

А. Г. СТРОМБЕРГ, Д. П. СЕМЧЕНКО

54707
236

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ ПРОФ. А. Г. СТРОМБЕРГА

Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для химико-технологических
специальностей вузов



МОСКВА — «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1973

Стромберг А. Г., Семченко Д. П.
С86 Физическая химия. Под. ред. А. Г. Стром-
берга. Учеб. пособие для вузов. М., «Высш.
школа», 1973.
480 с. с илл.

В учебном пособии рассматриваются основные вопросы физи-
ческой химии: строение вещества, химическая и статистическая
термодинамика, электрохимия, химическая кинетика, катализ.
Изложение теоретических вопросов подтверждено математически-
ми выводами. Книга написана на современном уровне с использо-
ванием новых достижений в области квантовой химии, химической
кинетики и катализа, электрохимии и т. п. Количественные ха-
рактеристики приведены в Международной системе единиц СИ.

С $\frac{0254-419}{001(01)-73}$ 73-73

С86

Рецензенты: проф. В. П. Машовец (ЛТИ
им. Ленсовета) и проф.
Л. А. Николаев (МИИТ)



ПРЕДИСЛОВИЕ

В пособии рассматриваются наиболее общие теоретические положения и закономерности физической химии.

Данное пособие ставит перед собой две задачи:

1) дать теоретические основы химической технологии будущему инженеру-химику,

2) дать основы физико-химических знаний будущему научному работнику. В связи с указанными задачами более подробно рассмотрены закономерности физической химии, используемые в химической технологии.

Теория химической связи и строения молекул излагается на основе теории Шрёдингера. Расчеты абсолютных энтропий и констант равновесия ведутся на основе постулата Планка и т. п. Если данная закономерность может быть выведена несколькими способами, то в книге выбирается наиболее строгий и общий путь. Так, например, в химической термодинамике мы отказались от метода циклов и все выводы даем при помощи метода функций.

В частности, все условия равновесия получены в этой книге методом химического потенциала Гиббса в связи с универсальностью этого метода.

В изложении материала использован опыт преподавания курса физической химии в Томском и Новочеркасском политехнических институтах.

Большие изменения произошли в изложении квантовой химии и теории химической связи в переводной и отечественной литературе и в преподавании теории строения вещества. Поэтому нам представлялось бесцельным повторно знакомить студентов III курса с качественными представлениями теории валентных связей и электронным строением молекул (форма электронных орбиталей, гибридизация, направленные валентности и др.), изучаемыми ими на I курсе. В то же время в ряде переводных и отечественных учебных пособий появилось вполне доступное изложение приближенных методов расчета молекул, основанных на методе молекулярных орбиталей: метод молекулярных орбиталей в приближении Хюккеля (МОХ), теория кристаллического поля, теория поля лигандов и др. В связи с этим изложены количественные квантовохимические расчеты на основе строгого решения уравнения Шрёдингера для атома водорода (введение трех квантовых чисел n , l и

и установление формы s -, p - и d -орбиталей) и приведены приближенные квантовохимические расчеты по методу молекулярных орбиталей (МО ЛКАО) для молекул с сопряженными связями в органической химии и для координационных соединений в неорганической химии.

Авторы отказались от традиционного изложения второго начала термодинамики на основе рассмотрения обратимо работающего цикла Карно. По мнению авторов, принцип Каратеодори об адиабатной недостижимости некоторых состояний позволяет значительно логичнее, проще и яснее обосновать второе начало, чем рассмотрение цикла Карно.

Термодинамическая теория растворов изложена строго последовательно на основе учения о парциальных мольных величинах и химическом потенциале. Каждое равновесное свойство раствора выражается сначала через химический потенциал, а затем, используя термодинамическое выражение для химического потенциала, через активность или концентрацию; рассматриваются термодинамические закономерности для равновесных свойств растворов различных типов: идеальных, бесконечно разбавленных и неидеальных.

Кинетика электрохимических процессов изложена последовательно на основе теории замедленного разряда и теории двойного электрического слоя. В логической последовательности получены выражения для стационарных электродных процессов трех типов: обратимых, квазиобратимых и необратимых. Менее подробно рассмотрены нестационарные процессы.

В связи с большой практической важностью статистической термодинамики для вычисления термодинамических функций значительное внимание уделено в книге этому вопросу. Большое внимание уделено также теории активного комплекса в химической кинетике и катализе.

Учитывая большое значение гетерогенного катализа в современной химической технологии, изложение этого вопроса в книге расширено по сравнению с прежними учебниками физической химии. При этом использованы материалы 8-го международного конгресса по катализу. В частности, отмечено важное значение соотношения Бренстеда-Поляни, которое открывает путь предвидения каталитического действия в группах одноподобных катализаторов.

Параграфы IB—ID, ID, IVA, VA—VB, VIIБ, VIIБ—VIIIБ написаны Д. П. Сёмченко; параграфы IVБ, VIIБ—VIIIГ, VIIIА—D. П. Сёмченко и А. Г. Стромберг совместно; параграфы IIБ, IIГ—IIВ, VIA, VIIД, VIIIГ—IXБ—А. Г. Стромберг. Параграфы IA—IB написаны доцентом Н. А. Колпаковой и параграф IIВ—доцентом В. А. Иголинским. Общее планирование материала и редактирование всего учебника проведено А. Г. Стромбергом.

Конспекты своих лекций любезно предоставили в распоряжение авторов акад. Г. К. Боресков и проф. В. П. Машовец. Много полезных советов при просмотре отдельных глав и параграфов дали доц. В. П. Лопатинский, доц. А. А. Медвинский, доц. Г. Г. Гавельев и доц. А. А. Батаки, ст. н. с. В. В. Поповский и доц. А. В. Крав-

цов и многие другие. Ценные советы и полезные критические замечания сделали проф. Л. А. Николаев (МИИТ) и коллективы кафедр физической химии МГУ и ЛТИ им. Ленсовета, рецензировавшие пособие. Всем этим лицам, а также многим другим, принимавшим участие в оформлении и подготовке учебного пособия к печати, авторы выражают свою глубокую благодарность.

Авторы будут весьма признательны всем лицам, которые помогут своей критикой и замечаниями улучшить данную книгу.

Авторы

Физическая химия раскрывает существо химических процессов. Химические реакции связаны с разнообразными физическими процессами: теплопередачей, поглощением или выделением тепла, поглощением или излучением света, электрическими явлениями, изменением объема и др. В химических реакциях всегда осуществляется тесная связь физических и химических явлений; изучение этой взаимосвязи — основная задача физической химии. Главное внимание в физической химии уделяется исследованию законов протекания химических процессов, состояния химического равновесия, изучению строения и свойств молекул, что позволяет решать основную задачу физической химии — предсказание хода химического процесса и конечного результата. Это приводит к возможности управления химическим процессом, т. е. к обеспечению наиболее быстрого и полного, наиболее оптимального проведения реакций.

Такие важнейшие производственные процессы в области химической технологии, как синтез и окисление аммиака, контактное получение серной кислоты, производство этанола из природного газа, крекинг нефти, получение чугуна в доменных печах, производство алюминия и многие другие всецело основаны на результатах физико-химического исследования реакций, лежащих в основе этих процессов.

Название и определение содержания физической химии впервые дано М. В. Ломоносовым (1752): «Физическая химия — наука, которая должна на основании положений и опытов физических объяснить причину того, что происходит через химические операции в сложных телах». Важнейшие теоретические и экспериментальные исследования Ломоносова привели его к открытиям, на которых и сейчас в значительной степени базируется физическая химия. Ломоносов близко подошел к правильному определению принципа сохранения материи и движения. Атомистические воззрения Ломоносова привели его к выводу о кинетической природе теплоты, что позволило ему предположить необходимость существования «наибольшей и последней степени холода», т. е. предельно низкой температуры, отвечающей полному прекращению движения частиц, а также отметить невозможность самопроизвольного перехода теплоты от более холодного тела к более тепловому, что является в настоящее время одной из формулировок второго начала термодинамики.

В течение последующего столетия проводились исследования, на основе которых было сделано много важных открытий и обобщений. Шееле в Швеции (1773) и Фонтана во Франции (1777) открыли адсорбцию газов; Т. Е. Ловиц в России (1785) открыл адсорбцию из растворов. Лавуазье и Лаплас во Франции (1779—1784) изучали теплоемкости и тепловые эффекты реакций. В начале XIX в. Дэви в Англии и Тенаром во Франции были открыты каталитические реакции, а Берцелиус в Швеции (1835) развил далее представления о катализе.

Основы электрохимии были заложены исследованиями по гальваническим элементам, электролизу и переносу тока в электролитах. Гальвани и Вольты в Италии создали в 1799 г. гальванический элемент. В. В. Петров в России (1802) открыл явление электрической дуги. Т. Гротгус в России в 1805 г. заложил основы теории электролиза. В 1800 г. Дэви выдвинул электрохимическую теорию взаимодействия веществ: он широко применил электролиз для химических исследований. М. Фарадей, ученик Дэви, в 1833—1834 гг. сформулировал количественные законы электролиза. Б. С. Якоби в России, решая вопросы практического использования процесса электролиза, открыл в 1836 г. гальванопластику.

В первой половине XIX в. благодаря трудам Д. Дальтона в Англии (1801—1803), Л. Гей-Люссака во Франции (1802) и А. Авогадро в Италии (1811), открывших важнейшие законы газообразного состояния, получили широкое развитие атомистические представления. К этому же периоду относятся работы Г. И. Гесса (1802—1856) по термохимии.

Преподавание в России физической химии как самостоятельной науки впервые после М. В. Ломоносова ввел проф. Н. Н. Бекетов в 1860 г. в Харьковском университете.

К. Гульдбергом и П. Вааге в Норвегии (1864—1867) и В. Гиббсом в США (1873—1878) было развито термодинамическое учение о химическом равновесии, а Ле-Шателье во Франции (1884) открыл общий принцип смещения равновесий при изменении внешних условий. В работах голландского химика Я. Вант-Гоффа получила развитие термодинамическая теория химического равновесия. Им же была разработана количественная теория разбавленных растворов (1885—1889). Перенос электричества в растворах исследовался в Германии И. Гитторфом (1824—1914) и Ф. Кольраушем (1840—1910). Шведский ученый С. Аррениус развил в 1883—1887 гг. теорию электролитической диссоциации. Глубокий след в развитии физической химии оставил А. М. Бутлеров (1828—1886), создавший теорию строения органических соединений.

Великий русский химик Д. И. Менделеев (1834—1907) открыл существование критической температуры (1860), вывел общее уравнение состояния газов (1874) и разработал химическую теорию растворов (1887). Д. П. Коновалов (1889), ученик Менделеева, является одним из основоположников теории растворов.

В конце XIX в. был сделан ряд крупных открытий в области учения о строении вещества, которые доказали сложность строения

атома и сыграли огромную роль в развитии физической химии. К ним относятся открытия электрона Перреном (1895) и Томсоном (1897), квантовой природы света Планком (1900), существования светового давления П. Н. Лебедевым (1899), изучение (начиная с 1898 г.) явлений радиоактивности П. Кюри и М. Склодовской-Кюри. К началу XX в. физическая химия определялась как наука, изучающая строение вещества, химическую термодинамику, включая термохимию и учение о равновесиях, растворы, химическую кинетику и электрохимию. Были применены новые теоретические методы и на первый план выступили исследования строения атомов, молекул и кристаллов.

Наиболее бурно в XX столетии развивалось учение о строении вещества, в особенности о строении атомов и молекул. Крупным достижением в этой области была ядерная теория атома, предложенная Резерфордом (1911), получившая развитие в первой количественной теории атома водорода, разработанной датским физиком Н. Бором (1913).

