечественной характеристикой процесса диссоциации является *константа диссоциации* K_d . Для реакции (4.2) константа диссоциации (K_d) может быть выражена следующим образом:

$$(4.3)$$

где C_{H^+} и $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ – равновесные концентрации ионов H^+ и CH_3COO^- , образовавшихся при диссоциации молекул CH_3COOH , моль $\cdot \text{л}^{-1}$;

– равновесная концентрация непродиссоциировавших молекул CH_3COOH , моль $\cdot \text{л}^{-1}$.

Как видно из уравнения (4.3), K_d , по сути, является концентрационной константой равновесия ($K_c = K_d$) реакции (процесса) диссоциации слабого электролита. Константа диссоциации K_d зависит от природы растворителя и растворенного вещества и температуры и не зависит от концентрации слабого электролита в растворе (при малых концентрациях растворов, при больших концентрациях при описании диссоциации следует применять понятие активности – см. подраздел 4.2).

Получим уравнение, связывающее степень (α) и константу диссоциации (K_d) слабого электролита (на примере CH_3COOH). Из (4.1) с учетом (4.2) следует, что $C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C_0$ (C_0 – исходная концентрация CH_3COOH , моль $\cdot \text{л}^{-1}$), тогда $= (1 - \alpha) \cdot C_0$. Подставляя эти соотношения в уравнение (4.3), получим формулу (4.4):

$$K_d = C_0 \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (4.4)$$

где – разведение раствора (величина, обратная концентрации раствора), л \cdot моль $^{-1}$.

Уравнение (4.4) называют *законом разведения* (или *разведения*) *Ostwald*. Если степень диссоциации слабого электролита в растворе невелика ($\alpha \ll 1$), то, учитывая, что при малых α ($\alpha \ll 1$) знаменатель дроби в (4.4) близок к единице ($(1 - \alpha) \approx 1$), уравнение (4.4) можно записать в упрощенном виде (4.5):

$$K_d \approx C_0 \cdot \alpha^2 \approx \frac{\alpha^2}{V} \quad (4.5)$$

На практике такое упрощение применимо, если $\alpha \leq 0,01$. Выражая из (4.5) степень диссоциации α , получаем

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C_0}} \approx \sqrt{K_d \cdot V} \quad (4.6)$$

Как видно из уравнения (4.6), степень диссоциации слабого электролита (α) тем выше, чем выше разведение раствора (V); по этой причине уравнение (4.4) получило название закона *разведения* Оствальда. Зависимость $\alpha = f(C)$ имеет вид, изображенный на рис. 4.1. Как видно из формулы (4.4) и рис. 4.1, степень диссоциации слабого электролита уменьшается при увеличении концентрации этого электролита в растворе. Из (4.6) можно сказать, что степень диссоциации слабого электролита изменяется в пределах от 0 до 1:

При помощи теории электролитической диссоциации Аррениуса можно качественно объяснить важнейшие свойства растворов электролитов, однако эта теория имеет ряд недостатков:

1) игнорируется взаимодействие между ионами в водных растворах, в которых эти ионы действуют независимо друг от друга; 2) не учитывается взаимное влияние ионов с молекулами растворителя (в водных растворах – гидратация) ионов; 3) не дается объяснения причинам, вызывающим диссоциацию. Эти недостатки были устранены при разработке теории сильных электролитов другими исследователями (Бьеррум, Бренстед, Алексеев, Семенченко, Дебай, Хюккель, Онзагер и др.).

Рис. 4.1. Зависимость степени диссоциации (α) от концентрации раствора (C) тапия (в водных растворах – гидратация) ионов); 3) не дается объяснения причинам, вызывающим диссоциацию. Эти недостатки были устранены при разработке теории сильных электролитов другими исследователями (Бьеррум, Бренстед, Алексеев, Семенченко, Дебай, Хюккель, Онзагер и др.).

4.2. Сильные электролиты. Активность, средние ионные активность и коэффициент активности. Ионная сила раствора

Концентрация заряженных частиц (катионов и анионов) в растворах сильных электролитов довольно велика (по сравнению с растворами слабых электролитов той же концентрации), поэтому при описании их свойств необходимо учитывать электростатическое взаимодействие между ионами (даже в области предельного разведения). Для учета этого взаимодействия при описании растворов сильных электролитов используют понятие *активности*:

$$a = \gamma_c \cdot C, \quad a = \gamma_m \cdot m, \quad (4.7)$$

где a — активность, т. е. та концентрация, которую бы имел раствор, если бы он вел себя как идеальный;

C и m — молярная и моляльная концентрации раствора;

γ_c и γ_m — молярный и моляльный коэффициенты активности.

Коэффициент активности (γ) является характеристикой сил межмолекулярного взаимодействия, он показывает, насколько свойства реального раствора отличаются от свойств идеального раствора.

На практике при описании растворов сильных электролитов используют моляльную концентрацию, при этом активности катионов и анионов рассчитывают по формулам (4.8):

$$(4.8)$$

где γ_+ и γ_- — коэффициенты активности катиона и аниона (моляльные);

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 (4.9):

$$(4.9)$$

Величину средней ионной активности (a_{\pm}) можно рассчитать по уравнению (4.10):

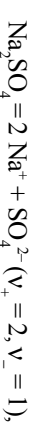
$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot \nu_{\pm} \cdot m, \quad (4.10)$$

где γ_{\pm} — средний ионный коэффициент активности;

ν_{\pm} — средний ионный стехиометрический коэффициент, который можно рассчитать по формуле (4.11):

$$(4.11)$$

Например, для сульфата натрия (Na_2SO_4) и хлорида натрия (NaCl), диссоциирующих в воде по уравнениям



величины среднего ионного стехиометрического коэффициента составят

$$\nu_{\pm, \text{Na}_2\text{SO}_4} = \left(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = \left(2^2 \cdot 1^1 \right)^{\frac{1}{2+1}} = \sqrt[3]{4} \approx 1,59$$

и

$$\nu_{\pm, \text{NaCl}} = \left(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = \left(1^1 \cdot 1^1 \right)^{\frac{1}{1+1}} = \sqrt{1} = 1 \text{ соответственно.}$$

Значение среднего ионного коэффициента активности γ_{\pm} можно определить по справочнику либо рассчитать с помощью *предельного закона Дебая-Гюккеля* (4.12):

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I}, \quad (4.12)$$

где A — коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости (ϵ) растворителя (4.13):

$$A = \frac{1,823 \cdot 10^6}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}}, \quad (4.13)$$

$A = 0,509$ для водных растворов при $T = 298 \text{ K}$;

z_+ и z_- — заряды катиона и аниона;

I — ионная сила раствора, рассчитываемая по формуле (4.14):

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \cdot z_i^2, \quad (4.14)$$

где m_i и z_i — моляльная концентрация и заряд i -го иона, $m_i = \nu_i \cdot m$

Так, ионная сила 0,002-молярного раствора фосфата калия (K_3PO_4)
 $= m = 0,002$ моль/кг H_2O рассчитывается по формуле

$$I_{K_3PO_4} = \frac{1}{2} (m_{K^+} \cdot z_{K^+}^2 + m_{PO_4^{3-}} \cdot z_{PO_4^{3-}}^2),$$

и поскольку $m_{K^+} = 3m_{K_3PO_4}$, $z_{K^+} = 1$, $z_{PO_4^{3-}} = 3$, то

При разбавлении раствора силы межконтонного взаимодействия вследствие увеличения расстояния между ионами уменьшаются и в бесконечно разбавленном растворе, когда ионы находятся на большом расстоянии друг от друга, энергии взаимодействия между ионами приближаются к нулю, и тогда

$$\lim_{m \rightarrow 0} \gamma = 1,$$

В растворах слабых электролитов концентрация ионов невелика и энергия взаимодействия между ионами мала. Вследствие этого при описании свойств растворов слабых электролитов можно использовать понятие не активности, а концентрации. Так, например, расчет водородного показателя растворов слабых кислот (CH_3COOH и др.) проводят по формуле (4.15):

$$(4.15)$$

а константу диссоциации (константу равновесия реакции диссоциации) слабого электролита часто выражают через равновесные концентрации (см. формулу (4.3).

Вместе с тем при строгом описании диссоциации слабых электролитов необходимо учитывать взаимодействие между ионами в растворе и константу равновесия реакции диссоциации выражать через активности ее участников. Так, например, термодинамическая константа равновесия (K_a) реакции (4.1) выражается как:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}}, \quad (4.16)$$

где a_{H^+} , и — 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 $K_c = K_a$ (см. подраздел 4.1).

При необходимости использования в расчетах активностей отдельных ионов (катионов или анионов) принимают, что

$$a_+ \approx a_- \approx a_{\pm}, \quad (4.17)$$

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 (4.17):

$$pH = -lg a_{H^+} = -lg a_{\pm} = -lg(\gamma_{\pm} \cdot \nu_{\pm} \cdot m). \quad (4.18)$$

4.3. Удельная, молярная и эквивалентная электрическая проводимость. Закон Кольрауша

Под *электропроводностью*, или *электрической проводимостью*, понимают способность вещества (или раствора) проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля; электропроводность — величина, обратная электросопротивлению (R):

$$[\sigma] = \text{См (сименс)} \text{ или } \text{Ом}^{-1}. \quad (4.19)$$

Удельная электрическая проводимость ($\mathbf{ж}$) — это проводимость столбика раствора, помещенного между двумя одинаковыми параллельными электродами, расположенными друг от друга на расстоянии l м и имеющими площадь по 1 м^2 . $\mathbf{ж}$ — величина, обратная удельному электрическому сопротивлению (ρ):

$$\mathbf{ж} = 1/\rho, \quad [\mathbf{ж}] = \text{См} \cdot \text{м}^{-1} (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}). \quad (4.20)$$

Электросопротивление (R) связано с удельным электросопротивлением (ρ) соотношением (4.21):

$$(4.21)$$

где l и S — длина и площадь поперечного сечения проводника.

Подставляя (4.19) и (4.21) в (4.22), получим для **Ж**

$$\mathbf{Ж} \quad (4.22)$$

Согласно закону Ома (4.23)

$$U = I \cdot R \quad (4.23)$$

Подставляя R из (4.23) в (4.22), получим (4.24):

$$\mathbf{Ж} \quad (4.24)$$

Из (4.24) следует, что величина удельной электропроводности (**Ж**) численно равна плотности тока (j : $A \cdot m^{-2}$), протекающего через раствор при напряженности электрического поля (E), равной $1 B \cdot m^{-1}$.

Эквивалентная электрическая проводимость (λ_0 или λ) представляет собой электропроводность раствора, помещенного между двумя одинаковыми параллельными электродами, расположенными на расстоянии l м друг от друга; при этом площадь электродов должна быть такой, чтобы в объеме раствора между ними содержался 1 моль экв растворенного вещества:

$$\lambda = \frac{\mathbf{Ж}}{C_N} = \mathbf{Ж} \cdot V \cdot C_M \cdot m^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}, \quad (4.25)$$

где C_N – нормальная концентрация (нормальность) раствора, моль экв $\cdot m^{-3}$; V – разведение, величина, обратная концентрации, $m^3 \cdot \text{моль экв}^{-1}$.

Если выражать концентрацию C_N в моль экв $\cdot l^{-1}$, то, чтобы связать **Ж**, выраженную в $C_M \cdot m^{-1}$, и λ , выраженную в $C_M \cdot m^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}$, уравнение (4.25) записывают в виде (4.26):

$$\mathbf{Ж} \quad C_M \cdot m^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}. \quad (4.26)$$

С увеличением разбавления растворов электролитов эквивалентная электрическая проводимость растет и в области предельно разбавленных растворов стремится к предельному значению λ_0 (λ_∞):

$$\lim_{C \rightarrow 0} \lambda = \lambda_0, \quad \text{или} \quad \lim_{V \rightarrow \infty} \lambda = \lambda_\infty.$$

Предельная эквивалентная электрическая проводимость (λ_0) – это электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора, характерную

шести отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами. Величина предельной эквивалентной электропроводности раствора электролита представляет собой сумму независимых величин предельных эквивалентных электрических проводимостей катиона и аниона

$$(4.27)$$

Уравнение (4.27) справедливо для любых (сильных и слабых) электролитов и называется *законом Колрауша*, 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 l м друг от друга; при этом площадь электродов должна быть такой, чтобы в объеме раствора между ними содержался 1 моль растворенного вещества:

$$\mathbf{Ж} \quad C_M \cdot m^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (4.28)$$

Эквивалентная и молярная электрические проводимости связаны между собой простым соотношением (4.29):

$$\mu = \lambda \cdot n, \quad (4.29)$$

$$\frac{\mu \cdot C_M \cdot m^2 \cdot \text{моль}^{-1}}{C_M \cdot m^2 \cdot \text{моль}^{-1}} = \frac{\lambda \cdot C_M \cdot m^2 \cdot \text{моль}^{-1}}{C_M \cdot m^2 \cdot \text{моль}^{-1}}$$

где n – количество эквивалентов в одном моле вещества.

Очевидно, что для одноосновных электролитов ($NaCl$, $CuSO_4$ и др.) $n = 1$ и (численно).

Удельная (**Ж**), эквивалентная (λ) и молярная (μ) электропроводности сильных 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 **Ж** и λ .

1. Концентрация раствора электролита. Как видно из рис. 4.2, a , 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 (4.30):

$$f_i = \lambda_i / \lambda_{0,i} \quad (4.30)$$

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 ($\lambda_{0,i}$).

Слабые электролиты в растворе диссоциируют на ионы лишь частично, причем степень их диссоциации резко уменьшается с ростом концентрации электролита (рис. 4.1, уравнение (4.6)), поэтому количество ионов в растворах слабых электролитов любой концентрации невелико 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:

$$\alpha = \lambda / \lambda_0 \quad (4.31)$$

Комбинируя уравнения (4.30) и (4.31), можно получить соотношение, связывающее λ и λ_0 для любых электролитов (4.32):

$$(4.32)$$

которая для сильных электролитов ($\alpha=1$) превращается в формулу (4.30), а для слабых ($f=1$) – в формулу (4.31).

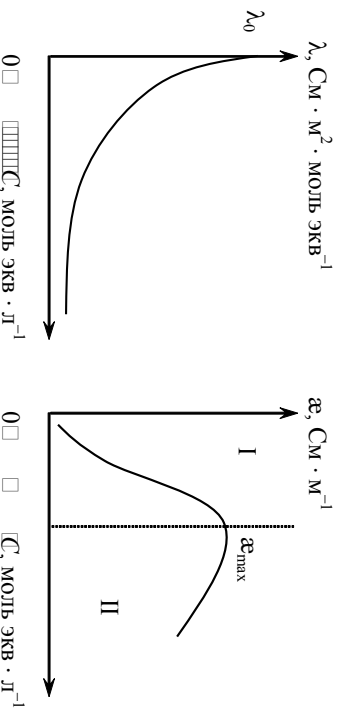


Рис. 4.2. Зависимость эквивалентной (а) и удельной (б) электрической проводимости раствора электролита от концентрации этого раствора

Как видно из рис. 4.2, 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 (4.32) в (4.25) и получим (4.33):

$$\alpha = \lambda / \lambda_0 \quad (4.33)$$

Учитывая (4.33), увеличение α с ростом концентрации электролита в I области 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.* Видно того, что степень диссоциации (α) слабых электролитов зависит от концентрации сильнее, чем коэффициент электропроводности (f) сильных электролитов, зависимость $\lambda = f(C)$ для сильных электролитов (рис. 4.3, б) более пологая, чем для слабых электролитов (рис. 4.3, а).

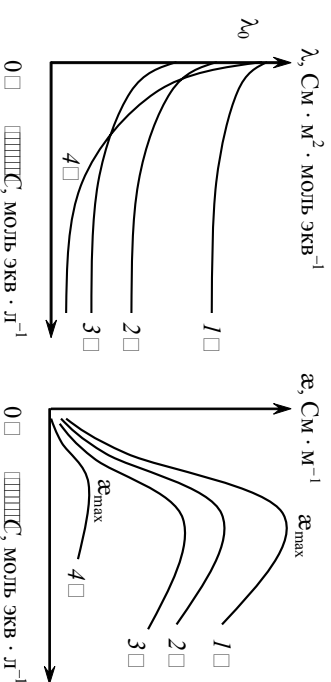


Рис. 4.3. Концентрационные зависимости эквивалентной (а) и удельной (б) электрической проводимости растворов электролитов: 1 – сильные кислоты; 2 – сильные основания (щелочи); 3 – соли; 4 – слабые кислоты

В водных растворах эквивалентная электрическая проводимость ионов H^+ (H_3O^+) и OH^- имеет аномально высокое значение:

где — 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):

что проиллюстрировано на рис. 4.3, а (кривые 1–3).

Поскольку удельная (λ) и эквивалентная электрические проводимости (λ_0) растворов электролитов связаны соотношением (4.33), очевидно, что удельные электропроводности различных групп сильных электролитов (кислоты, основания, соли) соотносятся так же, как и их эквивалентные электрические проводимости (при равных C):

$$\lambda_{\text{кислота}} > \lambda_{\text{основание}} > \lambda_{\text{соль}}$$

что и продемонстрировано на рис. 4.3, б (кривые 1–3).

Ввиду того, что концентрация ионов в растворах слабых электролитов значительно ниже, чем в растворах сильных электролитов, величина λ для слабых электролитов намного меньше, чем для сильных (рис. 4.3, б). Как видно из рис. 4.3, б, экстремальный характер зависимости $\lambda = f(C)$ для слабых электролитов выражен слабее, чем для сильных, и максимум удельной электропроводности для них наблюдается при меньших концентрациях электролита в растворе.

3. *Природа зависимости*. Согласно эмпирическому правилу Вальдена $\lambda_0 \cdot \eta = \text{const}$, для любого иона или электролита

$$\lambda_0 \cdot \eta = \text{const}, \quad (4.34)$$

где η — вязкость чистого растворителя.

Таким образом, эквивалентная, а следовательно, и удельная электрическая проводимость раствора электролита обратно пропорциональна вязкости растворителя η , т. е. уменьшается с ростом η .

Предельная эквивалентная электрическая проводимость раствора электролита (λ_0), вязкость растворителя (η) и его диэлектрическая проницаемость (ϵ) связаны соотношением (4.35):

$$\lambda_0 \cdot \eta = A \cdot e^{-B/\epsilon}, \quad (4.35)$$

где A и B — эмпирические константы.

Согласно (4.35), эквивалентная (и удельная) электрическая проводимость раствора увеличивается при увеличении диэлектрической проницаемости (полярности) растворителя. Уравнение (4.35) 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 (4.36):

$$\eta_T = \eta_0 \cdot e^{-b/T}, \quad (4.36)$$

где η_T — вязкость растворителя при температуре T ,

η_0 — 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 (4.37):

$$\lambda_{\text{электролит}} \approx \lambda_0 \lambda_{\text{электролит}} \approx \lambda_0 \lambda_{\text{соль}}, \quad \lambda_{0,T} = A \cdot e^{-E_\lambda/R \cdot T}, \quad (4.37)$$

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 (4.38):

$$\lambda_{0,T} = \lambda_{0,298} \cdot (1 + \alpha \cdot (T - 298) + \beta \cdot (T - 298)^2). \quad (4.38)$$

При температурах, близких к комнатной (298 К), коэффициентом β в уравнении (4.38) можно пренебречь и рассчитывать величину $\lambda_{0,T}$ по формуле (4.39):

$$\lambda_{0,T} = \lambda_{0,298} \cdot (1 + \alpha \cdot (T - 298)), \quad (4.39)$$

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 ($\mathbf{ж}$) растворов электролитов, как и эквивалентная электропроводность, увеличивается с ростом температуры, причем при температурах, близких к комнатной, эта зависимость также близка к линейной:

$$\mathbf{ж}_r = \mathbf{ж}_{298} \cdot (1 + \alpha \cdot (T - 298)). \quad (4.40)$$

Для сильных электролитов в области малых концентраций зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации может быть линеаризована в координатах $\lambda = f(\sqrt{C})$ (рис. 4.4). Величину λ_0 сильных электролитов определяют, используя эмпирическое уравнение Колляруша(4.41):

$$\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{C}. \quad (4.41)$$

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. 4.4) определяется как $B = -\text{tg}\alpha = \text{tg}\beta$.

Поскольку величина эквивалентной электрической проводимости растворов слабых электролитов зависит от концентрации сильнее, чем для сильных электролитов (см. рис. 4.3, а), концентриционную зависимость λ для них в координатах $\lambda = f(\sqrt{C})$ линеаризовать не удается, т. е. для слабых электролитов эмпирическое уравнение Колляруша неприменимо.

-0,5

$C \cdot \lambda$

Рис. 4.4. Определение предельной эквивалентной электропроводности (λ_0) сильного электролита при помощи эмпирического уравнения Колляруша

Рис. 4.5. Определение предельной эквивалентной электропроводности (λ_0) раствора слабого электролита и его константы диссоциации (K_d)

Определить предельную эквивалентную электрическую проводимость слабых электролитов по экспериментальным данным можно, используя закон разведения Оствальда. Подставив α из (4.3) в (4.4), выразим этот закон через λ и λ_0 :

$$K_d = C \cdot \frac{(\lambda/\lambda_0)^2}{1 - \lambda/\lambda_0} = C \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda_0 \cdot (\lambda_0 - \lambda)}. \quad (4.42)$$

Преобразуем уравнение (4.42) к т. н. линейному виду (4.43):

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_d \cdot \lambda_0^2} \cdot C \cdot \lambda. \quad (4.43)$$

Из (4.43) видно, что, построив зависимость в координатах $1/\lambda = f(C \cdot \lambda)$, величину λ_0 можно найти, как обратную длине отрезка (с учетом масштаба), отсекаемого прямой линией на оси ординат. Из этого же графика (рис. 4.5), зная λ_0 , можно определить и величину константы диссоциации слабого электролита (K_d):

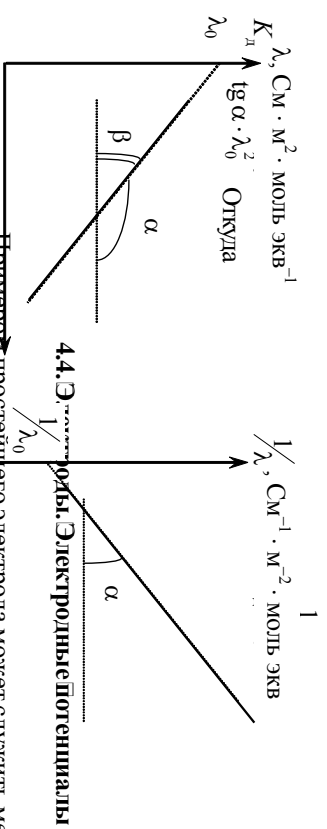


Рис. 4.4. Определение предельной эквивалентной электропроводности (λ_0) сильного электролита при помощи эмпирического уравнения Колляруша и его константы диссоциации (K_d)

Рис. 4.5. Определение предельной эквивалентной электропроводности (λ_0) раствора слабого электролита и его константы диссоциации (K_d)

При этом вертикальная (или наклонная) черта (|) обозначает границу раздела фаз, слева от нее указываются вещества или ионы, находящиеся в растворе, справа – вещества, находящиеся в веществе.

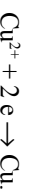
(чаще в твердой или газообразной, иногда в жидкой фазе). Запятой друг от друга отделяются ионы, находящиеся в одном растворе, или две конденсированные фазы, или газообразная и конденсированная фаза. В скобки заключаются металл (неметалл), который не участвует в электродной реакции, но выступает в роли переносчика электронов (например, Pt).

При подключении электрода в систему, в которой протекает электрический ток, происходит направленный перенос ионов из твердой фазы в раствор, либо, наоборот, из раствора в твердую фазу. Если при изменении направления тока во внешней цепи на электроде протекает та же реакция, но в противоположном направлении, то такой электрод называется *обратимым*.