Исследование природы химической связи и строения молекул развивалось параллельно с изучением строения атома. К началу двадцатых годов текущего столетия Косселем и Льюисом были разработаны основы электронной теории химической связи. Гейтлером и Лондоном (1927) была развита квантовомеханическая теория химической связи. Тогда же получили развитие учение о полярной структуре молекул и теория межмолекулярного взаимодействия. Основываясь на крупнейших открытиях физики в области строения атомов и используя теоретические методы квантовой механики и статистической физики, а также новые экспериментальные методы, такие как рентгеновский анализ, спектроскопия, масс-спектрометрия, магнитные методы, метод меченых атомов и другие, физики и физико-химики добились больших успехов в изучении строения молекул и кристаллов и в познании природы химической связи и законов, управляющих ею.

Большое развитие получило учение о скоростях химических реакций, т. е. химическая кинетика, связываемая теперь конкретно с исследованиями строения молекул и прочности связей между атомами в молекуле. Возникли и успешно развиваются новые разделы физической химии: магнетохимия, радиационная химия, физическая химия высокополимеров, физическая химия силикатов, газовая электрохимия и др.

Проникновение в строение атомов и молекул и глубокое изучение их свойств дало сильнейшее оружие в борьбе за материалистическое мировоззрение, которая особенно остро происходила в начале XX в. Развитие физики и химии показало глубокую правоту положений В. И. Ленина, выдвинутых в его книге «Материализм и эмпириокритицизм» (1902), так как методами этих наук было доказано реальное существование атомов и элементарных частиц как составных частей материального мира, а в последние годы показана изменчивость и взаимопревращаемость элементарных частиц.

Как и другие науки, физическая химия и отдельные ее разделы возникали или начинали развиваться особенно быстро и успешно в те периоды, когда та или иная практическая потребность вызывала необходимость быстрого развития какой-либо отрасли промышленности, а для этого развития требовалась прочная теоретическая основа. Здесь необходимо отметить крупные исследования Н. С. Курнакова (1860—1941) по физико-химическому анализу, работы в области электрохимии А. Н. Фрумкина, создание теории цепных реакций Н. Н. Семеновым, разработку теории гетерогенного катализа А. А. Баландиным. Физической химии принадлежит ведущая роль при решении многочисленных проблем, стоящих перед химической наукой и практикой.

В настоящее время физическая химия представляет самостоятельную дисциплину со своими методами исследования и является теоретической базой прикладных химико-технологических дисциплин. Она основывается на применении методов термодинамики, молекулярно-кинетической теории и квантовой химии.

ГЛАВА I

УЧЕНИЕ О СТРОЕНИИ ВЕЩЕСТВА

А. ОСНОВЫ ТЕОРИИ АТОМА

§ 1. Корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц. Уравнение Шрёдингера

К концу XIX и первой четверти XX в. совокупность накопившихся экспериментальных данных привела к мысли о том, что движения вещественных объектов в малых пространственных областях атомно-молекулярных размеров существенным образом отличаются от доступных наблюдению крупномасштабных движений, описываемых классической механикой.

Общей и важнейшей чертой этих опытных фактов стало выявление для движения объектов малой массы (микрочастиц — электронов, протонов и т. п.) в малых пространственных областях удивительного сочетания свойств корпускул и волн. Например, для электронов характерно наличие типично волновых явлений, таких как интерференция и дифракция. В то же время кинетическая энергия E_k и импульс p электрона связаны таким же соотношением, как и у частицы в классической механике:

$$E_k = \frac{p^2}{2m},$$

где m — масса частицы. В случае фотоэффекта или при столкновениях электроны ведут себя как объекты, обладающие чертами явно корпускулярного характера.

Сочетание корпускулярных и волновых свойств в едином движении называется корпускулярно-волновым дуализмом. Этот дуализм противоречит основным положениям классической физики и свидетельствует о том, что движения в атомно-молекулярных областях должны описываться на основе принципиально новых законов. Лишь при переходе к крупномасштабным движениям эти законы должны переходить в законы классической механики.

Законы движения микрочастиц устанавливаются квантовой механикой. В отличие от координатно-импульсного способа задания состояния в классической механике, в квантовой механике состояние задается некоторой функцией пространственных координат и времени, так называемой волновой функцией $\psi(x, y, z, t)$.

Вместо уравнения Ньютона в качестве основного закона, при помощи которого можно определять состояния для всего многообразия конкретных систем, используют уравнение Шрёдингера:

$$\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \psi(x, y, z, t), \quad (I, 1)$$

где $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа*; $\hbar = h/2\pi$; h — постоянная Планка; $V(x, y, z)$ — потенциал сил, действующих на микрочастицу.

Уравнение Шрёдингера (I, 1) описывает общий закон движения для одной микрочастицы и является одним из постулатов квантовой механики. Справедливость этого уравнения подтверждается согласием с опытом всех следствий, вытекающих из него в совокупности с другими постулатами квантовой теории.

Волновые функции, являющиеся решением уравнения Шрёдингера, могут быть сложными функциями пространственных переменных и времени и зависеть от конкретного вида $V(x, y, z)$. В простейшем случае свободного микродвижения при полном отсутствии внешних сил, т. е. при $V(x, y, z) = 0$, уравнение (I, 1) допускает решение в виде плоских монохроматических волн. При этом длина волны λ связана с импульсом p микрочастицы уравнением де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{p}.$$

Связь волновой функции $\psi(x, y, z, t)$ с измеримыми величинами устанавливается системой постулатов, образующих основу квантовой теории. Из квантовой механики вытекает, что, в отличие от классической механики, при описании микродвижения в общем случае физические величины являются неопределенными. В каждый момент времени применительно к определенному состоянию может быть задан лишь целый набор потенциально возможных численных значений и распределение вероятностей для этих значений, т. е. состояние в каждый момент времени может быть сопоставлено лишь со статистикой физической величины. Так, например, квадрат модуля волновой функции

$$|\psi(x, y, z, t)|^2 = \psi\psi^*,$$

где ψ^* — комплексно-сопряженная функция**, характеризует плотность вероятности того, что микрочастица в момент времени t обладает координатами x, y, z . Величина

$$W = \int_{\sigma_0} |\psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz$$

* Оператор — это символ, указывающий определенную совокупность операций, которые должны быть выполнены над функцией.

** В общем случае волновые функции являются комплексными.

задает вероятность того, что микрочастица (электрон) в момент времени t находится в объеме v_0 в окрестности некоторой точки с координатами x_0, y_0, z_0 .

Обычно используют нормированные волновые функции

$$\int_{\infty} \psi \psi^* dx dy dz = 1 \quad (1, 2)$$

(интегрирование по всему пространству). Это отвечает тому, что используется шкала вероятностей, в которой вероятность достоверного события принимается равной единице. В связи с тем, что решения уравнения (1, 1) всегда могут быть умножены на произвольную константу, то ненормированную волновую функцию можно умножить на нормировочный множитель A , чтобы при этом

$$\int_{\infty} A^2 \psi \psi^* dx dy dz = 1,$$

т. е. A определяется из уравнения

$$A = \left(\int \psi \psi^* dx dy dz \right)^{-1/2}. \quad (1, 3)$$

В соответствии с тем, что волновые функции задают статистику величин, в частности статистику координат, они должны быть конечными, непрерывными и однозначными. Эти требования, налагаемые в теории на решения уравнения (1, 1), приводят к квантованию, т. е. дискретности допустимых значений ряда физических величин.

Итак, волновая функция $\psi(x, y, z, t)$ в каждый момент времени t определяет, в частности, распределение вероятности местоположений микрочастицы при ее проявлении как целого. Это распределение вероятности иногда называют облаком вероятности или электронным облаком. Условные изображения электронных облаков весьма распространены и очень полезны, в частности, при анализе возможных химических взаимодействий. Распределение плотности в электронном облаке определяет распределение плотности вероятности возможных локализаций электрона как целого в различных точках пространства.

Рассмотрим стационарные состояния, т. е. такие, в каждом из которых полная энергия микрочастицы E не меняется со временем (представляет собой интеграл движения). Молекула с установившейся системой химических связей — это система взаимодействующих ядер и электронов в некотором стационарном состоянии.

Волновые функции стационарных состояний могут быть представлены в виде

$$\psi(x, y, z, t) = \varphi_E(x, y, z) f_E(t),$$

где указано, что пространственная часть волновой функции $\varphi_E(x, y, z)$ и временная часть $f_E(t)$ относятся к определенному значению E полной энергии. После разделения переменных уравнение (1, 1) сво-

дится к двум независимым уравнениям, связанным между собой лишь константой E :

$$i\hbar \frac{df_E(t)}{dt} = E f_E(t), \quad (I, 4)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \varphi_E(x, y, z) = E \varphi_E(x, y, z). \quad (I, 5)$$

Решение уравнения (I, 4) для стационарного состояния имеет вид

$$f_E(t) = \text{const} e^{-\frac{i}{\hbar} Et}. \quad (I, 6)$$

Уравнение (I, 5) называется уравнением Шрёдингера для стационарных состояний. При его решении одновременно определяются волновые функции и допустимые значения E полной энергии микросистемы.

При стационарном состоянии время может быть исключено при анализе физических величин. Это обусловлено тем, что статистика всех физических величин не зависит от времени. Так, в частности, плотность вероятности

$$|\Psi|(x, y, z)|^2 = \text{const} |\varphi_E(x, y, z)|^2,$$

так как

$$|f_E(t)|^2 = e^{-\frac{i}{\hbar} Et} e^{\frac{i}{\hbar} Et} = 1.$$

Таким образом, при стационарных состояниях электронное облако не меняется со временем.

Уравнение (I, 1) часто записывают в более компактной форме:

$$\hat{E} \varphi_E(x, y, z) = E \varphi_E(x, y, z), \quad (I, 6, a)$$

где $\hat{E}$ — оператор полной энергии (гамильтониан), равный

$$\hat{E} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z). \quad (I, 7)$$

Рассмотрим свойство ортогональности волновых функций. Если в атомной или молекулярной системе представлены состояния, задаваемые некоторыми функциями $\varphi_i(x, y, z)$ и $\varphi_j(x, y, z)$, то эти состояния (волновые функции) называются ортогональными, если интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i \varphi_j dx dy dz = 0. \quad (I, 8)$$

Этот интеграл называется интегралом ортогональности или перекрывания. Отличие его от нуля может служить мерой неортогональности. Условие взаимной ортогональности двух функций представлено на рис. 1.

Квантовомеханическая теория атома и молекулы сводится к нахождению удовлетворяющих уравнению Шрёдингера волновых функций ψ и значений энергий E . Рассмотрим решение уравнения Шрёдингера для электрона в потенциальном поле ядра. Примерами такой системы являются атом водорода и водородоподобные атомы, т. е. одноэлектронные ионы с зарядом Ze ядра.

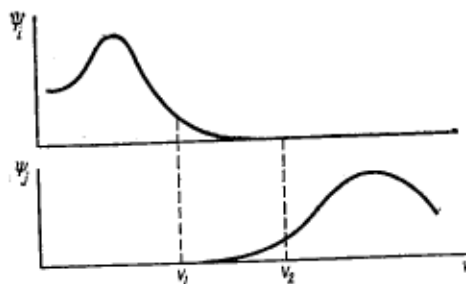


Рис. 1. Две взаимноортогональные волновые функции

§ 2. Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода. Квантовые числа

Для атома водорода уже в 1927 г. были получены точные решения уравнения Шрёдингера. Эти решения приводят к понятиям атомной орбитали, квантовых чисел и квантованию энергии, которые являются фундаментальными в современной теории валентности. Атом водорода состоит из электрона и протона. Если r — расстояние между этими частицами, то их потенциальная энергия равна $-e^2/r$. Так как протон значительно тяжелее электрона, при рассмотрении движения электрона в атоме водорода можно считать, что протон покоится и находится в центре масс. Тогда уравнение Шрёдингера для электрона в атоме водорода запишется так*:

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi(x, y, z) = 0. \quad (1, 9)$$

Решать уравнение Шрёдингера проще в сферических координатах**.

Введя в уравнение (1, 9) вместо декартовых сферические координаты, получим

* В действительности протон не является центром масс. Чтобы это учесть, в соотношение (1, 8) вводится так называемая приведенная масса протона и электрона $mM/(m+M)$. Так как масса протона значительно больше массы электрона, приведенная масса очень близка к m .