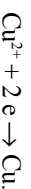
Примером обратимого электрода является упомянутый выше медный электрод: $\text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$. Примером необратимого электрода может являться цинковая пластинка, опущенная в раствор сульфата меди: $\text{CuSO}_4 \mid \text{Zn}$. Если такой электрод входит в состав гальванического элемента в качестве отрицательного электрода (анода), то на его поверхности протекает *процесс окисления* цинка:



При изменении направления тока в элементе на электроде начнет протекать *процесс восстановления*, но не ионов Zn^{2+} , а ионов Cu^{2+} :



Каждый электрод характеризуют, записывая уравнение протекающей на нем электродной (или потенциалопределяющей) реакции, а также указывая величину его электродного потенциала. Электродная реакция на отделимо взятом электроде записывается как реакция восстановления, например:



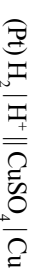
Электродным потенциалом называется разность потенциалов между точками внутри различных образующих электрод фаз (например, металла и раствора), возникающая в результате перехода заряженных частиц из одной фазы в другую. Электродный потенциал обозначают в соответствии с электродной реакцией, например, потенциал указанного выше медного электрода записывается как $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ$, где над чертой запи-

сывают все, относящееся к окисленной форме, а под чертой – к восстановленной.

Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно, поэтому на практике определяют относительную величину электродных потенциалов ($E_{\text{ион}}^\circ$), т. е. электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента, составленного из данного электрода и *электроды 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 ($a_{\text{H}^+} = a_{\pm} = 1$). Через раствор пропускается газообразный водород под давлением $P_{\text{H}_2} = 1$ атм. Принято, что при любых температурах потенциал этого электрода ($\text{H}^+ \mid \text{H}_2$ (Pt)) равен нулю: $= 0 \text{ В}$.

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ$$

Стандартные электродные потенциалы $E_{\text{ион}}^\circ$ всех электродов получают 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 потенциала медного электрода собирают следующий ГЭ:

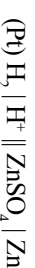


$$E_{\text{ГЭ}}^\circ = E_{\text{ип}}^\circ - E_{\text{лев}}^\circ = E_{+}^\circ - E_{-}^\circ$$

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.

$$E_{\text{ГЭ}}^\circ = - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ > 0.$$

При работе гальванического элемента



электроны во внешней цепи переходят от цинкового электрода к стандартному водородному электроду. ЭДС такого гальванического элемента отрицательна, а потенциал цинкового электрода приписывают отрицательный знак:

$$E_{\text{ГЭС}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} < 0.$$

Значения стандартных электродных потенциалов ($E_{\text{эл}}^{\circ}$) приведены в справочных таблицах. В этих таблицах электрод с более высоким электродным потенциалом имеет большую тенденцию к восстановлению, а с менее высоким – к окислению. Это означает, что по отношению к другому электроду 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 (электродной или потенциалопределяющей реакции), температуры и активностей (концентраций, парциальных давлений) веществ, участвующих в электродной реакции. Значение $E_{\text{эл}}$ можно рассчитать по уравнению Нернста (4.44):

$$(4.44)$$

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 1), В;
 R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/К (как и в уравнении [2.25] и др.);
 T – абсолютная температура, К;

z – количество моль экв электронов, поступающее во внешнюю цепь (или из внешней цепи) в ходе одного пробеге электродной реакции;

F – число (постоянная) Фарадея (заряд, переносимый 1 моль экв заряженных частиц), 96 485 Кл · моль⁻¹;

$\prod_{j=1}^n a_j^{\nu_j}$ (восст. формы) – произведение актив-

ностей веществ, образующихся на электроде в процессе окисления, в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам (ν_j и ν_j') в уравнении электродной реакции.

При $T = 298$ К уравнение (4.44) можно записать в виде (4.45):

$$E_{\text{эл}} = E_{\text{эл}}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{\prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i} \text{ (окисл. формы)}}{\prod_{j=1}^m a_j^{\nu_j'} \text{ (восст. формы)}} \quad (4.45)$$

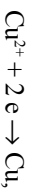
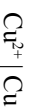
Учитывая, что при этой температуре $(298 \text{ К}) \cdot (2,303 \cdot R \cdot T) / F = 0,059$.

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 (4.17), 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 невысоких 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 ($a = \frac{p}{p^{\circ}}$, где $p^{\circ} = 1$ атм). Активности индивидуальных твердых или жид-

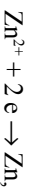
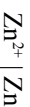
4.5. Классификация электродов

Как было упомянуто выше, если при изменении направления электрического тока во внешней цепи гальванического элемента протекает одна и та же электродная реакция, но в различных направлениях, то такой электрод называется обратимым. В зависимости от природы электродной реакции (реакции, протекающей на электроде и определяющей величину электродного потенциала) 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.

4.5.1. Электроды Прода – это электроды, обратимые относительно катиона (или аниона). Электродами, обратимыми относительно катиона, являются металлургические пластины, опущенные в раствор соли того же металла, например медный и цинковый электроды I рода.



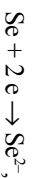
так как $a_{\text{Cu}} = 1$ (конденсированная фаза постоянного состава);



$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}},$$

так как $a_{\text{Zn}} = 1$ (конденсированная фаза постоянного состава).

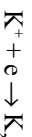
Примером электрода I рода, обратимого относительно аниона, является селеновый электрод:



$$E_{\text{Se}^{2-}/\text{Se}} = E_{\text{Se}^{2-}/\text{Se}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Se}}}{a_{\text{Se}^{2-}}} = E_{\text{Se}^{2-}/\text{Se}}^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Se}^{2-}},$$

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:

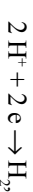


$$E_{\text{K}^+/\text{K}} = E_{\text{K}^+/\text{K}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{K}(\text{Hg})}},$$

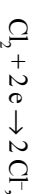
при этом обозначение электродного потенциала остается таким же, как для электрода I рода на основе соответствующего чистого металла (в соответствии с электродной реакцией), а уравнение Нернста не упрощается, как это было показано выше для электрода I рода, поскольку амальгама является фазой переменного состава, активность калия в которой зависит от состава амальгамы и не равна единице: $a_{\text{K}(\text{Hg})} \neq 1$.

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:

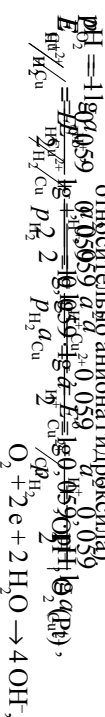


поскольку $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$;



$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2},$$

а также газовый кислородный электрод в щелочной среде (обратимый относительно аниона гидроксид-иона):



$$E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^4} = E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4},$$

поскольку 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 pH растворов. Так как $\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$, а при $T = 298 \text{ К}$ $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, получаем (при $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, атм):

$$E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^0 - 0,059 \cdot \lg a_{\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^0 + 0,059 \cdot \text{pOH}.$$

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



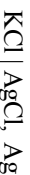
то уравнение Нернста будет иметь вид

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{\sqrt{p_{\text{Cl}_2}}}{a_{\text{Cl}^-}},$$

что совпадает с приведенным выше выражением для $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$.

4.5.2. 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 (на самом деле она складывается из активности анионов Cl^- , образующихся при диссоциации KCl , и очень небольшой 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

поскольку $a_{\text{Ag}} = a_{\text{AgCl}} = 1$ (конденсированные (твердые) фазы постоянно по составу).

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 активность катионов Ag^+ анионов Cl^- в насыщенном растворе хлорида серебра связаны выражением $\text{PR}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$, уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода II рода можно записать в виде

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 - 0,059 \cdot \lg \text{PR}_{\text{AgCl}} + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+},$$

рассматривая этот электрод как обратимый относительно катиона (Ag^+). Учитывая, что на рассматриваемом электроде происходит процесс восстановления катионов серебра ($\text{Ag}^+ + e > \text{Ag}$), формально его можно описать как серебряный электрод I рода. В этом случае уравнение Нернста для данного электрода имеет вид

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{AgCl}}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+} + 0,059 \cdot \lg \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}}},$$

Поскольку левые части последних двух уравнений равны, равны и правые части:

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 - 0,059 \cdot \lg \text{PR}_{\text{AgCl}} + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+} + 0,059 \cdot \lg \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}}},$$

откуда получаем выражение

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \lg \text{PR}_{\text{AgCl}},$$

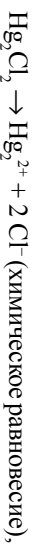
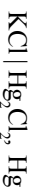
которое в общем случае можно записать в виде

$$E_{\text{II}}^0 = E_{\text{I}}^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \lg \text{PR},$$

где E_{II}^0 и E_{I}^0 – стандартные электродные потенциалы электрода II рода и соответствующего ему электрода I рода;

PR – произведение растворимости труднорастворимого соединения, входящего в состав электрода II рода.

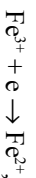
Широко используется на практике (в качестве электрода сравнения) каломельный (Hg_2Cl_2 – каломель) электрод II рода:



□

поскольку $a_{\text{Hg}} = a_{\text{Hg}^{2\text{Cl}_2}} = 1$ (конденсированные фазы постоянного состава).

4.5.3. 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:

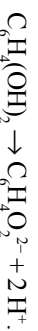


$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Особый интерес в связи с широким использованием на практике вызывает окислительно-восстановительный хингидронный электрод. Он представляет собой платиновую пластинку, опущенную в насыщенный раствор хингидрона. Хингидрон – сложное органическое вещество ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), распадающееся в растворе на эквимоллярные (равные) количества хинона ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) и гидрохинона ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$):



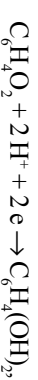
Гидрохинон, являясь слабой двухосновной кислотой, диссоциирует, образуя при этом анион, одинаковый по составу с хиноном:



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 $\text{H}^+ \mid \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (Pt))



$$\square \frac{E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}}{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}}.$$

Хингидрон представляет собой эквимоллярную смесь хинона и гидрохинона, поэтому в их насыщенном растворе (а эти соединения мало-растворимы в воде) $a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}$, что позволяет упростить уравнение Нернста для данного электрода:

$$E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$$

или, учитывая соотношение (4.18):

$$E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^0 - 0,059 \cdot \text{pH}.$$

Хингидронный электрод широко используется для определения рН кислых растворов, однако для определения рН щелочных сред H^+ не применяется, поскольку в данном случае в равновесии электродной реакции сильнее смещается влево, активности хинона и гидрохинона уже не равны. Для определения рН раствора в этом случае необходимо дополнительное определение активности хинона и гидрохинона, что представляет собой довольно сложную проблему.

4.6. Гальванические элементы.

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 электроде (аноде) протекает процесс окисления ($Zn = Zn^{2+} + 2e$; выделение электронов (уходящих во внешнюю цепь)), а на правом (катоде) – процесс восстановления ($Zn^{2+} + 2e = Zn$; присоединение электронов (приходящих на электрод из внешней цепи)). Правый электрод записывается в соответствии с правилами записи электродов, т. е. слева от вертикальной черты, означющей границу раздела фаз, записывают электродлит (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 ограниченном слое между растворами происходит пространственное разделение зарядов.

Возникающая в связи с этим в ограниченном слое между растворами дополнительная разность потенциалов называется *диффузионным потенциалом*. Электродвижущая сила гальванического элемента ($E_{ГЭ}$) рассчитывается по формуле (4.46):

$$E_{ГЭ} = E_{мп} - E_{лев} = E_{+} - E_{-} \quad (4.46)$$

где $E_{мп}$ ($\mp E_{+}$ и $E_{лев} = E_{-}$ – 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 ($E_{ГЭ} = 0$).

4.7. Классификация гальванических элементов

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 (см. подраздел 4.6). Наличие диффузионного потенциала ($E_{д}$) в ГЭ изменяет величину его ЭДС, которая в данном случае рассчитывается по уравнению (4.47):

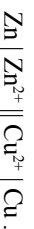
$$E_{ГЭ} = E_{мп} - E_{лев} + E_{д} = E_{+} - E_{-} + E_{д} \quad (4.47)$$

Диффузионный потенциал может быть положительным ($E_{д} > 0$) и отрицательным ($E_{д} < 0$), т. е. он может увеличиваться или уменьшаться ЭДС гальванического элемента. Использование солевого мостика (насыщенный (или одномолярный) раствор КСI в геле агар-агара; в простейшем случае – фильтровальная бумажка, пропитанная насыщенным раствором КСI) позволяет свести к минимуму диффузионный потенциал гальванических элементов с переносом. На практике ЭДС гальванических элементов с переносом часто рассчитывают по формуле (4.46), считая,

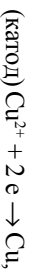
что вследствие использования солевого мостика диффузионный потенциал в них практически устранен.

В состав гальванических элементов *без переноса* (ГЭ ВП) входит только один раствор (общий для катода и анода), таким образом, в таких ГЭ отсутствует контакт двух растворов, и, как следствие, отсутствует диффузионный потенциал. Значение ЭДС таких элементов рассчитывается по уравнению (4.46) точно.

4.7.1. Химический гальванический элемент без 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 потенциал медного электрода ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,337 \text{ В}$) больше, чем цинкового ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ В}$), 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 (4.46):

$$E_{\text{ГЭ}} = E_+ - E_-.$$

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.

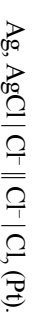
$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}},$$

или

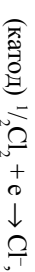
$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{ГЭ}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}},$$

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 участвующих электродных процессов в котором равны единице; в данном случае $a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$.

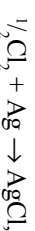
Другим примером ХГЭ СП может служить гальванический элемент, составленный из хлорсеребряного электрода II рода и газового хлорного электрода. Поскольку потенциал газового хлорного электрода ($E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} = 1,36 \text{ В}$) больше, чем хлорсеребряного ($E_{\text{AgCl}/\text{AgCl}^-}^{\circ} = 0,222 \text{ В}$), 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

$$E_{\text{ГЭ}} = E_+ - E_- = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E_{\text{AgCl}/\text{AgCl}^-},$$

$$E_{\Gamma_3} = E^{\circ}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + 0,059 \cdot \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-, \text{пр}}} - E^{\circ}_{\text{AgCl}/\text{Ag, Cl}^-} + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-, \text{лев}}$$

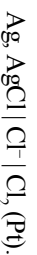
где $a_{\text{Cl}^-, \text{пр}}$ и $a_{\text{Cl}^-, \text{лев}}$ – активности ионов Cl^- на правом (газовом хлорном) и левом (хлорсеребряном II рода) электродах.

$$E_{\Gamma_3} = E^{\circ}_{\Gamma_3} + 0,059 \cdot \lg \frac{a_{\text{Cl}^-, \text{лев}} \cdot P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-, \text{пр}}},$$

где $E^{\circ}_{\Gamma_3} = E^{\circ}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E^{\circ}_{\text{AgCl}/\text{Ag, Cl}^-}$ – стандартная ЭДС Г₃.

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}).

4.7.2. 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 ВП 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 в данном случае $a_{\text{Cl}^-, \text{пр}} = a_{\text{Cl}^-, \text{лев}} = a_{\text{Cl}^-}$ (общий раствор):

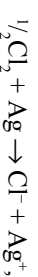
$$E_{\Gamma_3} = E^{\circ}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E^{\circ}_{\text{AgCl}/\text{Ag, Cl}^-} + 0,059 \cdot \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-}} = E^{\circ}_{\Gamma_3} + \frac{0,059}{2} \lg P_{\text{Cl}_2},$$

т. е. электродвижущая сила данного Г₃ зависит только от давления молекулярного хлора на правом электроде (P_{Cl_2}) и не зависит от активности ионов Cl^- (a_{Cl^-}) в растворе.

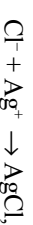
К преимуществам ХГЭ ВП можно отнести тот факт, что в них отсутствует диффузионный потенциал и ЭДС таких элементов определяется только электродными потенциалами входящих в их состав электродов.

Стоит однако отметить, что количество ХГЭ ВП 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 можно собрать 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 ($\text{KCl} | \text{Cl}_2 (\text{P})$) и серебряного электрода I рода ($\text{AgNO}_3 | \text{Ag}$) можно создать ХГЭ СП, в котором будет протекать суммарная реакция:

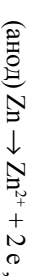
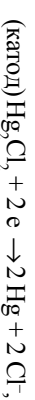


и нельзя создать ХГЭ ВП, поскольку в последнем случае в общем растворе ($\text{KCl} + \text{AgNO}_3$) вместо приведенной выше будет протекать необратимая реакция:



приводящая к выпадению осадка AgCl .

Типичным примером ХГЭ ВП с одним электролитом, активность катионов которого определяет электродный потенциал одного электрода, а активность анионов – электродный потенциал второго электрода, является Г₃, составленный из цинкового электрода I рода и каломельного электрода II рода:



$$E_{\Gamma_3} = E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg, Cl}^-} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-} - (E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg a_{\text{Zn}^{2+}}),$$

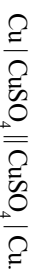
откуда, с учетом того, что $E^{\circ}_{\Gamma_3} = E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg, Cl}^-} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$,

$$E_{\Gamma_3} = E^{\circ}_{\Gamma_3} - \frac{0,059}{2} \cdot \lg(a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2) = E^{\circ}_{\Gamma_3} - \frac{3 \cdot 0,059}{2} \cdot \lg(a_{\pm, \text{ZnCl}_2}),$$

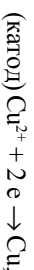
поскольку $a_{\pm, \text{ZnCl}_2} = (a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2)^{1/3}$.

4.7.3. Концентрационный Гальванический элемент с переносом.

Простейшим примером концентрационного гальванического элемента с переносом (КГЭ СП) является элемент, составленный из двух медных электродов I рода, которые отлиты из активного металла меди в растворах ($a_{\text{Cu}^{2+}, \text{пр}} = a_{\text{Cu}^{2+}, \text{лев}}$):



На катоде и аноде этого гальванического протекает одна и та же реакция, но в различных направлениях:



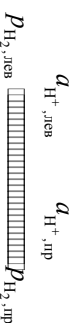
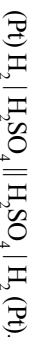
поэтому суммарная химическая реакция отсутствует. В ходе работы данного ГЭ равные количества Cu переходят в раствор на левом электроде и выделяются из раствора на правом, при этом концентрация Cu^{2+} на левом электроде возрастает, а на правом – уменьшается. Таким образом, суммарный процесс заключается в переносе электролита из более концентрированного раствора – в менее концентрированный.

Уравнение Нернста для рассматриваемого ГЭ имеет вид

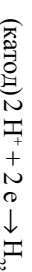
$$E_{\text{ГЭ}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}, \text{пр}}}{a_{\text{Cu}^{2+}, \text{лев}}},$$

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 отпечатываться как активностями ионов в растворах, так и давлениями газов на электродах. Рассмотрим составленный из двух газовых водородных электродов КГЭ СП:



На катоде этого ГЭ протекает восстановление, а на аноде – окисление водорода:



а уравнение Нернста для расчета ЭДС данного ГЭ имеет вид

$$E_{\text{ГЭ}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+, \text{пр}}^2 \cdot P_{\text{H}_2, \text{лев}}}{a_{\text{H}^+, \text{лев}}^2 \cdot P_{\text{H}_2, \text{пр}}},$$

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 $a_{\text{H}^+, \text{пр}}^2 \cdot P_{\text{H}_2, \text{лев}} > a_{\text{H}^+, \text{лев}}^2 \cdot P_{\text{H}_2, \text{пр}}$, 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 то уравнение Нернста для данного ГЭ имеет вид

$$\left(P_{\text{H}_2, \text{лев}} = P_{\text{H}_2, \text{пр}} \right) E_{\text{ГЭ}} = 0,059 \cdot \lg \frac{a_{\text{H}^+, \text{пр}}}{a_{\text{H}^+, \text{лев}}},$$

т. е. ЭДС равна активности ионов водорода в растворах ($a_{\text{H}^+, \text{пр}} = a_{\text{H}^+, \text{лев}}$), то еще одним примером КГЭ СП является гальванический элемент, составленный из двух серебряных электродов I рода, разделенных полупроницаемой мембраной (:):



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 (4.48):

$$E_{\text{д}} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot (t^- - t^+) \cdot \ln \frac{a_{\text{пр}}}{a_{\text{лев}}} \quad (4.48)$$

или (4.49):

$$E_{\text{д}} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \left(\frac{\lambda^- - \lambda^+}{\lambda^+ + \lambda^-} \right) \cdot \ln \frac{a_{\text{пр}}}{a_{\text{лев}}}, \quad (4.49)$$

где $a_{\text{пр}}$ и $a_{\text{лев}}$ – активности участников электродных реакций на правом (катод) и левом (анод) электродах;

t^+ , t^- – числа переноса по катиону и аниону (числа переноса катиона и аниона); число переноса иона – это отношение количества, перенесенного данным видом ионов (q_+ или q_-), к общему количеству электричества, перенесенному всеми ионами ($q_+ + q_-$):

$$t_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-}, \quad t_- = \frac{q_-}{q_+ + q_-};$$

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 $\lambda_{\text{NO}_3^-}^0 = 71,5 \cdot 10^{-4}$ См · м² · (моль экв)⁻¹ и

$\lambda_{\text{Ag}^+}^0 = 61,9 \cdot 10^{-4}$ См · м² · (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 ($\lambda_{\text{NO}_3^-}^0 > \lambda_{\text{Ag}^+}^0$), 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 (4.49), диффузионный потенциал в данном случае положителен ($E_{\text{д}} > 0$) и увеличивается величину ЭДС ГЭ (в этом случае знак $E_{\text{д}}$ совпадает со знаками электродов в данном гальваническом элементе).

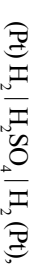
При ином соотношении активностей ионов на катоде и аноде или подвижностей катиона и аниона в растворах диффузионный потенциал

будет отрицательным ($E_{\text{д}} < 0$) и будет уменьшать величину ЭДС гальванического элемента.

Диффузионный потенциал относительно невелик ($E_{\text{д}} = 30\text{--}40$ мВ), и при проведении приближенных расчетов его не учитывают. Замена полупроницаемой мембраны солевым мостиком приводит вследствие близости подвижностей ионов K^+ и Cl^- ($\lambda_{\text{Cl}^-}^0 \approx \lambda_{\text{K}^+}^0$) к уменьшению величины $E_{\text{д}}$ до нескольких мВ: $E_{\text{д}} = 2\text{--}3$ мВ.

4.7.4. Концентрационный гальванический элемент без переноса.

Из электродов I (металл или металл 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 (КТЭ), ни по активности участников электродной реакции, и ЭДС такого элемента будет равна нулю ($E_{\text{ГЭ}} = 0$). КТЭ ВП можно собрать на базе амальгамных либо газовых электродов, например, на основе газового водородного электрода:



$$P_{\text{H}_2, \text{лев}} > P_{\text{H}_2, \text{пр}},$$

при этом такой ГЭ будет работать за счет выравнивания давлений водородной газовой фазы на катоде и аноде и только в том случае, если давление газа на левом электроде будет выше, чем на правом ЭДС такого ГЭ выражается соотношением

Другим примером КТЭ ВП является элемент, составленный из двух цинковых амальгамных электродов:



$$a_{\text{Zn}(\text{Hg}), \text{лев}} > a_{\text{Zn}(\text{Hg}), \text{пр}}.$$

Этот гальванический элемент будет работать за счет выравнивания активностей цинка в амальгамах на катоде и аноде при условии, что $a_{\text{Zn}(\text{Hg}), \text{лев}} > a_{\text{Zn}(\text{Hg}), \text{пр}}$. ЭДС этого элемента рассчитывается по формуле

$$E_{\text{ГЭ}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}(\text{Hg}), \text{лев}}}{a_{\text{Zn}(\text{Hg}), \text{пр}}}.$$

4.8. 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 полезной работе (A') (формула (1.73б)). С другой стороны, электрическая работа гальванического элемента равна произведению его ЭДС ($E_{ГЭ}$) на количество перенесенного заряда (q) (4.50):

$$A' = q \cdot E_{ГЭ}. \quad (4.50)$$

По закону Фарадея, в гальваническом элементе переносится заряд $q = z \cdot F$, если в окислительно-восстановительной реакции прореагирует z моль экв веществ.