** Связь между сферическими координатами r, θ, φ и декартовыми координатами x, y, z (рис. 2) (протон находится в начале координат) выражается соотношениями: $x = r \sin \theta \cos \varphi$, $y = r \sin \theta \sin \varphi$, $z = r \cos \theta$. Область изменения сферических координат: $0 < r < \infty$, $0 < \theta < \pi$, $0 < \varphi < 2\pi$.

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2} + \\ + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi(r, \vartheta, \varphi) = 0. \quad (I, 10)$$

Для решения дифференциального уравнения (I, 10) второго порядка в частных производных по трем переменным r , ϑ и φ его делят на три уравнения, в каждом из которых волновая функция ψ

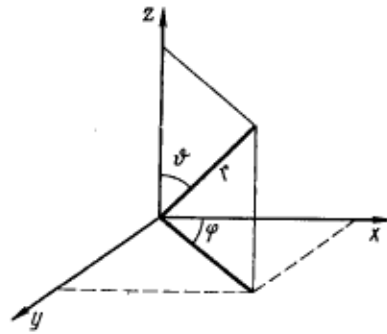


Рис. 2. Преобразование декартовых координат в сферические

является функцией только одного переменного. Для этого полагают, что волновая функция $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ может быть представлена в виде произведения трех волновых функций, каждая из которых содержит только одну из трех переменных:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \Phi(\varphi) R(r) \Theta(\vartheta). \quad (I, 11)$$

В результате подстановки уравнения (I, 11) в (I, 10) уравнение Шрёдингера для движения электрона относительно ядра примет вид

$$\Theta \Phi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R \Phi}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \right) + \\ + \frac{R \Theta}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \Phi R \Theta = 0. \quad (I, 12)$$

Умножая уравнение (I, 12) на $r^2 \sin^2 \vartheta / R \Theta \Phi$, получим

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \vartheta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \right) + \\ + r^2 \sin^2 \vartheta \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = - \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}. \quad (I, 13)$$

В связи с тем, что выражение в правой части уравнения (I, 13) зависит только от φ , а выражение в левой части — только от r

и ϑ , обе части уравнения должны быть равны некоторой постоянной величине, которую обозначим m^2 . При этом

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0 \quad (I, 14)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2\vartheta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{r^2 \sin^2\vartheta 2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = \\ = - \frac{\sin\vartheta}{\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial\vartheta}{\partial\vartheta} \right) + m^2. \end{aligned} \quad (I, 15)$$

Разделив выражение (I, 15) на $\sin^2\vartheta$, получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + r^2 \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = \\ = - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta} - \frac{1}{\vartheta \sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial\vartheta}{\partial\vartheta} \right). \end{aligned} \quad (I, 16)$$

В уравнении (I, 16) левая часть зависит только от r , а правая часть — только от ϑ ; следовательно, обе части уравнения равны некоторой постоянной, которую обозначим β . При этом равенство (I, 16) преобразуется в два уравнения:

$$\frac{m^2\vartheta}{\sin^2\vartheta} - \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{d\vartheta}{d\vartheta} \right) - \beta\vartheta = 0, \quad (I, 17)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\beta}{r^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) R = 0. \quad (I, 18)$$

Проведем исследование уравнений (I, 14), (I, 17) и (I, 18). Дифференциальное уравнение (I, 14) известно в математической физике как уравнение гармонических колебаний. Решение его (Φ -уравнения) в экспоненциальной форме имеет вид

$$\Phi = Ae^{\pm im\varphi}. \quad (I, 19)$$

Чтобы данная функция была решением волнового уравнения (I, 14), она должна быть однозначной в пределах изменения угла φ (0, 2π), т. е. $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$ или $Ae^{\pm im0} = Ae^{\pm im2\pi}$.

Отсюда получим

$$1 = e^{\pm im2\pi}. \quad (I, 20)$$

Соотношение (I, 20) справедливо, если m — целое число с любым знаком *:

$$m = \pm 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

* Чтобы убедиться в этом, напишем решение уравнения (I, 18) в тригонометрической форме:

$$\Phi = B \sin m\varphi + C \cos m\varphi.$$

Отсюда из условия $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$ получим

$$C = B \sin m2\pi + C \cos m2\pi.$$

Это равенство осуществляется только при целочисленных значениях m .

m называется магнитным квантовым числом. Оно характеризует проекцию момента количества движения электрона около ядра на направление магнитного поля и аналогично магнитному квантовому числу в теории Бора. Величина A в уравнении (1, 19) выбирается из условия нормировки:

$$\int \psi \psi^* d\varphi = 1 \text{ или } A^2 \int_0^{2\pi} e^{-im\varphi} e^{im\varphi} d\varphi = 1,$$

откуда $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

Окончательный вид нормированной волновой функции

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi}. \quad (1, 21)$$

Решение уравнения (1, 17) известно в математике как уравнение Лежандра, которое имеет следующее нормированное решение:

$$\Theta = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^m \cos \vartheta, \quad (1, 22)$$

где P_l^m — присоединенная функция Лежандра степени l и порядка $|m|$; $l(l+1) = \beta$, причем разрешенными значениями l являются

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (1, 23)$$

откуда видно, что свойства l подобны свойствам побочного квантового числа в теории Бора.

Из уравнения (1, 22) видны ограничения для квантового числа m , а именно $|m| \leq l$, так как иначе получается факториал отрицательного числа и решения уравнения (1, 22) лишаются физического смысла. Отсюда получаем соотношение между m и l :

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots \pm l. \quad (1, 24)$$

Это те же самые ограничения, которые были необходимы для магнитного квантового числа в теории Бора.

Приведем развернутые выражения функции Θ при нескольких значениях параметров l и m . Например, при $l=0$ и $m=0$

$$\Theta = \sqrt{\frac{(2 \cdot 0 + 1)(0)!}{2(0)!}} \cos \vartheta = \frac{\sqrt{2}}{2} \cos \vartheta,$$

при $l=1$, $m=0$

$$\Theta = \sqrt{\frac{(2+1)1!}{2 \cdot 1!}} P_1^0 \cos \vartheta = \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \vartheta \text{ и т. д.}$$

Уравнение (1, 18) для R -функции известно в математике как уравнение Лягева и его нормированное решение имеет вид

$$\left(\frac{2z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad (1, 25)$$

где $a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2\mu^2}$; $\rho = \frac{r}{na_0}$; $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ — присоединенный полином Лягге-
ра; n — целочисленный коэффициент, который может принимать лю-
бые положительные значения от 1 до ∞ , т. е.

$$n = 1, 2, 3 \dots \infty \quad (I, 26)$$

Если подставить формулу (I, 25) в (I, 18) и учесть, что $\beta = l(l+1)$,
то получаем выражение энергии атома водорода ($z=1$)

$$E = -\frac{2\pi^2\mu e^4}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (I, 27)$$

Следует отметить резкое отличие найденного результата от кар-
тины, наблюдаемой для частицы, движение которой описывается зако-
нами классической механики. Энергия классической частицы может
принимать любые значения. Как видно из уравнения (I, 27), энергия
частицы, для которой справедливы законы квантовой механики,
может принимать только ряд строго определенных значений, харак-
теризуемых целочисленным коэффициентом n . Таким образом, энер-
гия электрона, движущегося относительно ядра, оказывается кван-
тованной. При этом параметр n может быть отождествлен с главным
квантовым числом атома в теории Бора. Введение главного кванто-
вого числа и предположение о квантовании энергии является одним
из основных постулатов в теории Бора. В квантовой же механике
это положение служит необходимым условием решения радиальной
части волнового уравнения Шрёдингера. Поскольку в уравнении
(I, 27) n не может равняться нулю, то $E \neq 0$, т. е. минимальная
энергия атома водорода отвечает значению $n=1$:

$$E_{\min} = -\frac{2\pi^2\mu e^4}{\hbar^2}. \quad (I, 28)$$

Этот вывод имеет общее значение: не существует такого состояния
вещества, в котором энергия его частиц могла быть равна нулю.

Таким образом, волновая функция, описывающая движение
электрона, зависит от трех квантовых чисел: n , l и m . Чтобы эта
функция была конечна, непрерывна и однозначна, все квантовые
числа должны быть целочисленными. Обычно значения квантовых
чисел ставят как индексы у волновой функции: n обозначается
цифрами 1, 2, 3, Для разных численных значений l исполь-
зуют буквенные обозначения:

$$\begin{array}{cccccc} l=0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ & s & p & d & f & g & h \end{array}$$

Таким образом, для $n=1$, $l=0$ ψ_{1s} ; для $n=2$, $l=1$ ψ_{2p} .

Помимо указанных в квантовой химии употребительны дополни-
тельные индексы. Например, $2p$ -состояния обозначают ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} ,
 ψ_{2p_z} . Индексы x , y , z фиксируют ориентацию электронных облаков
 $2p$ -состояний в пространстве.

Поскольку энергия электрона в атоме водорода определяется величиной n и не зависит от остальных квантовых чисел, то может быть несколько состояний электронов с одинаковой энергией. Такие состояния называются вырожденными. Вырождение исчезает при воздействии на электрон в атоме водорода внешнего электрического и магнитного полей.

Экспериментальные факты указывают на существование у ряда микрочастиц, например, у электронов, протонов, нейтронов, специфической внутренней степени свободы. С этой внутренней степенью свободы связан некоторый собственный механический момент частицы, не зависящий от ее орбитального движения. Этот механический момент частицы зависит от квантового числа, которое называется спином и равно $s = \pm 1/2$. Спиновое квантовое число не входит в уравнение Шрёдингера.

В релятивистской квантовой механике, развитой Дираком, спиновое квантовое число выводится как следствие математических соотношений наряду с другими тремя квантовыми числами.

§ 3. Орбитали атома водорода

Одноэлектронные волновые функции $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ для атома водорода часто называют атомными орбиталями. Они описывают пространственное распределение электронной плотности вокруг ядра. В табл. 1 приведены эти орбитали для водородоподобных атомов, т. е. для одноэлектронных ионов с зарядом ядра ze . Атом водорода представляет собой частный случай при $z=1$. Состояние атома или молекулы, когда все электроны находятся на низшем допустимом энергетическом уровне, называется основным или невозбужденным. В основном состоянии волновая функция для атома водорода имеет вид

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0},$$

где a_0 — радиус наименьшей орбитали электрона (боровский радиус). Квадрат этой функции выражает плотность вероятности нахождения электрона в пространстве вокруг ядра.

Вероятность нахождения электрона в шаровом слое радиуса r и толщиной dr пропорциональна $R_{n,l}^2(r) r^2 dr$ и называется радиальным распределением вероятности. Функции радиального распределения при различных n приведены на рис. 3, на котором видно, что

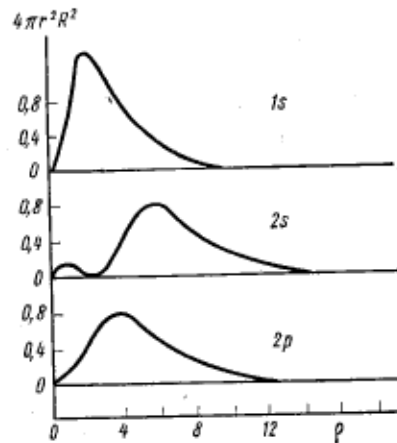


Рис. 3. Функции радиального распределения в единицах a_0 для 1s-, 2s- и 2p-орбиталей водорода

Таблица 1

НОРМИРОВАННЫЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ ВОДОРОДОПОДОБНЫХ АТОМОВ

Энергетические уровни	n	l	m	$\Psi(r, \vartheta, \varphi)$	$Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$
K	1	0	0	$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}$	$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
L	2	0	0	$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \times$ $\times (2 - \rho) e^{-\rho/2}$	$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
L	2	1	0	$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \times$ $\times \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \vartheta$	$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
L	2	1	-1	$\Psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \times$ $\times \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \vartheta \sin \varphi$	$Y_{1,-1} =$ $= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$
L	2	1	1	$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \times$ $\times \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \times$ $\times \rho e^{-\rho/2} \sin \vartheta \cos \varphi$	$Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$

существуют такие области пространства около ядра, где вероятность пребывания электрона равна нулю.

Угловая зависимость атомных орбиталей может быть представлена равенством

$$Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\vartheta) \Phi_m(\varphi).$$

В табл. 1 приведены угловые части волновых функций $Y(\vartheta, \varphi)$ для s - и p -орбиталей в зависимости от определяющих их квантовых чисел l и m .

Угловые части волновых функций s -орбиталей имеют вид

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \quad (I, 29)$$

Из равенства (I, 29) видно, что s -орбитали не зависят от углов ϑ и φ и поэтому сферически симметричны (рис. 4). Пространственная ориентация угловых волновых функций для p -орбиталей зависит от углов ϑ и φ и определяется максимумом соответствующих тригонометрических функций синуса или косинуса. Как видно из табл. 1, Y_{p_z} имеет максимальное значение при $\vartheta=0$, т. е. направление, задаваемое этим значением угла, есть направление преимущественной ориентации этой орбитали. Максимальное значение Ψ_{p_x} соответ-

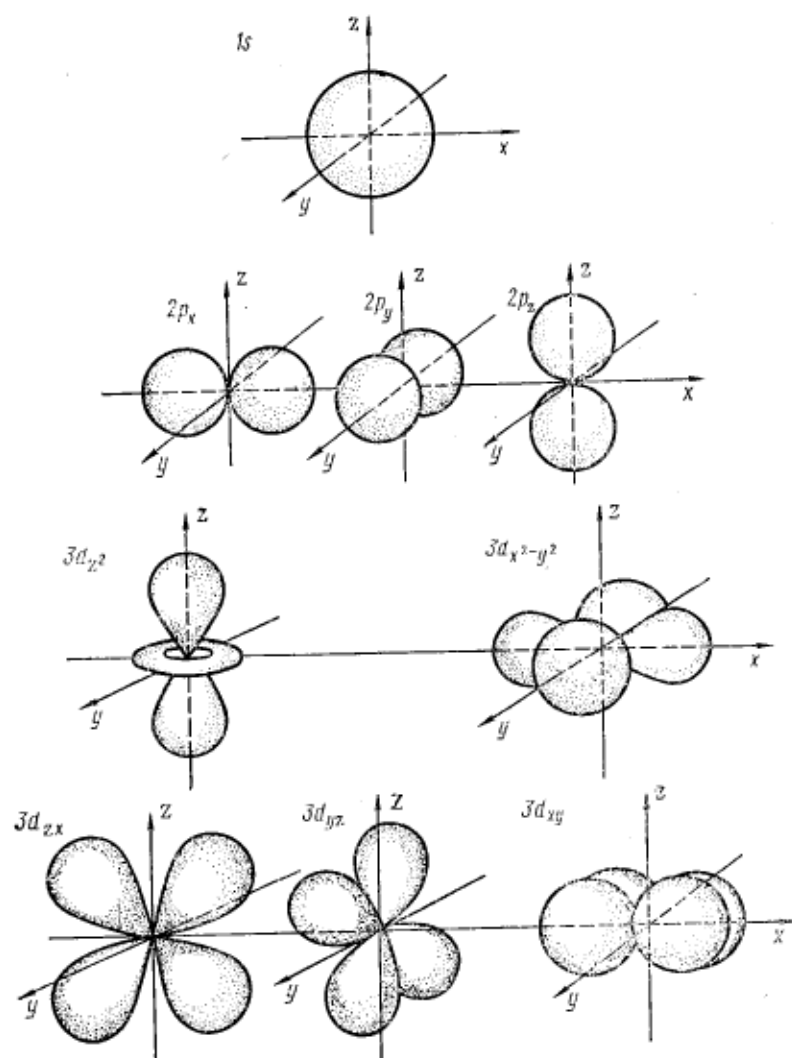


Рис. 4. Форма s -, p - и d -орбиталей в атоме водорода

ствуем углам $\vartheta=90^\circ$ и $\varphi=0$, что совпадает с направлением оси x , наконец, ψ_p имеет максимальное значение, когда $\vartheta=90^\circ$ и $\varphi=90^\circ$. Это совпадает с направлением оси y . Если изобразить каждую из трех p -орбиталей, то они образуют идентичные гантелеобразные фигуры, лежащие взаимно перпендикулярно друг к другу (см. рис. 4). Знак полугантели определяется знаком функции синуса или косинуса для соответствующей угловой волновой функции. На рис. 4 представлены также пять $3d$ -орбиталей: $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{zx}$, $3d_{yz}$, $3d_{xy}$.

Тот факт, что атомные орбитали в квантовой теории имеют определенную геометрическую форму, весьма важен, так как позволяет судить о стереохимии молекулы. s - и p -Орбитали так мало отличаются по энергии, что при образовании химической связи они могут взаимодействовать в атоме друг с другом, образуя несколько смешанных орбиталей. Такая орбиталь описывается волновой функцией, являющейся линейной комбинацией s - и p -орбиталей, и называется гибридной. Гибридные орбитали более вытянуты в направлении связи и способствуют образованию более прочной связи. Кроме s - и p -орбиталей в образовании гибридных орбиталей могут участвовать d -орбитали.

Б. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

§ 4. Метод молекулярных орбиталей

Строгие решения уравнения Шрёдингера получены только для двух наиболее простых систем: атома водорода и молекулярного иона водорода H_2^+ . Для других атомов и молекул уравнение Шрёдингера может быть решено только приближенно. В квантовой механике используют обычно два приближенных метода: метод возмущений и вариационный метод. При рассмотрении химической связи более удобен вариационный метод.

Вариационный метод. Волновое уравнение Шрёдингера для молекулы можно записать на основании соотношения (1, 3):

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1, 30)$$

где ψ — волновая функция, описывающая движение электронов в молекуле; E — полная энергия молекулы. Умножив обе части уравнения (1, 30) на ψ и проинтегрировав по всем координатам, получим*

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi dV}{\int \psi^2 dV}. \quad (1, 31)$$

* Оператор гамильтона $\hat{H}$ действует только на функцию справа, превращая ее в другую функцию, поэтому $\psi \hat{H} \psi \neq \hat{H} \psi^2$. Таким же свойством обладает оператор d/dx . Легко убедиться, что, например, $x \frac{d}{dx} x^2 \neq \frac{d}{dx} x^2$, так как $2x^2 \neq 3x^2$.

Если волновая функция ψ является одним из решений волнового уравнения, то расчет по (I, 31) дает значение дозволенного уровня энергии электрона E ; dV — элемент объема в пространстве.

Представим искомую волновую функцию в виде

$$\psi_1 = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + C_3\varphi_3 + \dots + C_n\varphi_n. \quad (I, 32)$$

Тогда выражение (I, 31) может быть записано

$$\epsilon = \frac{\int \psi_1 \hat{H} \psi_1 dV}{\int \psi_1^2 dV}, \quad (I, 33)$$

где ϵ меняется в зависимости от аппроксимации ψ и называется энергетической функцией. В вариационном методе исходят из того, что чем меньше энергетическая функция ϵ , тем она ближе к действительному значению энергии основного состояния системы, а выбранная волновая функция — к истинной.

Очевидно, что при подстановке ψ_1 в уравнение (I, 33) величина энергетической функции ϵ будет зависеть от коэффициентов C_1, C_2, C_3 и т. п. Согласно вариационному методу, эти коэффициенты нужно выбирать так, чтобы значение энергетической функции было минимальным. Это удобно делать, рассматривая коэффициенты как переменные величины. Тогда условие минимума ϵ выразится системой уравнений

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial C_1} = 0; \quad \frac{\partial \epsilon}{\partial C_2} = 0; \quad \dots \quad \frac{\partial \epsilon}{\partial C_n} = 0. \quad (I, 34)$$

Решение системы уравнений (I, 34) позволяет найти значения $C_1, C_2, \dots, C_n$, при которых величины энергетической функции ϵ минимальны.

Метод молекулярных орбиталей. Для приближенного представления вида функции основного состояния системы электронов молекулы существуют два метода, основанные на теории валентных связей (ВС) или на теории молекулярных орбиталей (МО). Эти две теории подходят к построению исходной волновой функции совершенно различными путями, а потому отражают разные представления об основном строении молекулы. В методе ВС принимается, что молекула построена из атомов, которые в некоторой степени сохранили свою индивидуальность, несмотря на то, что они участвуют в образовании химической связи. Метод ВС был разработан раньше метода МО. Он дает более наглядное представление о строении молекулы и поэтому его чаще применяют для качественного решения некоторых вопросов. В частности, метод ВС достаточно просто трактует геометрию молекулы.

В настоящее время в большинстве работ по теории химической связи используется метод МО. Это объясняется тем, что в применении к многоатомным молекулам метод МО, как и программирование расчетов на электронно-вычислительных машинах, математически проще и легче, чем метод ВС.

Поскольку электроны сильно взаимодействуют между собой, строго говоря, можно рассматривать лишь состояние электронной системы в целом. Но в квантовой химии широко используется одноэлектронное приближение. Оно состоит в том, что рассматривают состояния отдельных электронов, а волновую функцию системы из n электронов аппроксимируют выражением вида

$$\Psi = \psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_n, \quad (1, 35)$$

где $\psi_1, \psi_2 \dots$ — молекулярные одноэлектронные функции (молекулярные орбитали).

В методе МО молекула рассматривается с той же точки зрения, что и атом. Предполагается, что электроны в молекуле находятся на молекулярных орбиталях, охватывающих все ядра в молекуле. В отличие от атомной орбитали (АО), МО является многоцентровой орбиталью. Для построения волновой функции молекулы все ее электроны распределяют по молекулярным орбиталям с наименьшей энергией, учитывая ограничения, налагаемые принципом Паули. Согласно этому принципу на орбитали не может находиться два электрона, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковые. Поэтому на одной МО может находиться только два электрона, различающиеся спиновыми квантовыми числами.

Существуют различные варианты составления МО. В одном из них — линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО) — молекулярные одноэлектронные волновые функции берутся как линейная комбинация волновых функций электронов в атомах, из которых состоит молекула:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= C_{11}\varphi_a(1) + C_{12}\varphi_b(1) + C_{13}\varphi_c(1) + \dots \\ \psi_2 &= C_{21}\varphi_a(2) + C_{22}\varphi_b(2) + C_{23}\varphi_c(2) + \dots \end{aligned} \quad (1, 36)$$

Или в общем виде

$$\psi_i = \sum_{v=1}^n C_{iv}\varphi_v(i), \quad (1, 37)$$

где i — номер электрона; $v=1, 2, 3, \dots$ — номера ядер $a, b, c, \dots$ в молекуле.

В дальнейшем при составлении одноэлектронных волновых функций для различных молекул будем пользоваться только методом ЛКАО. Подставляя выражения (1, 36) в (1, 35), получим уравнение для общей волновой функции молекулы:

$$\begin{aligned} \Psi &= [C_{11}\varphi_a(1) + C_{12}\varphi_b(1) + \dots + C_{1k}\varphi_n(1)] \times \\ &\times [C_{21}\varphi_a(2) + C_{22}\varphi_b(2) + \dots + C_{2k}\varphi_n(2)] \dots \end{aligned} \quad (1, 38)$$

Предположим, что вид функций $\varphi_a, \varphi_b, \dots, \varphi_n$ известен. Тогда, определив численное значение коэффициентов $C_{11}, C_{12}, \dots, C_{nk}$, можно рассчитать по (1, 38) волновую функцию для всей молекулы. Подставив величину Ψ в уравнение Шрёдингера, определим значение энергии системы электронов молекулы. Энергия всей системы электронов

в молекуле может быть рассчитана как сумма энергий отдельных электронов, если пренебречь взаимодействием между ними:

$$E_{эл} = \sum_{i=1}^n \eta_i E_i, \quad (1, 39)$$

где η_i — число электронов на i -й молекулярной орбитали (число заполнения). На основании принципа Паули η_i может принимать значения 0; 1 и 2. Если не учитывать спинные части волновых функций, то для основного состояния молекулы $\eta_i = 2$ или 0, так как число электронов в молекуле всегда четное. Для основного состояния радикала число электронов на одной из МО равно 1, так как в радикале число электронов нечетное. Для нахождения коэффициентов $C_1, C_2, \dots$ обычно используют вариационный метод, т. е. составляют частные дифференциальные уравнения типа (1, 34).