Тогда

$$A' = -\Delta G = z \cdot F \cdot E_{ГЭ}, \text{ или } \Delta G = -z \cdot F \cdot E_{ГЭ}. \quad (4.51)$$

Если гальванический элемент работает при стандартных условиях (когда активности всех участников протекающей в нем реакции равны единице), то

$$\Delta G^\circ = -z \cdot F \cdot E_{ГЭ}^\circ \quad (4.52)$$

где $E_{ГЭ}^\circ$ – стандартная ЭДС гальванического элемента.
Учитывая, что, согласно (1.93а)

$$(4.53)$$

подставим (4.51) в (4.53) и получим (4.54):

$$\Delta S = z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E_{ГЭ}}{\partial T} \right)_p = z \cdot F \cdot \frac{dE_{ГЭ}}{dT}, \quad (4.54)$$

а для стандартных условий (4.55):

$$\Delta S^\circ = z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E_{ГЭ}^\circ}{\partial T} \right)_p = z \cdot F \cdot \frac{dE_{ГЭ}^\circ}{dT}, \quad (4.55)$$

где $\left(\frac{\partial E_{ГЭ}}{\partial T} \right)_p$ (или и $\left(\frac{dE_{ГЭ}^\circ}{dT} \right)$ – температурный коэффициент ЭДС ГЭ и стандартной ЭДС ГЭ соответственно, показываю-

134

щий, на сколько V изменяется ЭДС и стандартная ЭДС ГЭ при изменении температуры на 1 кельвин. В зависимости от природы ГЭ эта величина может быть положительной или отрицательной.

Используя соотношение $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ (для стандартных условий)

легко получить выражение для расчета теплового эффекта химической реакции, протекающей в гальваническом элементе ΔH_T° (4.56):

$$(4.56a)$$

$$\Delta H_T^\circ = z \cdot F \cdot \left(T \cdot \frac{dE_{ГЭ}^\circ}{dT} - E_{ГЭ}^\circ \right). \quad (4.56b)$$

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*:

$$Q_{\text{обр}} = T \cdot \Delta S. \quad (4.57)$$

по-

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta S}{T} \right) = \frac{\Delta S}{T^2} - \frac{1}{T^2} \frac{\partial \Delta S}{\partial T} \quad (4.58)$$

откуда следует, что чем больше теплоты поглощается из окружающей среды ($Q_{\text{обр}} > 0$) и выделяется в результате химической реакции (ΔH), тем больше будет величина полезной работы, совершаемой ГЭ.

Для расчета константы равновесия химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, используем уравнение изотермы химической реакции в виде формулы (2.28):

откуда, учитывая соотношение (4.52), получим (4.59):

$$\ln K_a = \frac{z \cdot F}{R \cdot T} E_{ГЭ}^\circ, \quad (4.59a)$$

$$K_a = \exp\left(\frac{z \cdot F}{R \cdot T} E_{ГЭ}^\circ\right), \quad (4.59b)$$

где $E_{ГЭ}^\circ$ – стандартная ЭДС гальванического элемента.

5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

5.1. Предмет химической кинетики. Основной постулат химической кинетики

Химическая кинетика – 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 реакции будут протекать с необходимой скоростью. Практическая ценность кинетических параметров 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.

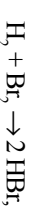
Различают так называемые *прямую* и *обратную* задачи химической кинетики. *Прямая задача* заключается в определении скоростей химических реакций и концентраций участников этих реакций в любой момент времени, для чего необходимо знание начальных условий (начальных концентраций участников реакции), а также вида кинетического уравнения (определяемого механизмом химической реакции). *Обратная же задача* состоит в том, чтобы с использованием кинетических данных (зависимостей концентраций участников реакции от времени $C_i = f(t)$) определить вид кинетического уравнения, описывающего реакцию. Определение значения константы скорости химической реакции (см. ниже) и ее порядка (также см. ниже) проводится в рамках решения обратной задачи химической кинетики. Необходимо заметить, однако, что для решения обратной задачи чаще только кинетических данных (зависимостей $C_i = f(t)$) недостаточно, необходимы дополнительные данные о механизме химической реакции.

В зависимости от фазового состояния системы, в которой протекает химическая реакция, различают *гомогенные (гомофазные)* и *гетеро-*

генные (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». Ниже мы ограничимся рассмотрением только гомогенных реакций (процессов). Различают *простые* (элементарные) и *сложные* реакции. Простая реакция состоит из одномолекулярных элементарных актов, т. е. представляет собой одномолекулярный 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, одновременно сталкивающиеся 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 (5.1):

$$[w_i] = \text{моль} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (5.1)$$

Принято, что скорость химической реакции — положительная величина ($w_i > 0$), поэтому если за ходом реакции следят по изменению количества исходного реагента ($\frac{dn_i}{dt} < 0$), то в уравнении (5.1) ставится знак «-», а если по концентрации продуктов ($\frac{dn_i}{dt} > 0$), то знак «+».

Определяемая уравнением (5.1) скорость химической реакции является экстенсивным параметром (зависимым от размера системы), поэтому на практике для удобства скорость гомогенной реакции относят к единице объема (V) реакционной среды (5.2), а гетерогенной — к единице площади (S) поверхности раздела фаз, на которой протекает эта реакция (5.3):

$$w_i = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{dC_i}{dt}, \quad [w_i] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (5.2)$$

$$w_i = \pm \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_i}{dt}, \quad [w_i] = \text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (5.3)$$

В уравнениях (5.1)–(5.3) время выражено (в соответствии с СИ) в с, 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).

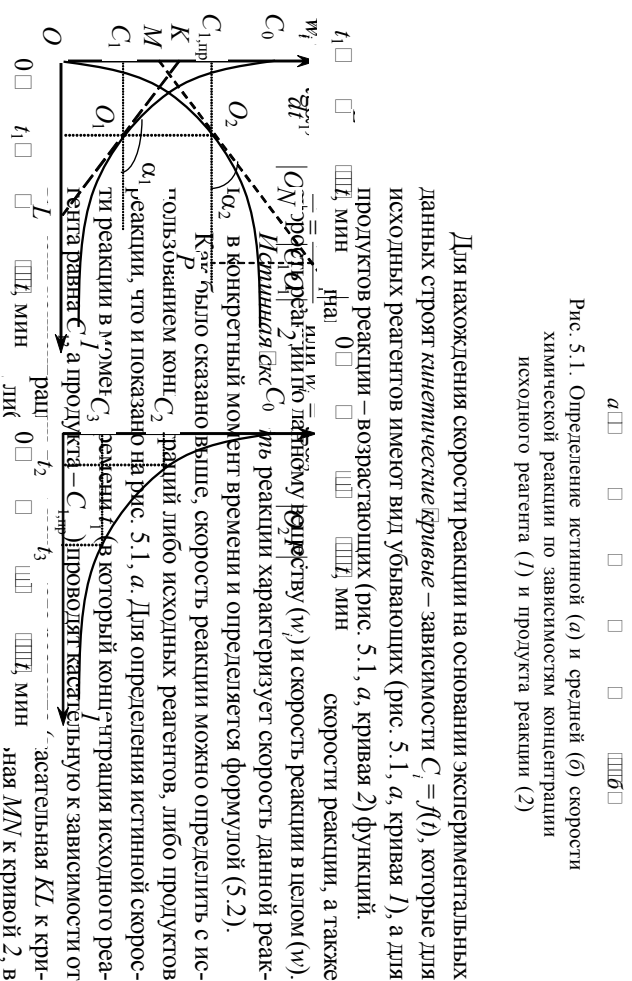


Рис. 5.1. Определение истинной (а) и средней (б) скорости химической реакции по зависимости концентрации исходного реагента (1) и продукта реакции (2)

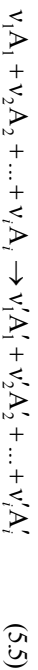
Для нахождения скорости реакции на основании экспериментальных данных строят *кинетические кривые* — зависимости $C_i = f(t)$, которые для исходных реагентов имеют вид убывающих (рис. 5.1, а, кривая 1), а для продуктов реакции — возрастающих (рис. 5.1, а, кривая 2) функций. Скорости реакции, а также w_i и w_j для данного времени t и скорости реакции в целом (w). Для реакции характерна скорость данной реакции, которую можно определить по формуле (5.2). Как было сказано выше, скорость реакции можно определить с использованием концентрации C_2 или C_3 (рис. 5.1, а). Для определения истинной скорости реакции в момент t_1 проводят касательную к зависимости от времени t_1 (рис. 5.1, а). Для определения истинной скорости реакции в момент t_2 проводят касательную к зависимости от времени t_2 (рис. 5.1, а). Кривая KL кривая 2, в точке O_2 , и по тангенсу угла наклона этой касательной к положительному направлению оси абсцисс определяют истинную скорость реакции.

Средняя скорость реакции по веществу i (\bar{w}_i) за данный промежуток времени (Δt) равна отношению изменения концентрации вещества

(ΔC) к конечному промежутку времени (Δt), в течение которого это изменение произошло (5.4):

$$(5.4)$$

Так, например, средняя скорость химической реакции по веществу i в интервале $\Delta t = t_3 - t_2$, определяемая по концентрации исходного реагента (рис. 5.1, б), равна



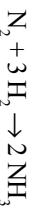
Для гомогенной реакции, протекающей с участием нескольких веществ

скорость реакции, определенная по изменению концентрации одного вещества, в общем случае (если стехиометрические коэффициенты участников реакции различны ($v_1 \neq v_2 \neq \dots \neq v_i \neq v_2' \neq \dots$)) не равна скорости реакции, определенной по изменению концентрации другого реагента:

$$w_{A_1} \neq w_{A_2} \neq \dots \neq w_{A_i} \neq w_{A_2'} \neq \dots$$

поскольку различны 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 (5.6):

$$(5.6)$$

$$w = -\frac{1}{v_1} \frac{dC_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{v_2} \frac{dC_{A_2}}{dt} = \dots = \frac{1}{v_1'} \frac{dC_{A_1'}}{dt} = \frac{1}{v_2'} \frac{dC_{A_2'}}{dt} = \dots$$

Скорость реакции (5.5) через скорости этой же реакции по веществам выражается следующим образом:

или

$$w = \frac{1}{v_1} w_{A_1} = \frac{1}{v_2} w_{A_2} = \dots = \frac{1}{v_1'} w_{A_1'} = \frac{1}{v_2'} w_{A_2'} = \dots$$

Для реакции синтеза аммиака получаем:

$$w_{N_2} = -\frac{dC_{N_2}}{dt}, \quad w_{H_2} = -\frac{dC_{H_2}}{dt}, \quad w_{NH_3} = \frac{dC_{NH_3}}{dt}$$

и с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции

$$w = \frac{1}{3} w_{H_2} = \frac{1}{2} w_{NH_3} = \frac{1}{1} w_{N_2}$$

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 ($v_i = 1$).

В общем случае гомогенные химические реакции являются обратимыми, т. е. протекают одновременно в двух направлениях (прямом и обратном). При этом скорость обратной реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакции. Если скорость прямой реакции *каждого бо́льшего* скорости обратной реакции (или наоборот), то такие реакции можно рассматривать как практически необратимые (одно-сторонние). Рассмотрим теперь таких простых реакций мы и займемся в дальнейшем.