§ 5. Применение метода МО ЛКАО к молекулярному иону водорода и молекуле водорода

В качестве примера рассмотрим простейшую молекулярную частицу — молекулярный ион водорода H_2^+ . Поскольку молекулярная орбиталь охватывает всю систему ядер, то согласно методу

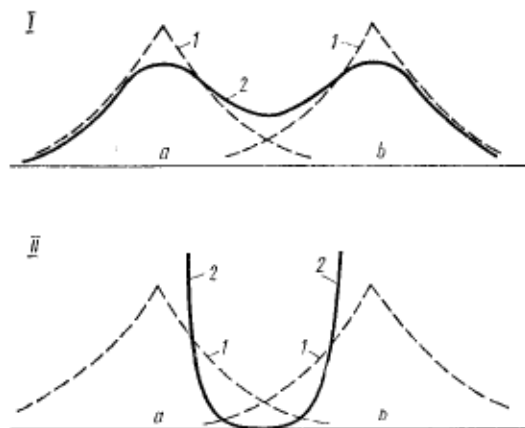


Рис. 5. Электронная плотность вдоль линии, соединяющей ядра атомов для симметричного (I) и антисимметричного (II) состояния молекулы водорода

ЛКАО ее можно представить в виде

$$\psi_1 = C_1 \varphi_a + C_2 \varphi_b. \quad (1, 40)$$

Вследствие симметричности иона оба коэффициента C_1 и C_2 по абсолютной величине должны быть одинаковы. Коэффициентам C_1 и C_2 свойственны следующие два равенства:

$$C_1 = C_2 = C_{\text{симм}} \text{ и } C_1 = -C_2 = C_{\text{ант.}}$$

Таким образом, молекулярная орбиталь для H_2^+ может быть описана двумя волновыми функциями:

$$\psi_{\text{симм}} = C_{\text{симм}} (\varphi_a + \varphi_b); \quad (I, 41)$$

$$\psi_{\text{ант}} = C_{\text{ант}} (\varphi_a - \varphi_b), \quad (I, 42)$$

где $\psi_{\text{симм}}$ — симметричная волновая функция; $\psi_{\text{ант}}$ — антисимметричная волновая функция.

Симметричная функция (рис. 5, I) отражает увеличение плотности электронного облака в области перекрывания между двумя атомами (кривая 2) по сравнению с плотностями электронных облаков отдельных атомов, описываемых функциями φ_a^2 и φ_b^2 (кривые 1). Увеличение плотности отрицательно заряженного электронного облака между положительными ядрами приводит к тому, что ядра как бы стягиваются этим облаком и возникает химическая связь. Система — электрон в поле двух протонов — находится в энергетически более выгодном состоянии ($E_{\text{симм}}$), чем исходная система — электрон в поле одного протона E_H :



Поэтому $\psi_{\text{симм}}$ называют связывающей молекулярной орбиталью.

Антисимметричной волновой функции отвечает уменьшение плотности электронного облака между атомами (рис. 5, II). При этом положительно заряженные атомы отталкиваются и система становится энергетически неустойчивой. Молекулярной орбитали $\psi_{\text{ант}}$ отвечает энергия $E_{\text{ант}}$, большая, чем энергия атома водорода E_H . Орбиталь $\psi_{\text{ант}}$, соответствующая повышению энергии, называется разрыхляющей молекулярной орбиталью.

Таким образом, квантовомеханический расчет показал, что частица, состоящая из двух ядер и одного электрона, может находиться в устойчивом состоянии. Действительно, эту частицу получил в конце XIX в. Дж. Томсон при бомбардировке молекулы H_2 электронами. Энергия молекулярного иона H_2^+ равна 2,79 эв, т. е. это прочная частица.

Приведем теперь схему расчета молекулярной орбитали в молекулярном ионе H_2^+ с использованием вариационного метода. Энергетическая функция (I, 33) в данном случае имеет вид

$$\epsilon = \frac{\int (C_1\varphi_a + C_2\varphi_b) \hat{H} (C_1\varphi_a + C_2\varphi_b) dV}{\int (C_1\varphi_a + C_2\varphi_b)^2 dV}, \quad (I, 43)$$

или, раскрывая скобки и заменяя интеграл суммы суммой интегралов, получим

$$\epsilon \left[C_1^2 \int \varphi_a^2 dV + C_2^2 \int \varphi_b^2 dV + 2C_1C_2 \int \varphi_a\varphi_b dV \right] = C_1^2 \int \varphi_a \hat{H} \varphi_a dV + C_2^2 \int \varphi_b \hat{H} \varphi_b dV + C_1C_2 \int \varphi_a \hat{H} \varphi_b dV + C_1C_2 \int \varphi_b \hat{H} \varphi_a dV. \quad (I, 44)$$

Для упрощения записи интегралов в (1, 44) вводят обозначения*:

$$S = S_{ab} = S_{ba} = \int \varphi_a \varphi_b dV, \quad (1, 45)$$

$$H_{ab} = H_{ba} = \int \varphi_a \hat{H} \varphi_b dV = \int \varphi_b \hat{H} \varphi_a dV, \quad (1, 46)$$

$$H_{aa} = H_{bb} = \int \varphi_a \hat{H} \varphi_a dV = \int \varphi_b \hat{H} \varphi_b dV, \quad (1, 47)$$

где S — интеграл перекрывания; H_{ab} , H_{ba} — резонансный или обменный интеграл; H_{aa} , H_{bb} — кулоновский интеграл. Интеграл перекрывания отражает степень перекрывания двух атомных орбиталей φ_a и φ_b . Величина интеграла перекрывания может иметь значения в пределах от 0 до 1. Для соседних атомов углерода в молекуле бензола $S \approx 0,25$, но при увеличении расстояния между атомами интеграл перекрывания очень быстро уменьшается.

Кулоновский интеграл равен энергии одного электрона, принадлежащего данному атому. Эта энергия обусловлена в основном ядерным остовом атома. При бесконечном удалении электрона от атома эту энергию принимают равной нулю. Поэтому кулоновский интеграл является отрицательной величиной.

Резонансный или обменный интеграл, впервые введенный в квантовой механике, не имеет аналогов в классической физике. Однако он играет важную роль в теории химической связи. Он характеризует взаимодействие электронных орбиталей соседних атомов в молекуле. Расчеты показывают, что резонансный интеграл меньше нуля, т. е. отрицательная величина. В действительности между частицами имеется только электрическое взаимодействие. И только из-за принятого метода квантовомеханического расчета — МО в виде ЛКАО — это единое взаимодействие разбивается на части: кулоновский и обменный интегралы.

После введения в уравнение (1, 44) обозначений (1, 45) — (1, 47) получим

$$\epsilon (C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S) = (C_1^2 + C_2^2) H_{aa} + 2C_1 C_2 H_{ab}. \quad (1, 48)$$

При этом считаем, что атомные волновые функции φ_a и φ_b нормированы. Поэтому

$$\int \varphi_a^2 dV = \int \varphi_b^2 dV = 1. \quad (1, 49)$$

Используя вариационный метод, находим производные $\partial \epsilon / \partial C_1$ и $\partial \epsilon / \partial C_2$ и приравняем их нулю. При этом получаем два уравнения:

$$C_1 (H_{aa} - \epsilon) + C_2 (H_{ab} - \epsilon S) = 0; \quad (1, 50)$$

* В квантовой механике применяются только линейные операторы. Для линейных операторов справедливо соотношение

$$A(x_1 + x_2) = \hat{A}x_1 + \hat{A}x_2,$$

где A — линейный самосопряженный оператор. Самосопряженный оператор удовлетворяет условию

$$\int x_1 \hat{A} x_2 dV = \int x_2 \hat{A} x_1 dV.$$

$$C_1(H_{ab} - \varepsilon S) + C_2(H_{aa} - \varepsilon) = 0. \quad (I, 51)$$

Наиболее простой, но менее общий метод решения системы уравнений (I, 50) и (I, 51) и определения энергии ε и соотношения между коэффициентами C_1 и C_2 состоит в следующем. Обозначим через ω выражение

$$\frac{H_{aa} - \varepsilon}{H_{ab} - \varepsilon S} = \omega. \quad (I, 52)$$

Тогда систему уравнений (I, 50) и (I, 51) можно переписать в таком виде:

$$C_1\omega + C_2 = 0, \quad (I, 53)$$

$$C_1 \frac{1}{\omega} + C_2 = 0. \quad (I, 54)$$

Чтобы уравнения (I, 53) и (I, 54) были совместимы и тождественны, коэффициенты при C_1 в обоих уравнениях должны быть одинаковы:

$$\omega = \frac{1}{\omega}; \quad \omega^2 = 1; \quad \omega_1 = -1; \quad \omega_2 = 1.$$

Подставляя эти два значения ω в формулу (I, 52), получим выражения для энергии двух молекулярных орбиталей:

$$E_{\text{симм}} = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S}, \quad (I, 55)$$

$$E_{\text{ант}} = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S}, \quad (I, 56)$$

где $E_{\text{симм}}$ — энергия симметричной волновой функции; $E_{\text{ант}}$ — энергия антисимметричной волновой функции. В связи с тем, что величина резонансного интеграла меньше нуля ($H_{ab} < 0$), энергия $E_{\text{симм}}$, как видно из уравнений (I, 55) и (I, 56), меньше энергии $E_{\text{ант}}$.

Подставляя два значения ω в (I, 53) и (I, 54), получим соотношения между коэффициентами C_1 и C_2 для симметричной и антисимметричной волновых функций:

$$C_1 = C_2 \text{ и } C_1 = -C_2. \quad (I, 57)$$

Из условия нормировки волновой функции ψ_1 электрона для молекулярной орбитали с учетом уравнения (I, 48) получим

$$\int \psi_1^2 dV = C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2S = 1. \quad (I, 58)$$

Решая совместно уравнения (I, 57) и (I, 58), получим для C_1 и C_2 значения

$$C_{\text{симм}} = C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{1+2S}}, \quad (I, 59)$$

$$C_{\text{ант}} = C_1 = -C_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}. \quad (I, 60)$$

Подставляя эти значения коэффициентов C_1 и C_2 в (I, 41) и (I, 42), получим выражения для двух молекулярных орбиталей:

$$\psi_{\text{симм}} = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\varphi_a + \varphi_b), \quad (\text{I, 61})$$

$$\psi_{\text{ант}} = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} (\varphi_a - \varphi_b). \quad (\text{I, 62})$$

Молекула водорода. Посмотрим, какой вид примет волновая функция, если в систему добавить еще один электрон, т. е. рассмотрим молекулу водорода H_2 . В молекуле водорода имеется два электрона, движущихся в поле двух ядер. Волновая функция для первого электрона была аппроксимирована в виде

$$\psi_1 = C_1 \varphi_a(1) + C_2 \varphi_b(1). \quad (\text{I, 63})$$

В силу эквивалентности электронов аналогичную молекулярную орбиталь можно составить и для второго электрона:

$$\psi_2 = C_3 \varphi_a(2) + C_4 \varphi_b(2). \quad (\text{I, 64})$$

Второй электрон в молекуле водорода может, как и первый, находиться или на связывающей, или на разрыхляющей орбитали, в частности оба электрона могут находиться на одной связывающей орбитали. Принципу Паули это не противоречит, так как эти два электрона могут иметь противоположные спины. Общая волновая функция для двух электронов запишется

$$\psi = \psi_1 \psi_2 = \{C_1 \varphi_a(1) + C_2 \varphi_b(1)\} \cdot \{C_3 \varphi_a(2) + C_4 \varphi_b(2)\}. \quad (\text{I, 65})$$

Вариационный метод, использованный для расчета молекулярной орбитали электрона в молекулярном ионе H_2^+ , можно перенести для расчета молекулярной орбитали каждого электрона в молекуле H_2 . При этом надо иметь в виду, что кулоновские, обменные интегралы и интегралы перекрывания для иона H_2^+ и для молекулы H_2 различны. Это обусловлено тем, что иону H_2^+ и молекуле H_2 отвечают разные операторы $\hat{H}$, так как в случае молекулы водорода возникает межэлектронное отталкивание.

Согласно соотношению (I, 39) суммарная энергия всей молекулы водорода будет различной в зависимости от расположения электронов на молекулярных орбиталях:

$$\begin{aligned} E_1 &= 2E_{\text{симм}}; \quad \eta_{\text{симм}} = 2 \text{ — основное нормальное состояние;} \\ E_2 &= E_{\text{симм}} + E_{\text{ант}}; \quad \eta_{\text{симм}} = \eta_{\text{ант}} = 1 \text{ — первое возбужденное состояние;} \\ E_3 &= 2E_{\text{ант}}; \quad \eta_{\text{ант}} = 2 \text{ — второе возбужденное неустойчивое состояние.} \end{aligned}$$

В связи с тем, что $E_{\text{симм}}$ меньше, чем $E_{\text{ант}}$,

$$E_1 < E_2 < E_3. \quad (\text{I, 66})$$

Величина, равная

$$\Delta E_1 = E_1 - 2E_0, \quad (\text{I, 67})$$

представляет собой энергию химической связи в молекуле водорода.

В этом соотношении E_0 — энергия изолированного атома водорода в его основном состоянии. Энергия связи в молекуле водорода, рассчитанная по методу МО, составляет 2,65 эв вместо опытного значения 4,747 эв. Такой заниженный результат расчета энергии связи объясняется неточностью выбора вида волновой функции для молекулы водорода. Поэтому были предложены различные варианты составления молекулярных орбиталей с учетом физической модели молекулы. Так, например, Джеймс и Кулидж (1933 г.) предложили для молекулы водорода 13-членную волновую функцию и вычислили энергию связи, превышающую лишь на 0,03 эв наблюдаемое значение. Через 27 лет после этого Колос и Рутан провели расчет

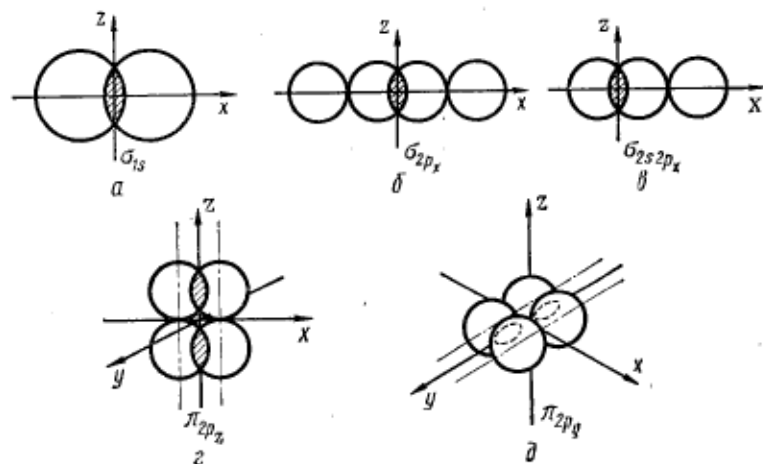


Рис. 6. Образование σ - и π -связей при перекрывании s - и p -орбиталей

с 50-членной функцией и получили энергию диссоциации с точностью, превосходящей точность эксперимента. Эти расчеты привели к важному результату: основные уравнения квантовой механики применимы к химическим системам, иначе бы не было согласия с экспериментом.

Молекулы из многоэлектронных атомов. При образовании молекул из многоэлектронных атомов может происходить перекрывание разных орбиталей. Если перекрывание происходит по линии, соединяющей центры атомов, то такая связь называется σ -связью. На рис. 6 приведены три типа образования σ -связи, когда перекрываются s -орбитали двух атомов (рис. 6, а), p_x -орбитали двух атомов (рис. 6, б) и s -орбиталь одного атома с p_x -орбиталью другого атома (рис. 6, в). Если перекрывание орбиталей происходит по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов, то такая связь называется π -связью. На рис. 6 представлены два случая, когда перекрываются две p_z -орбитали (рис. 6, г) или две p_y -орбитали двух атомов (рис. 6, д).

Порядок заполнения молекулярных орбиталей определяется запретом Паули и энергетическими соображениями. Сначала заполняются молекулярные орбитали с более низким уровнем энергии, причем на каждой молекулярной орбитали может находиться не более двух электронов с разными спинами. Кроме того, нужно учесть, что для каждого вида связи, например для σ_{2s} -связи,

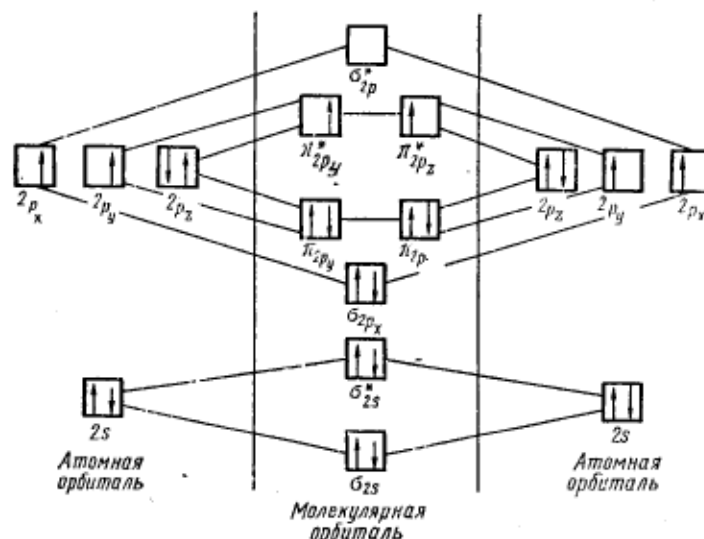


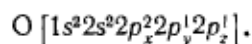
Рис. 7. Образование связующих и разрыхляющих молекулярных орбиталей в молекуле кислорода из атомных s - и p -орбиталей

имеются две молекулярные орбитали: связующая σ_{2s} и разрыхляющая σ_{2s}^* (разрыхляющие молекулярные орбитали обозначаются звездочкой).

Экспериментальное изучение молекулярных спектров позволило установить, что при образовании двухатомных молекул из одинаковых атомов (например, O_2 , N_2 , Cl_2 и т. п.) для элементов первых трех периодов порядок заполнения молекулярной орбитали электронами следующий *:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*.$$

Рассмотрим образование связей в молекуле кислорода. В атоме кислорода имеется 8 электронов:



* Нижние индексы у σ и π указывают атомные орбитали, из которых построены молекулярные орбитали.

В молекуле кислорода 16 электронов расположатся на связующих и разрыхляющих орбиталях следующим образом:

$$\text{O}_2 [(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y,z})^4 (\pi_{2p_y,z}^*)^2].$$

На рис. 7 представлены схемы атомных и молекулярных орбиталей и заселенность их электронами (атомные $1s$ -орбитали и молекулярные σ_{1s} - и σ_{1s}^* -орбитали для простоты не приведены). Разрыхляющая молекулярная орбиталь $\sigma_{2p_x}^*$ остается незаполненной, а в двух разрыхляющих молекулярных орбиталях $\pi_{2p_y}^*$ и $\pi_{2p_z}^*$ по правилу Хунда располагаются по одному электрону. Наличие в молекуле кислорода двух неспаренных электронов объясняет парамагнитные свойства молекулярного кислорода.

§ 6. Метод МО в приближении Хюккеля. π -Электронное приближение в теории органических молекул

π -Электронное приближение в методе МО применяется к органическим соединениям с сопряженными двойными связями и к ароматическим соединениям. В этих соединениях, вследствие перекрывания p_z - и p_y -орбиталей, π -электроны оказываются делокализованными.

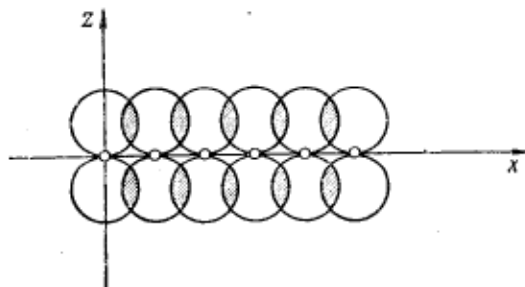
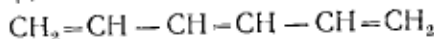
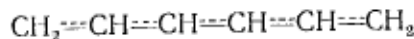


Рис. 8. π -Сопряженная система с делокализованными электронами в 1, 3, 5-гексатриене $\text{CH}_2(\text{CH})_3\text{CH}_2$

ными и π -электронное облако может свободно перераспределяться между атомами углерода, образующими сопряженную систему. Поэтому, например, в соединении 1, 3, 5-гексатриене



нет чистых двойных связей и правильнее его писать



хотя π -электронные плотности на разных атомах углерода не одинаковы (рис. 8).

При расчете молекул по методу Хюккеля делается ряд дополнительных упрощающих предположений.

1. В анализируемую электронную систему не включают σ -электроны, относя их к остову молекулы.

2. π -Электроны описывают при помощи молекулярных орбиталей, состоящих исключительно из p_z - или p_y -орбиталей.

Точные расчеты показывают, что раздельное рассмотрение σ - и π -электронов не совсем строго. Однако, несмотря на весьма упрощенное представление, такой подход оказался удачным. Применение его к молекулам соединений с сопряженными связями и ароматических соединений позволило получить данные о свойствах молекул, не прибегая к точным квантовомеханическим расчетам.

3. Интегралы перекрывания считаются равными нулю даже для атомных орбиталей, относящихся к соседним атомам, т. е. при $\mu \neq \nu$ $S_{\mu\nu} = 0$, где μ, ν — μ -й и ν -й атомы в молекуле.

4. Для органических молекул, в которых π -система состоит исключительно из углеродных атомов, принимается, что все кулоновские интегралы типа $H_{\mu\mu}$ и $H_{\nu\nu}$ равны, и их обозначают α

$$H_{\mu\mu} = H_{\nu\nu} = \dots = \alpha. \quad (I, 68)$$

5. Резонансный интеграл $H_{\mu\nu}$, характеризующий энергию взаимодействия между атомными орбиталями, зависит от расстояния между атомами. Поэтому в методе Хюккеля принимают, что для несоседних атомов резонансный интеграл равен нулю: при $(\mu - \nu) > 1$ или $(\mu - \nu) < -1$ $H_{\mu\nu} = 0$. Для связанных (т. е. соседних) атомов резонансный интеграл имеет определенную величину. Если считать, что все длины связей между атомами углерода одинаковы, то значения различных $H_{\mu\nu}$ будут сравнительно близки. Поэтому в методе Хюккеля принимают все $H_{\mu\nu}$ одинаковыми и равными β

$$H_{\mu, \mu \pm 1} = \beta. \quad (I, 69)$$

В уравнениях (I, 68) и (I, 69) α и β имеют отрицательные значения. Рассмотрим квантовомеханический расчет молекул этилена и бутадиена по методу Хюккеля.

В молекуле этилена имеется двенадцать валентных электронов. Из них десять образуют пять σ -связей (одну C—C и четыре C—H связи). В соответствии с приближением Хюккеля рассмотрим только оставшиеся два электрона, которые находятся на p_z -орбиталях и образуют одну π -связь. Молекулярную орбиталь ψ для этих электронов можно представить в виде линейной комбинации атомных $2p_z$ -орбиталей φ_1 и φ_2 :

$$\psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2. \quad (I, 70)$$

Для каждой молекулярной орбитали нужно определить коэффициенты C_1 и C_2 и их энергию.