Согласно *основному постулату химической кинетики*, называемому также *законом действующих масс* или *законом Гутьера* \square *Ваге*, 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 (5.5) основной постулат химической кинетики записывается в виде (5.7):

$$w = K \cdot C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \cdot \dots \cdot C_{A_i}^{n_i} \quad (5.7)$$

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. Раственство $\nu_i = n_i$ наблюдается в том и только в том случае, если уравнение реакции записано в соответствии с ее механизмом (молекулярно). Сумма частных порядков реакции называется *общим (полным) порядком* реакции (n):

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i \quad (5.8)$$

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 наблюдается тогда, когда в ходе реакции концентрации одного или нескольких веществ остаются постоянными (или практически постоянными). Например, реакция (5.9):

$$(5.9)$$

В общем случае ($C_A \approx C_B$) имеет порядок $n = n_A + n_B$ и основной постулат химической кинетики для нее записывается как (5.10):

$$w = K \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \quad (5.10)$$

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 (5.10) превращается в соотношение (5.11):

$$w = K' \cdot C_A^{n_A} = K'' \cdot C_A^{n'}, \quad (5.11)$$

где $K' = K \cdot C_B^{n_B}$ – т. н. псевдоконстанта скорости реакции.

В этом случае общий порядок реакции (5.9) оказывается равен ее частному порядку по компоненту А: $n' \approx n_A$, причем n' называют кажущимся или псевдопорядком реакции.

Выражая из (5.7) константу скорости химической реакции (K)

$$K = \frac{w}{C_A^{n_A} \cdot C_{A_2}^{n_{A_2}} \cdot \dots \cdot C_{A_i}^{n_i}}, \quad [K] = \frac{[w]}{[C]^{n'}}, \quad (5.12)$$

легко установить физический смысл K . Действительно, из (5.12) 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 (5.12), 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

$$[K] = (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{-n} \cdot \text{с}^{-1},$$

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 (5.2) примет вид (5.13):

$$w_i = \pm \frac{dp_i}{dt}, \quad [w_i] = [\text{давление}] \cdot [\text{время}]^{-1}. \quad (5.13)$$

При этом размерность скорости реакции будет зависеть от того, в чем выражается парциальное давление участника реакции и время: Па \cdot с $^{-1}$, атм \cdot с $^{-1}$, атм \cdot мин $^{-1}$ и т. д.

Основной постулат химической кинетики для газофазной реакции, протекающей по уравнению (5.5), записывается в виде (5.14):

$$w = K \cdot p_{A_1}^{n_1} \cdot p_{A_2}^{n_2} \cdot \dots \cdot p_{A_i}^{n_i}, \quad [K] = [\text{давление}]^{1-n} \cdot [\text{время}]^{-1}, \quad (5.14)$$

например, для $n = 2$, если $[p] = \text{Па}$, а $[t] = \text{мин}$, то $[K] = \text{Па}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Скорость гомогенной химической реакции зависит от пруроды и концентраций (парциальных давлений) участников реакции, температуры, давления (для газофазных реакций); для жидкофазных выражено слабо ввиду того, что сжимаемость жидкостей очень мала), наличия катализатора (или ингибитора) и ряда других факторов (на-

пример, природлы 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. (5.12) и ниже) и зависит от всех остальных параметров, влияющих на скорость химической реакции. Как видно из (5.10), (5.11), K' зависит от концентрации участника реакции В и именно поэтому 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 (5.6) и (5.7), получим выражение (5.15):

$$\pm \frac{1}{V_i} \frac{dC_{A_i}}{dt} = w = K \cdot C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \cdot \dots \cdot C_{A_i}^{n_i}, \quad (5.15)$$

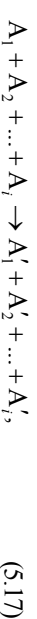
которое в случае $V_i = 1$ и выраженное через скорость убыли концентрации исходного реагента (как чаще и проводится кинетическое описание химических реакций) имеет вид (5.16):

$$-\frac{dC_{A_i}}{dt} = K \cdot C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \cdot \dots \cdot C_{A_i}^{n_i}. \quad (5.16)$$

Уравнение (5.16) называют *кинетическим уравнением необратимой реакции в дифференциальной форме или дифференциальной формой кинетики необратимой реакции*.

5.2. 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 (5.16) к реакциям типа (5.17):



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

$$C_{0,A_1} = C_{0,A_2} = \dots = C_{0,A_i} = C_{0,A}, \quad (5.17)$$

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).

5.2.1. Необратимые реакции 0-го порядка. Для необратимой (односторонней) реакции нулевого порядка ($n = 0$) типа ($A \rightarrow B$) кинетическое уравнение в дифференциальной форме имеет вид (5.18):

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_0, \quad (5.18)$$

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)

$$\int_{C_{0,A}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -K_0 \int_0^t dt, \quad \text{до } t = t \text{ по времени (и от } C_A = C_{0,A} \text{ до } C_A = C_A \text{ по концентрации)}$$

$$-\int_{C_{0,A}}^{C_A} dC_A = \int_0^t K_0 dt = K_0 \int_0^t dt,$$

получим кинетическое уравнение для необратимой реакции 0-го порядка в интегральной форме (5.19):

$$C_A = C_{0,A} - K_0 t, \quad (5.19a)$$

$$C_A = C_{0,A} - K_0 t, \quad (5.19b)$$

Как видно из (5.18), нулевой порядок реакции означает отсутствие зависимости скорости реакции ($w = -\frac{dC_A}{dt}$) от концентрации реагирующего вещества (C_A). Это возможно в случаях, если: а) концентрация реагента автоматически поддерживается постоянной (например, в насыщенный раствор вещества, контактирующим с избытком этого не-растворившегося вещества); б) скорость реакции определяется не концентрацией реагирующего вещества, которая очень велика и практи-

чески не изменяется (или изменяется незначительно) в ходе реакции, а начальными факторами — концентрацией катализатора (при гомогенном катализе) или фермента (при ферментативном катализе), количеством поглощенного света (для фотохимических реакций) и др.

Как видно из (5.19а), значение константы скорости необратимой реакции 0-го порядка можно найти из зависимости $C_A = f(t)$ (рис. 5.2).

K_0 имеет размерность $[K_0] = [\text{концентрация}] \cdot [\text{время}]^{-1}$, при этом, если концентрация измеряется в моль $\cdot \text{л}^{-1}$, а время — в минутах, то $[K_0] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}]$.

Важной кинетической характеристикой химической реакции является *время (период) полупревращения*, или *время (период) полураспада* $t_{1/2}$ дан-

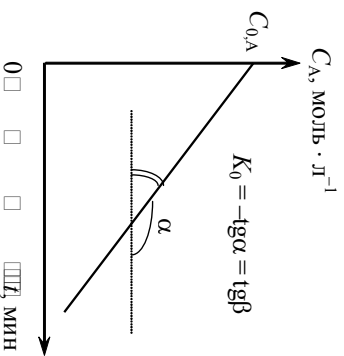


Рис. 5.2. Графическое определение константы скорости необратимой реакции 0-го порядка K_0

ного 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 $t_{1/2}$ то $C_A = C_{0,A} / 2$.

Поставляя это в уравнение (5.19), получим формулу для расчета времени полупревращения $t_{1/2}$ необратимой реакции 0-го порядка (5.20):

$$(5.20)$$

Как видно из (5.20), для необратимой реакции 0-го порядка $t_{1/2}$ увеличивается при увеличении начальной концентрации ($C_{0,A}$) исходного реагента (в данном случае, вещества А).

5.2. Необратимые реакции 1-го порядка. Дифференциальная форма записи кинетического уравнения для необратимой (односторонней) реакции первого порядка ($n = 1$) типа $A \rightarrow B$ имеет вид (5.21):

$$(5.21)$$

где K_1 — константа скорости необратимой реакции 1-го порядка.

Разделяя в уравнении (5.21) 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 кинетическое уравнение для необратимой реакции 1-го порядка в интегральной форме (5.22):

$$(5.22a)$$

$$(5.22b)$$

$$\text{или } -\ln(1 - \alpha_A) = K_1 \cdot t, \quad (5.22b)$$

$$(5.22г)$$

— степень превращения исходного реагента

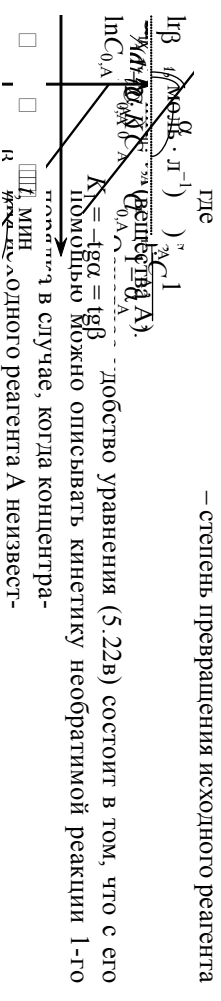


Рис. 5.3. Графическое определение константы скорости необратимой реакции 1-го порядка K_1

Выражение для периода полупревращения ($t_{1/2}$) необратимой реакции 1-го порядка имеет вид (5.23):

$$[K_1] = [\text{мин}^{-1}].$$

Выражение для периода полупревращения ($t_{1/2}$) необратимой реакции 1-го порядка имеет вид (5.23):

Рис. 5.3. Графическое определение константы скорости необратимой реакции 1-го порядка K_1

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_1} = \frac{0,693}{K_1}. \quad (5.23)$$

Как видно из (5.23), величина периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) для необратимой реакции 1-го порядка ($n = 1$) не зависит от начальной концентрации исходного реагента ($C_{0,A}$).

Помимо времени полупревращения при описании кинетики

химических реакций используют еще ряд т. н. *характеристических времен* или времен частичного прореагирования 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:

$$\tau_{1/3} = \frac{1}{K_1} \cdot \ln \frac{1}{1-1/3} = \frac{1}{K_1} \cdot \ln \frac{3}{2},$$

$$\tau_{0,99} = \frac{1}{K_1} \cdot \ln \frac{1}{1-0,99} = \frac{1}{K_1} \cdot \ln 100 \text{ и т. д.}$$

5.2.3. 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 (5.24):

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_2 \cdot C_A^2, \quad (5.24)$$

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)

получим кинетическое уравнение для необратимой реакции 2-го порядка в интегральной форме (5.25):

$$(5.25a)$$

$$(5.25b)$$

Учитывая (5.25a), значение константы скорости необратимой реакции 2-го порядка можно определить из зависимости

$$1/C_A = f(t)$$

(рис. 5.4). 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 $[K_2] = [\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{мин}^{-1}]$.

Выражение для периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой реакции 2-го порядка имеет вид (5.26):

$$(5.26)$$

$$1/C_A, (\text{моль}^{-1} \cdot \text{л})$$

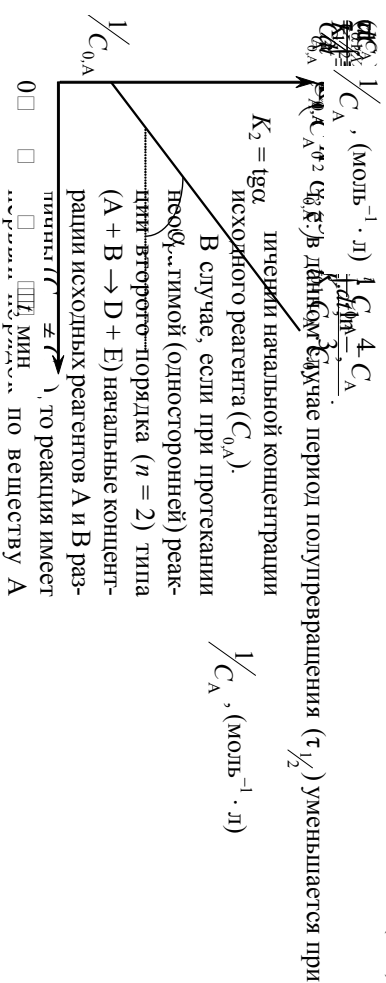


Рис. 5.4. Графическое определение константы скорости необратимой реакции 2-го порядка K_2 имеет вид (5.27):

$$(5.27)$$

Рис. 5.4. Графическое определение константы скорости необратимой реакции 2-го порядка K_2

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 (5.27) в соответствующих пределах, получаем кинетическое уравнение в интегральной форме (5.28) для необратимой реакции 2-го порядка при различных начальных концентрациях исходных реагентов A и B ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$):

$$K_2 \cdot t = \frac{1}{C_{0,A} - C_{0,B}} \cdot \ln \frac{C_{0,B} \cdot C_A}{C_{0,A} \cdot C_B} \quad (5.28)$$

В данном случае также можно говорить о времени полупревращения, однако таких времен будет два: $\tau_{1/2,A} \neq \tau_{1/2,B}$.