Коэффициенты C_1 и C_2 можно определить, используя вариационный принцип для расчета системы, состоящей из двух электронов. Это приводит к уравнениям типа (I, 50) и (I, 51), которые можно упростить, применяя допущения Хюккеля:

$$C_1(\alpha - \epsilon) + C_2\beta = 0, \quad (I, 71)$$

$$C_1\beta + C_2(\alpha - \epsilon) = 0. \quad (I, 72)$$

Решение уравнений (I, 71) и (I, 72) аналогично решению уравнений (I, 50) и (I, 51) и дает следующие результаты:

$$E_1 = \alpha + \beta; E_2 = \alpha - \beta; \quad (I, 73)$$

$$C_{\text{сим}} = C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad (I, 74)$$

$$C_{\text{ант}} = C_1 = -C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (I, 75)$$

При этом выражения для двух молекулярных орбиталей примут вид:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2), \quad (I, 76)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2). \quad (I, 77)$$

Резонансный интеграл β в уравнении (I, 73) отрицателен, молекулярная орбиталь ψ_1 более устойчива, чем ψ_2 , так как ей отвечает состояние с меньшей энергией: $E_1 < E_2$.

Согласно уравнениям (I, 61) и (I, 62) величина ψ_1 в (I, 76) представляет собой симметричную волновую функцию или связующую орбиталь, а ψ_2 в (I, 77) — антисимметричную волновую функцию, или разрыхляющую орбиталь. Молекула этилена имеет два π -электрона. В основном состоянии молекулы эти электроны должны занимать самую низкую по энергии молекулярную орбиталь, т. е. ψ_1 . Полная энергия этого состояния может быть найдена по уравнениям (I, 39) и (I, 73):

$$E_{\text{пол}} = 2E_1 = 2\alpha + 2\beta, \quad (I, 78)$$

если $\eta_1 = 2$ и $\eta_2 = 0$. При возбуждении один или два электрона могут перейти на молекулярную орбиталь ψ_2 . Поэтому возможны два других состояния с энергиями:

$$E_{\text{пол}} = E_1 + E_2 = 2\alpha \quad (I, 79)$$

и

$$E_{\text{пол}} = 2E_2 = 2\alpha - 2\beta. \quad (I, 80)$$

Молекула бутадиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ имеет 4π -электрона. Электроны, образующие σ -связи, по методу Хюккеля не рассматриваются. Атомные $2p_z$ -орбитали четырех атомов углерода обозначим символами $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$. Молекулярную орбиталь ψ составим как линейную комбинацию атомных орбиталей:

$$\psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + C_3\varphi_3 + C_4\varphi_4. \quad (I, 81)$$

Таких молекулярных орбиталей может быть четыре.

Нужно определить коэффициенты C_1, C_2, C_3 и C_4 и энергии для каждой из полученных молекулярных орбиталей. Коэффициенты в уравнении (I, 81) рассчитывают вариационным методом, т. е. из условия минимума энергетической функции ϵ . Энергия E , соответствующая молекулярной орбитали ψ , определяется из уравне-

ния (1, 31). Учитывая, что в соответствии с приближениями Хюккеля все интегралы перекрывания принимаются равными нулю и что атомные волновые функции $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ нормированы, получаем

$$\int \psi^2 dV = C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2. \quad (1, 82)$$

Кулоновские и резонансные интегралы принимаем равными:

$$\int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 dV = \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_2 dV = \int \varphi_3 \hat{H} \varphi_3 dV = \int \varphi_4 \hat{H} \varphi_4 dV = \alpha; \quad (1, 83)$$

$$\beta_{12} = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 dV = \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_1 dV = \beta_{21} \text{ и т. д.,}$$

$$\beta_{12} = \beta_{21} = \beta_{23} = \beta_{32} = \beta_{34} = \beta_{43} = \beta. \quad (1, 84)$$

Для резонансных интегралов, относящихся к несоседним атомам, принимается, что

$$\beta_{13} = \beta_{31} = \beta_{24} = \beta_{42} = \beta_{14} = \beta_{41} = 0. \quad (1, 85)$$

Подставляя в уравнение (1, 33) выражение (1, 81) для молекулярной орбитали ψ и учитывая (1, 82) и упрощения (1, 83) — (1, 85), получим

$$\epsilon (C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2) = (C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2) \alpha + 2 (C_1 C_2 + C_2 C_3 + C_3 C_4) \beta. \quad (1, 86)$$

Для определения минимального значения ϵ берем последовательно производные от ϵ по коэффициентам $C_i = C_1, C_2, C_3$ и C_4 и приравняем производные $d\epsilon/dC_i$ нулю. При этом получим четыре уравнения, связывающие эти коэффициенты:

$$\begin{aligned} C_1 (\alpha - \epsilon) + C_2 \beta &= 0, \\ C_1 \beta + C_2 (\alpha - \epsilon) + C_3 \beta &= 0, \\ C_2 \beta + C_3 (\alpha - \epsilon) + C_4 \beta &= 0, \\ C_3 \beta + C_4 (\alpha - \epsilon) &= 0. \end{aligned} \quad (1, 87)$$

Разделив обе части уравнений (1, 87) на β и обозначив

$$\omega = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}, \quad (1, 88)$$

получим

$$\begin{aligned} C_1 \omega + C_2 &= 0, \\ C_1 + C_2 \omega + C_3 &= 0, \\ C_2 + C_3 \omega + C_4 &= 0, \\ C_3 + C_4 \omega &= 0. \end{aligned} \quad (1, 89)$$

Уравнения (1, 89) решаются, если определитель, составленный из коэффициентов, равен нулю:

$$\begin{vmatrix} \omega & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \omega & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \omega & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \omega \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрывая этот определитель, получим четыре значения ω ;

$$\omega_1 = -1,618; \omega_2 = -0,618; \omega_3 = +0,618; \omega_4 = +1,618.$$

Из равенства (I, 88) следует

$$E = \alpha - \beta\omega. \quad (\text{I, 90})$$

Подставив в соотношение (I, 90) найденные значения ω , получим четыре значения энергии π -электронов на четырех молекулярных орбиталях:

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + 1,618\beta; & E_3 &= \alpha - 0,618\beta; \\ E_2 &= \alpha + 0,618\beta; & E_4 &= \alpha - 1,618\beta. \end{aligned} \quad (\text{I, 91})$$

Так как резонансный интеграл β отрицателен, энергия наинизшего уровня равна E_1 , следующего за ним уровня E_2 и т. д.

Для определения коэффициентов C_1, C_2, C_3 и C_4 в уравнении (I, 81) для четырех молекулярных орбиталей $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ воспользуемся системой уравнений (I, 89). Если энергия имеет низшее значение E_1 , после подстановки его в уравнение (I, 89), получаем:

$$\begin{aligned} C_2 &= 1,618 C_1, \\ C_1 + C_3 &= 1,618 C_2, \\ C_2 + C_4 &= 1,618 C_3, \\ C_3 &= 1,618 C_4. \end{aligned}$$

Из этой системы следует, что

$$C_1 = C_4 \text{ и } C_2 = C_3. \quad (\text{I, 92})$$

Учитывая, что волновые функции молекулы бутадиена нормированы, и считая, что интеграл перекрывания $S=0$, получаем

$$\int \psi_i^2 dV = C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1. \quad (\text{I, 93})$$

Подстановка условий (I, 92) в уравнение (I, 93) дает следующее решение:

$$C_1^2 + C_2^2 = \frac{1}{2}.$$

Откуда

$$\begin{aligned} C_1 &= C_4 = 0,3717, \\ C_2 &= C_3 = 0,6015. \end{aligned} \quad (\text{I, 94})$$

Аналогичным путем можно вычислить все коэффициенты и для трех других молекулярных орбиталей, соответствующих значениям энергии E_2, E_3 и E_4 .

Таким образом, для молекулярных волновых функций четырех молекулярных орбиталей бутадиена получаем:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0,372\varphi_1 + 0,602\varphi_2 + 0,602\varphi_3 + 0,372\varphi_4, \\ \psi_2 &= 0,602\varphi_1 + 0,372\varphi_2 - 0,372\varphi_3 - 0,602\varphi_4, \\ \psi_3 &= 0,602\varphi_1 - 0,372\varphi_2 - 0,372\varphi_3 + 0,602\varphi_4, \\ \psi_4 &= 0,372\varphi_1 - 0,602\varphi_2 + 0,602\varphi_3 - 0,372\varphi_4. \end{aligned} \quad (\text{I, 95})$$

Из четырех молекулярных орбиталей две (ψ_1 и ψ_3) являются связующими и две (ψ_2 и ψ_4) — разрыхляющими*. Четыре π -электрона в молекуле бутадиена занимают энергетические уровни в соответствии с принципом заполнения Паули. Если молекула бутадиена находится в основном (невозбужденном) состоянии, то два электрона находятся на низшем уровне с энергией E_1 , а остальные два — на следующем за ним уровне E_2 . Таким образом, полная энергия π -электронов в молекуле бутадиена в основном состоянии равна

$$E_{\text{пол}} = 2(E_1 + E_2) = 4\alpha + 4,472\beta. \quad (1, 96)$$

Энергия четырех изолированных π -электронов равна сумме энергии p_z -орбиталей:

$$E_{\text{изол}} = 4\alpha. \quad (1, 97)$$

Отсюда полная энергия π -связей в молекуле бутадиена равна

$$E_{\text{св}} = E_{\text{изол}} - E_{\text{пол}} = -4,472\beta. \quad (1, 98)$$

Выбор параметров α и β в методе МО Хюккеля. Величины α и β являются эмпирическими параметрами, которые можно выбрать на основании ряда опытных данных. Исходя из физического смысла кулоновского интеграла, можно показать, что

$$\alpha = -\frac{1}{2}(I + A),$$

где I — ионизационный потенциал. Это наименьший потенциал, необходимый для удаления электрона с валентной орбиты атома; A — электронное сродство, характеризующее способность атома притягивать дополнительный электрон**.

Согласно уравнению (1, 78) энергия обоих π -электронов на молекулярной орбитали для основного состояния молекулы равна

$$E_{\text{пол}} = 2\alpha + 2\beta. \quad (1, 99)$$

Величина α характеризует энергию электронов на изолированной атомной орбитали. Отсюда следует, что величина 2β , а значит и β , есть мера энергии взаимодействия атомов, образующих π -связь:

$$E_{\pi} - 2\alpha - (2\alpha + 2\beta) = -2\beta. \quad (1, 100)$$

Поэтому резонансный параметр β можно определить из энергии π -связи:

$$E_{\pi} = -\Delta H - E_{\sigma}, \quad (1, 101)$$

где ΔH — атомная теплота образования соединения; E_{σ} — энергия σ -электронов. Энергию σ -электронов обычно определяют по аддитивной схеме, используя значения энергий отдельных видов связей:

$$\sum_{\sigma} = \sum e_{\text{C-C}} + \sum e_{\text{C-H}} + \sum e_{\text{C-O}} + \dots \quad (1, 102)$$

* ψ_1 и ψ_3 представляют собой симметричную волновую функцию, а ψ_2 и ψ_4 — антисимметричную.

** Согласно Маликену величина $(I + A)$ служит мерой электроотрицательности атома. Она характеризует относительную способность атома в молекуле приобретать отрицательный заряд.

Значения энергий отдельных видов связей приводятся в таблицах. Теоретические расчеты параметра β показали, что он мало зависит от типа молекулы и в среднем имеет значение $\beta = 136 \text{ кдж/моль}$ для различных углеводородов с сопряженными связями и ароматических соединений. Однако абсолютное значение β зависит от способа его расчета.

Основные недостатки метода МО Хюккеля (МОХ). В методе Хюккеля содержится ряд произвольных допущений. Этот метод не применяется для теоретического вычисления абсолютных значений физических величин. Но он вполне пригоден для установления корреляции между различными экспериментальными данными. Вычисленные энергии, электронные плотности и другие величины выражены через энергетические параметры α и β , которые не рассчитываются теоретически, а выбираются на основании опытных данных.