5.2.4. Необратимые реакции 3-го порядка. Дифференциальная форма записи кинетического уравнения для необратимой (односторонней) реакции третьего порядка ($n = 3$) типа (3 A \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 (5.29):

$$(5.29)$$

где K_3 – константа скорости необратимой реакции 3-го порядка.

Разделяя в уравнении (5.29) 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 кинетическое уравнение для необратимой реакции 3-го порядка в интегральной форме (5.30):

$$(5.30a)$$

$$(5.30b)$$

С учетом (5.30a) значение константы скорости необратимой реакции 3-го порядка можно определить из зависимости $1/C_A^2 = f(t)$ (рис. 5.5).

Размерность константы скорости $[K_3] = [\text{концентрация}]^{-2} \cdot [\text{время}]^{-1}$; если концентрацию измерять в моль \cdot л $^{-1}$, а время – в минутах, то $[K_3] = [\text{моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{мин}^{-1}]$.
Выражение для периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой (односторонней) реакции 3-го порядка имеет вид (5.31):

$$(5.31)$$

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 $n = 2$.

5.2.5. Необратимые реакции n-го порядка. Кинетическое уравнение n-го порядка в дифференциальной форме при делении на начальных концентраций всех исходных реагентов K_n имеет вид (5.32):

$$(5.32)$$

Разделив переменные (C_A и t) в уравнении (5.32)

$$-\int_{C_{0,A}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = \int_0^t K_n dt = K_n \int_0^t dt$$

и проинтегрировав его в пределах от 0 до t (по времени) и от $C_{0,A}$ (начальной концентрации вещества A в момент времени $t = 0$) до C_A (полюстатанты скорости необратимой реакции 3-го порядка K_3), являющиеся интегральными константами кинетического уравнения необратимой реакции n -го порядка:

$$(5.33a)$$

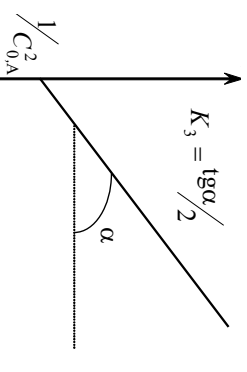
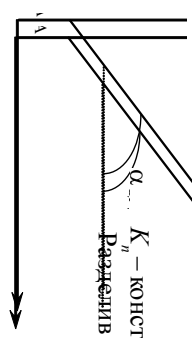


Рис. 5.5. Графическое определение константы скорости необратимой реакции 3-го порядка K_3

$$(5.33б)$$

Выражение для времени полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой реакции n -го порядка имеет вид (5.34):

$$(5.34)$$

Как видно из уравнения (5.34), период полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой реакции порядка n обратно пропорционален начальной концентрации исходного реагента ($C_{0,A}$) в степени $(n - 1)$.

5.3. Методы определения порядка реакции

Порядок реакции можно определить из экспериментальных данных по изменению концентрации реагирующих веществ с течением времени при определенной постоянной температуре. Определяя порядок 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 (5.35)

$$(5.35)$$

по веществу А (n_A) концентрации всех остальных реагентов (В и D) берут в большом избытке ($C_{0,B} \approx C_{0,D} \gg C_{0,A}$), поэтому можно считать, что концентрации этих веществ в ходе реакции практически не изменяются ($C_{0,B} \approx C_{0,D} \approx \text{const}$), вследствие чего кинетическое уравнение в дифференциальной форме для данной реакции будет иметь вид (5.36):

$$(5.36)$$

где $K^* = K \cdot C_B^{n_B} \cdot C_D^{n_D}$ – псевдоконстанта скорости реакции.

Проводя эксперимент аналогичным образом, но уже при иных соотношениях концентраций: беря в недостатке вначале вещество В ($C_{0,A} \approx C_{0,D} \gg C_{0,B}$), а затем вещество D ($C_{0,A} \approx C_{0,B} \gg C_{0,D}$), 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 (5.37) рассчитывают полный (общий) порядок реакции (n):

$$n = n_A + n_B + n_D. \quad (5.37)$$

Второй метод применяют при определении полного (общего) порядка реакции. При этом начальные концентрации всех исходных реагентов берут одинаковыми. Так, для реакции (5.35) при этих условиях ($C_{0,A} = C_{0,B} = C_{0,D}$) кинетическое уравнение имеет вид (5.38):

$$w = K \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \cdot C_D^{n_D} = K \cdot C_A^{n_A+n_B+n_D} = K \cdot C_A^n. \quad (5.38)$$

Обрабатывая это уравнение, сразу находят общий порядок реакции (n). Иногда эти методы комбинируют. Например, определяют частные порядки реакции (5.35) по веществам А и В (n_A и n_B) и ее общий порядок (n), а затем из полученных данных находят частный порядок реакции (5.35) по веществу D (n_D).

$K_{1/2} \approx \frac{K \cdot C_{0,A}^{n_A} \cdot C_{0,B}^{n_B} \cdot C_{0,D}^{n_D}}{(n-1) \cdot C_{0,A}^{n_A-1} \cdot C_{0,B}^{n_B} \cdot C_{0,D}^{n_D}}$ если в уравнении реакции



стехиометрические коэффициенты $\nu_A \neq \nu_B$, при определении полного порядка реакции (n) начальные концентрации исходных реагентов (А и В) следует выбирать таким образом, чтобы выполнялось соотношение $\nu_B \cdot C_{0,A} = \nu_A \cdot C_{0,B}$.

Методы определения порядка реакции можно разделить на *дифференциальные* и *интегральные*, *аналитические* и *графические*. К интегральным методам относятся методы, основанные на применении интегральных форм кинетических уравнений для реакций соответствующих порядков; в дифференциальных методах используют 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 используются значения скорости химической реакции при различных текущих концентрациях реагента (в различные моменты времени), которую 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

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_n \cdot C_A^n,$$

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.

5.3.1. Метод подбора (подстановки). Этот метод основан на том, что константа скорости химической реакции (K) не зависит от концентрации участников реакции. *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 (5.19б, 5.22г, 5.25б, 5.30б). Если рассчитанные по какому-либо из указанных уравнений (например, по формуле (5.25б)) 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. 5.6 представ-

лены результаты подобных зависимостей в случае, если порядок исследуемой реакции равен $n = 2$. Как видно из рис. 5.6, для $n = 2$ прямыми и горизонтальными являются зависимости $K_2 = f(C)$ и $K_2 = f(t)$. В этом случае ($n = 2$) зависимость $K_1 = f(C)$ является возрастающей, а $K_3 = f(C)$ – убывающей (рис. 5.6а). При рассмотрении зависимости $K_n = f(t)$ возрастающей будет зависимость $K_2 = f(t)$, а убывающей – $K_1 = f(t)$.

Построение зависимостей, аналогичных приведенным на рис. 5.6, удобно еще и тем, что при анализе реакций, имеющих в действительности дробный порядок, это позволяет хотя бы примерно оценить величину этого порядка (по расхождению кривых $K_n = f(C)$ или $K_n = f(t)$ для различных n).

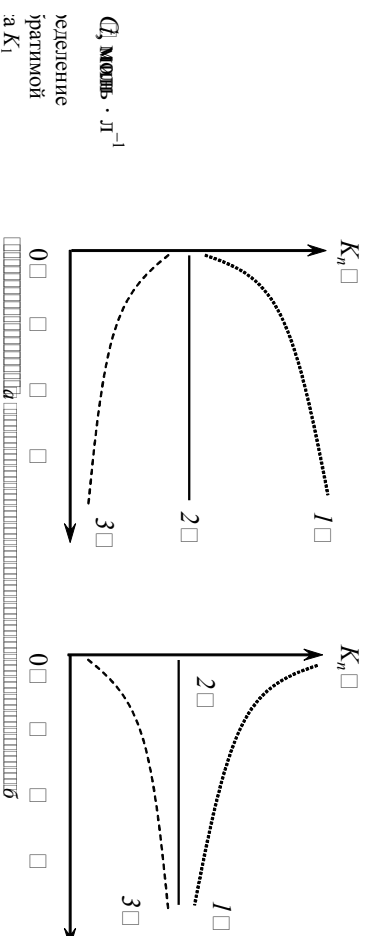


Рис. 5.6. Зависимости констант скорости реакции (K_n), рассчитанных для различных порядков (n) от текущей концентрации исходного реагента (а) и времени (б). Независимость величины K_n от C и t ($K_n \neq f(C)$ или $K_n \neq f(t)$) при $n = 2$ указывает на то, что реакция имеет второй порядок

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).

5.3.2. Графический метод. по существу, является разновидностью метода подбора с графической интерпретацией результатов. Основан он на том, что для необратимых (односторонних) реакций целочисленных ($n = 0, 1, 2, 3$) порядков линейными являются различные функции концентрации: $f(C) = K_n \cdot t$

определяют не графически, а аналитически, используя формулу (5.39):

$$n = \frac{\lg\left(\frac{C_1^{1/2}/C_0^{1/2}}{C_2^{1/2}/C_0^{1/2}}\right)}{\lg\left(\frac{C_0}{C_1}\right)} + 1, \quad (5.39)$$

Достоинством данного метода является то, что с его помощью можно определять любой порядок реакции — целый или дробный, положительный или отрицательный.

5.3.4. Дифференциальный метод Вант-Гоффа. В этом методе используют дифференциальную форму кинетического уравнения несобратимой реакции n -го порядка при равенстве начальных концентраций всех исходных реагентов ($C_{0i} = C_0$)

$$w = -\frac{dC}{dt} = K_n \cdot C^n.$$

Логарифмируя это уравнение, получим (5.40):

$$(5.40)$$

Таким образом, построив график зависимости логарифма скорости химической реакции от логарифма концентрации (см. рис. 5.10), 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:

$$\lg K_n = \lg w - n \cdot \lg C, \text{ или } K_n = w \cdot C^{-n}. \quad (5.41)$$

Расчеты можно производить с использованием как истинных, так и средних скоростей химической реакции. В первом случае истинные скорости реакции (w) при различных текущих концентрациях исходного реагента (C) определяют из зависимости $C = f(t)$, как это показано на рис. 5.11. 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. 5.11, эти скорости соответствуют текущим концентрациям C_1, C_2, C_3 (w , при C_1 и т. д.).

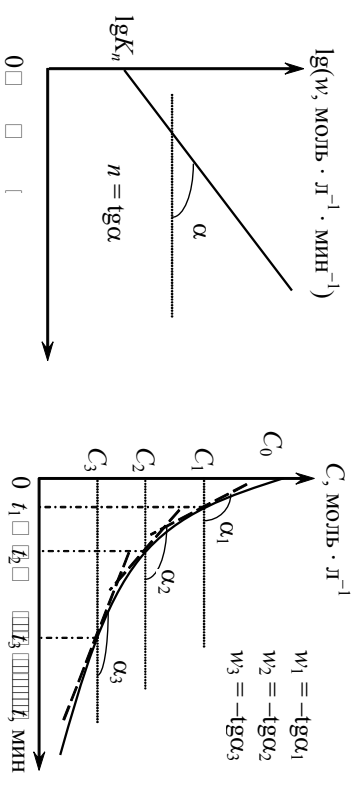


Рис. 5.10. Определение порядка (n) и константы скорости реакции (K_n) при помощи дифференциального метода Вант-Гоффа

Рис. 5.11. Определение истинных скоростей химической реакции (w) при различных текущих концентрациях (C) исходного реагента

Используя уравнение (5.40), порядок реакции (n) можно найти также по двум значениям начальных скоростей (w_0' и w_0''), соответствующих двум различным начальным концентрациям или двум значениям скоростей соответственно (5.42):

$$n = \frac{\lg\left(\frac{w_0''}{w_0'}\right)}{\lg\left(\frac{C_0''}{C_0'}\right)}, \quad (5.42)$$

При этом порядок n , определенный по начальным концентрациям, называется *концентрационным (истинным) порядком* реакции, а порядок n , определенный по текущим концентрациям, — *временным порядком* реакции. Порядки n и n могут не совпадать, если продукты реакции (или промежуточные вещества — полупродукты или интермедлаты) ингибируют или 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.

На практике иногда при определении порядка реакции по уравнению (5.40) вместо истинных скоростей химической реакции (w) используют средние (\bar{w}), которые определяют не из зависимостей $C = f(t)$, а по уравнению (5.43) (если скорость реакции определяют по убывающим концентрациям исходных реагентов):

$$(5.43)$$

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

либо к средней концентрации исходного реагента в этом интервале ($\bar{C} = (C_1 + C_2)/2$).

5.4. Зависимость скорости от температуры. Правило Вант-Гоффа химической реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа

Из экспериментальных данных известно, что скорость большинства химических реакций увеличивается с ростом температуры. Анализ уравнения (5.7) для скорости химической реакции указывает на то, что, в принципе, 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 °C (в области температур, близких к комнатной) скорость (и константа скорости) химической реакции увеличивается в 2–4 раза (5.44):

$$\frac{w_{T+10}}{w_T} = \frac{K_{T+10}}{K_T} = 2 \div 4 = \gamma, \quad (5.44)$$

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 (5.45):

$$\text{где } p = (T_2 - T_1) / 10. \quad (5.45)$$

Правило Вант-Гоффа является приближенным, оно выполняется не для всех реакций и не выполняется при высоких температурах (коэффициент γ уменьшается с ростом температуры). Более точную зависимость скорости (и константы скорости) химической реакции от температуры выражает уравнение Аррениуса:

5.5. Уравнение Аррениуса. Энергия активации химической реакции. Экспериментальное определение

Дифференциальная форма записи уравнения Аррениуса имеет вид (5.46):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_A}{R \cdot T^2}, \quad (5.46)$$

откуда легко перейти к интегральным формам записи уравнения Аррениуса (5.47–5.49):

$$K = A \cdot e^{-E_A/R \cdot T}, \quad (5.47)$$

$$\ln K = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (5.48)$$

$$(5.49)$$

где E_A – энергия активации химической реакции, кДж · 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 только 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. 5.12. Согласно современной теории химической кинетики превращение исходных реагентов (ИР) в продукты реакции (ПР) протекает через промежуточное состояние, называемое активированным комплексом (АК). В этом состоянии (АК) энергия системы максимальна.

Рассмотрим подробнее схемы, изображенные на рис. 5.12. 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. 5.12). Для протекания обратной реакции, т. е. перехода веществ из состояния ПР в ИР, молекулы ПР должны преодолеть энергетический барьер $E_{A,2}$; представляющий собой, очевидно, энергию активации обратной реакции.

а) б)

Рис. 5.12. 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

Разность между суммой энергий продуктов реакции (ПР) и суммой энергий исходных реагентов (ИР) представляет собой при $p = \text{const}$ тепловой эффект химической реакции, которая протекает экзотермически ($\Delta H < 0$), если в ходе реакции энергия веществ уменьшается (рис. 5.12, а) или эндотермически ($\Delta H > 0$), если в ходе реакции энергия веществ увеличивается (рис. 5.12, б).

Как видно из рис. 5.12, между энергиями активации прямой ($E_{A,1}$) и обратной ($E_{A,2}$) реакций и между суммарным тепловым эффектом химической реакции (ΔH) имеется простая связь:

$$\Delta H = E_{A,1} - E_{A,2} \quad (5.50)$$

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).

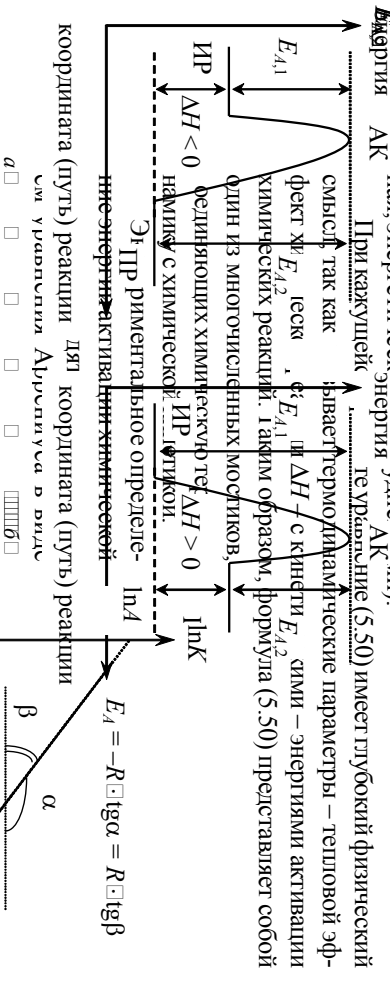


Рис. 5.12. К определению физического смысла энергии активации (E_A), а также взаимосвязи энергий активации прямой ($E_{A,1}$) и обратной ($E_{A,2}$) реакций с тепловым эффектом (ΔH) экзо- (а) и эндотермической (б) реакции: ИР – исходные реагенты; ПР – продукты реакции; АК – активированный комплекс

Рис. 5.13. Графическое определение температуры (T) (рис. 5.13). С по- энергия активации химической реакции E_A

ЛИТЕРАТУРА

Мощно 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 (5.49) значения констант скорости химической реакции при двух различных температурах (T_1 и T_2). Преобразовав уравнение (5.49) в виде (5.51)

$$K_{T_3} = K_{T_1} \cdot \exp \left[\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) \right],$$

или (5.51)

с его помощью можно рассчитать константу скорости химической реакции при температуре T_3 , для чего необходимо знать величину E_A , а также значение при любой температуре T_1 .

$$\left(K_{T_1} \text{ и } K_{T_2} \right) \\ K_{T_3} = K_{T_1} \cdot \exp \left[\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) \right]$$

1. Курс физической химии / Под ред. Я. И. Терасимова. – М.: Химия, 1970. – Т. 1; 1973. – Т. 2.
2. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999.
3. Киреев В. А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975.
4. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1988.
5. Карапетьянц М. X. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975.
6. Голиков Г. А. Руководство по физической химии. – М.: Высшая школа, 1988.
7. Глазов В. М. Основы физической химии. – М.: Высшая школа, 1981.
8. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. – М.: Химия, 1978.
9. Физическая химия / Под ред. К. С. Краснова. – М.: Высшая школа, 1995.
10. Еремин В. М. Основы химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1976.
11. Шмид Р., Сапунов В. Н. Неформальная кинетика. – М.: Мир, 1985.
12. Петров Г. С., Паньков В. В., Карпович В. В. Введение в физическую химию. – Минск: УП «Технопринт», 2003. – Ч. 1.
13. Шершавина А. А. Физическая и коллоидная химия. – Минск: Унверсітэцкі Цэнтр, 1995.
14. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Д.: Химия, 1983.
15. Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1983.
16. Задачи по физической химии / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. – М.: Экзамен, 2002.
17. Практические работы по физической химии / Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Д.: Химия, 1982.
18. Дудчик Г. П., Жарский И. М. Равновесная электрохимия. Электроды и гальванические элементы. – Минск: БГТУ, 2000.
19. Дудчик Г. П., Жарский И. М. Термодинамика химического равновесия. – Минск: БГТУ, 2004.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
1. Основы химической термодинамики	4
1.1. Основные понятия химической термодинамики	5
1.2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, теплота, работа	7
1.3. Теплота процессов при постоянном объеме (Q_p) и постоянном давлении (Q_p). Связь между Q_p и Q_p для химических реакций	9
1.4. Расчет стандартного теплового эффекта химической реакции. Закон Гесса, следствия из него	11
1.5. Теплоемкость вещества при постоянном объеме и давлении	13
1.6. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа	15
1.7. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Второй закон термодинамики	18
1.8. Расчет изменения энтропии в различных процессах	21
1.9. Третий закон термодинамики. Постулат Планка. Абсолютная энтропия вещества, ее экспериментальное определение	24
1.10. Расчет изменения энтропии химической реакции при различных температурах	25
1.11. Термодинамические потенциалы	26
1.12. Характеристические функции. Уравнения Гиббса – Гельмгольца	31
1.13. Понятие о химическом потенциале	33
2. Химическое равновесие	36
2.1. Понятие о химическом равновесии. Константа равновесия химической реакции, способы ее выражения	36
2.2. Уравнение изотермы химической реакции	41
2.3. Вычисление состава равновесной смеси, равновесной степени превращения исходных реагентов и равновесного выхода продукта реакции	45
2.4. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры. Уравнение изобары Вант-Гоффа	48
2.5. Влияние различных факторов на положение химического равновесия. Принцип Ле Шателле	52
3. Фазовое равновесие	57
3.1. Фазовое равновесие. Основные понятия и определения	57
3.2. Условия равновесия в гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса	60
3.3. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса	62
3.4. Диаграммы состояния однокомпонентных систем	67
3.5. Фазовое равновесие в двухкомпонентных системах. Идеальные и реальные растворы	70
3.6. Давление насыщенного пара над раствором. Закон Рауля. Закон Генри	74
3.7. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар». Правило рычага. Законы Коновалова	77
3.8. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «твердое тело – жидкость» (диаграммы плавкиости)	90
3.8.1. Диаграмма плавкиости двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях	91
3.8.2. Диаграмма плавкиости двухкомпонентной системы эвтектического типа	92
3.8.3. Диаграмма плавкиости двухкомпонентной системы перитектического типа	94
3.8.4. Диаграмма плавкиости двухкомпонентной системы с образованием конгруэнтно плавящегося химического соединения	96
3.8.5. Диаграмма плавкиости двухкомпонентной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося химического соединения	97
4. Электрохимия	99
4.1. Предмет электрохимии. Сильные и слабые электролиты. Закон разведения Оствальда	99
4.2. Сильные электролиты. Активность, средние ионные активность и коэффициент активности. Ионная сила раствора	102
4.3. Удельная, молярная и эквивалентная электрическая проводимость. Закон Кошваруша	105
4.4. Электроды. Электродные потенциалы	113
4.5. Классификация электродов	117
4.5.1. Электроды I рода	117

4.5.2. Электроды II рода	120
4.5.3. Окислительно-восстановительные электроды	122
4.6. Гальванические элементы. Электродвижущая сила гальванического элемента	123
4.7. Классификация гальванических элементов	125
4.7.1. Химический гальванический элемент с переносом ...	126
4.7.2. Химический гальванический элемент без переноса ...	128
4.7.3. Концентрационный гальванический элемент с переносом	130
4.7.4. Концентрационный гальванический элемент без переноса	133
4.8. Термодинамика гальванического элемента	134
5. Химическая кинетика	136
5.1. Предмет химической кинетики. Основной постулат химической кинетики	136
5.2. Применение основного постулата химической кинетики к необратимым реакциям	144
5.2.1. Необратимые реакции 0-го порядка	145
5.2.2. Необратимые реакции 1-го порядка	146
5.2.3. Необратимые реакции 2-го порядка	148
5.2.4. Необратимые реакции 3-го порядка	150
5.2.5. Необратимые реакции <i>n</i> -го порядка	151
5.3. Методы определения порядка реакции	152
5.3.1. Метод подбора (подстановки)	154
5.3.2. Графический метод	155
5.3.3. Метод периода полупревращения	156
5.3.4. Дифференциальный метод Вант-Гоффа	158
5.4. Зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа	160
5.5. Уравнение Аррениуса. Энергия активации химической реакции, ее экспериментальное определение	161
Литература	165

Учебное издание

Кулындюк Андрей Иванович
Петров Геннадий Стефанович

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тексты лекций

Редактор *Е. И. Толян*

Компьютерная верстка *О. Ю. Шаниндрович*

Подписано в печать 07.09.2006. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 9,8. Уч.-изд. л. 10,1.

Тираж 300 экз. Заказ .

Учреждение образования

«Белорусский государственный технологический университет».

220050. Минск, Свердлова 13а.

ЛП № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии Учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».

220050. Минск, Свердлова, 13.

ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.