В качестве недостатков метода Хюккеля следует отметить, что он не учитывает спинового состояния электронов и исключает из рассмотрения систему σ -электронов. Одним из грубых приближений является так называемое приближение нулевого дифференциального перекрывания, когда интегралы перекрывания считаются равными нулю. При длине связи $1,4 \text{ \AA}$ значение интеграла перекрывания для p_z -орбиталей соседних атомов углерода равно $0,25$. Это значение интеграла перекрывания не является малой величиной. Несмотря на очевидную возможность учета перекрывания, им до сих пор пренебрегают в большинстве работ, посвященных простому методу МО. Моффит показал, что α и β настолько неопределенны, что пренебрежение интегралом перекрывания вполне допустимо.

Орбитали, в которых учитываются интегралы перекрывания, называются орбиталями Уэйленда. Если в приближении Хюккеля орбитали соответствуют энергия

$$E = \alpha - \omega\beta, \quad (1, 103)$$

то в приближении Уэйленда

$$E = \frac{\alpha - \omega\beta}{1 - \omega S}. \quad (1, 104)$$

Однако расчеты в приближении Уэйленда во многих случаях не всегда дают более точные результаты, чем приближение Хюккеля. Поэтому перекрыванием пренебрегают даже в усовершенствованных методах МО.

§ 7. Описание свойств молекул при помощи метода МО Хюккеля

Электронная плотность. В сопряженных системах π -электроны не локализованы около какого-либо атома или связи, а находятся в поле всего ядерного остова молекулы (см. рис. 8). Поэтому имеет смысл говорить лишь о вероятности пребывания электронов в данной области молекулы. Если принять, что свойства каждого π -элек-

трона определяются характером занимаемой им молекулярной орбитали, то π -электронную плотность можно вычислить следующим образом.

Определим i -ю молекулярную орбиталь в сопряженной системе как

$$\psi_i = C_{i1}\varphi_1 + C_{i2}\varphi_2 + \dots + C_{in}\varphi_n, \quad (I, 105)$$

где $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ — атомные орбитали атомов 1, 2, ..., n . Вероятность пребывания электрона, занимающего молекулярную орбиталь ψ_i в элементе объема dV , выражается $\psi_i^2 dV$; при интегрировании по всему объему, пренебрегая интегралами перекрывания, получим

$$\int \psi_i^2 dV = C_{i1}^2 \int \varphi_1^2 dV + \dots + C_{in}^2 \int \varphi_n^2 dV = 1. \quad (I, 106)$$

Если все атомные орбитали нормированы к единице, то

$$C_{i1}^2 + C_{i2}^2 + \dots + C_{in}^2 = \sum_{r=1}^n C_{ir}^2 = 1. \quad (I, 107)$$

Поскольку заряд электрона равен $-e$, каждый электрон сообщит атомам 1, 2, ..., n — частичные заряды, равные соответственно $-C_{i1}^2 e$, $-C_{i2}^2 e$, ..., $-C_{in}^2 e$, сумма которых равна $-e$. Рассмотрим теперь μ -й атом в молекуле. За счет электрона на i -й орбитали атом приобретает частичный отрицательный заряд, который равен

$$q_{\mu}^{(i)} e = C_{i\mu}^2 e. \quad (I, 108)$$

Уравнение (I,108) допускает интерпретацию величин C_{ir}^2 как задающих вероятность пребывания электрона, находящегося на i -й молекулярной орбитали в области r -го атома. Проведя суммирование по всем m занятым орбиталям, на каждой из которых находится по η_i электронов, получим полный π -электронный заряд на атоме μ :

$$-q_{\mu} e = - \left(\sum_{i=1}^m \eta_i C_{i\mu}^2 \right) e. \quad (I, 109)$$

Отсюда общая электронная плотность у атома μ представляет собой сумму электронных плотностей, вносимых электронами на всех заполненных молекулярных орбиталях:

$$q_{\mu} = \sum_{i=1}^m \eta_i C_{i\mu}^2. \quad (I, 110)$$

Например, каждая из двух молекулярных орбиталей бутадиена ψ_1 и ψ_2 в уравнении (I,95) в основном состоянии занята двумя электронами. Следовательно, полная электронная плотность у атома 1 равна:

$$q_1 = 2(C_{11}^2 + C_{21}^2) = 2(0,372^2 + 0,602^2) = 1; \quad (I, 111)$$

$$q_2 = 2C_{12}^2 + 2C_{22}^2 = 2(0,602^2 + 0,372^2) = 1. \quad (I, 112)$$

Вследствие симметрии атомы 3 и 4 имеют тот же самый заряд, что и атомы 2 и 1. Следовательно, π -электронная плотность на каждом атоме углерода в молекуле бутадиена равна 1.

Порядок связи. В классической органической химии порядок связи всегда является целым числом. Однако теоретический анализ предсказывает возможность существования связей любых порядков, включая и дробные.

В 1939 г. Коулсон ввел представление о дробном подвижном порядке связи между двумя атомами. В случае π -электронного приближения порядок связи между двумя атомами μ и ν определяется следующим образом:

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^m \eta_i C_{i\mu} C_{i\nu}, \quad (I, 113)$$

где $\eta_i = 0; 1$ или 2 .

Если дополнительно учесть одинарную связь, образованную за счет σ -электронов, то полный порядок связи $P_{\mu\nu}$ будет определяться как

$$P_{\mu\nu} = 1 + \rho_{\mu\nu}. \quad (I, 114)$$

Физический смысл такого определения порядка связи легко выяснить на основании следующего рассуждения. Если электронные орбитали атомов μ и ν в значительной степени перекрываются, то между ними образуется прочная связь. Это условие выполняется, если коэффициенты при атомных орбиталях ϕ_μ и ϕ_ν велики. Произведение коэффициентов $C_{i\mu}$ и $C_{i\nu}$ в уравнении (I, 113) характеризует прочность связи, образованной за счет электронной i -й орбитали. Рассмотрим два примера; для бутадиена

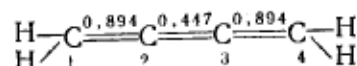
$$\rho_{12} = 2C_{11}C_{12} + 2C_{21}C_{22} = 2(0,372 \cdot 0,602) + 2(0,602 \cdot 0,372) = 0,894; \quad (I, 115)$$

$$\rho_{23} = 2C_{12}C_{13} + 2C_{22}C_{23} = 2(0,602 \cdot 0,602) + 2[0,377(-0,372)] = 0,447. \quad (I, 116)$$

В результате симметрии $\rho_{34} = \rho_{12}$; для этилена

$$\rho_{12} = 2C_1C_2 = 1.$$

Поэтому чем ближе к единице порядок связи, тем связь ближе к двойной. Как видно из полученных данных, центральная π -связь в бутадиене



в два раза менее прочная, чем крайние π -связи. Экспериментально найдено, что порядок π -электронной связи и длина связи коррелируют друг с другом. Эмпирически была установлена линейная зависимость между длиной связи R и порядком связи P :

$$R = 1,5 - 0,16P. \quad (I, 117)$$

(R в ангстремах)

Для большинства соединений соотношение (I, 117) выполняется хорошо. Между электронной плотностью и порядком связи существует зависимость

$$\varepsilon = \sum_n \eta_n q_n \alpha + 2 \sum_m \rho_m \beta, \quad (\text{I, 118})$$

где n — число атомов в молекуле; m — число π -связей.

Дипольные моменты. Дипольный момент μ — это вектор, являющийся мерой смещения заряда. Он определяется как произведение заряда на расстояние в диполе. Согласно теории МО Хюккеля π -электронную плотность q_m атома m можно определить по уравнению (I, 110). В углеводородах с сопряженными связями при расчете дипольных моментов по методу МОХ следует учитывать один положительный заряд у каждого атома углерода, так как число углеродных атомов равно числу π -электронов. Следовательно, асимметрия π -электронной плотности равна:

$$\zeta_m = 1 - q_m. \quad (\text{I, 119})$$

Если частица нейтральна, дипольный момент рассчитывается из соотношения

$$\mu_\pi = e \sum_{m=1}^h \zeta_m r_{mn}, \quad (\text{I, 120})$$

где r_{mn} — расстояние между атомами m и n . При расчете дипольного момента молекулы расстояния между атомами рассматривают как векторы с некоторым общим началом координат. Например, рассчитаем дипольный момент π -электронов в молекуле метилциклопропена (рис. 9); q_m и ζ_m , рассчитанные по методу МОХ, имеют следующие значения:

m	q_m	ζ_m
1	1,478	0,478
2	0,882	0,118
3	0,820	0,180
4	0,820	0,180

Примем, что все длины связей между атомами равны $1,4 \text{ \AA}$, т. е.

$$r_{12} = r_{23} = r_{34} = r_{24} = 1,4 \text{ \AA}.$$

Если за начало координат принять второй атом (см. рис. 9), то в направлении оси y результирующий дипольный момент равен нулю. В направлении x^*

$$\mu_\pi = [(-0,478)(-1,4) + 0,118 \cdot 0 + 2 \cdot 0,18 \cdot 1,4 \cdot \cos 30^\circ] \cdot 4,77 = 5,26D, \quad (\text{I, 121})$$

где $4,77$ — заряд электрона.

* Дипольный момент μ измеряется в дебаях ($1D = 10^{-18}$ эл.-ст. ед.·см).

Таким образом, определив при помощи метода МОХ распределение π -электронной плотности и зная геометрию молекулы, можно вычислить дипольный момент, обусловленный распределением π -электронов. Расчеты по методу МОХ дают завышенные значения дипольного момента.

Реакционная способность молекул. Реакции между органическими соединениями подразделяются на две основные группы: реакции гетеролитического типа и реакции гомолитического типа. Согласно электронной теории органической химии гетеролитическое присоединение происходит при действии электрофильного или нуклеофильного реагента.

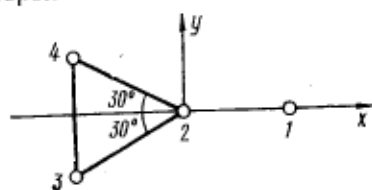


Рис. 9. Расположение в пространстве ядер атомов углерода в молекуле метилциклопропена

Типичным примером гомолитической реакции может служить присоединение к молекуле бутадиена. Теоретические расчеты этой молекулы методом МОХ показывают, что электронная плотность на всех атомах

углерода одинакова и равна единице. Поэтому в первом приближении можно ожидать, что все атомы углерода в одинаковой степени будут подвергаться ионной атаке.

Иначе обстоит дело при действии незаряженных радикалов. Для реакций этого типа существенное значение имеет не электронная плотность, а индекс свободной валентности, который был введен Коулсоном и определяется по уравнению

$$F_{\mu} = N_{\max} - N_{\mu}, \quad (1, 122)$$

где N_{μ} — сумма порядков всех связей; $N_{\max}$ — максимальная сумма порядков всех связей.

Моффит показал, что для атома углерода

$$N_{\max} = 3 + \sqrt{3} = 4,732. \quad (1, 123)$$

Если рассматривают только π -связи, то используют величины $N'_{\max}$ и N'_{μ} :

$$N'_{\max} = N_{\max} - 3 = 1,732, \quad (1, 124)$$

$$N'_{\mu} = N_{\mu} - 3 = \sum p_{uv}. \quad (1, 125)$$

Из уравнений (1, 122) и (1, 124) следует, что

$$F_{\mu} = 4,732 - N_{\mu} - 1,732 - N'_{\mu}. \quad (1, 126)$$

Определение индекса свободной валентности основано на предположении, что атом обладает ограниченной способностью к образованию химических связей. В огромном большинстве случаев $N_{\mu} < N_{\max}$. Если $N_{\mu} = N_{\max}$, то можно полагать, что дальнейшее образование связей невозможно.

Пользуясь введенным определением, можно вычислить индексы свободной валентности для бутадиена:

$$F_1 = F_4 = 1,732 - 0,894 = 0,838;$$

$$F_2 = 1,732 - (0,894 + 0,447) = 0,391.$$

Таким образом, для атомов 1 и 4 индекс свободной валентности выше, чем для атомов 2 и 3. Свободные радикалы атакуют в первую очередь атомы с большим значением индекса свободной валентности. Поэтому концевые атомы углерода в молекуле бутадиена реагируют с незаряженным реагентом легче, чем центральные.

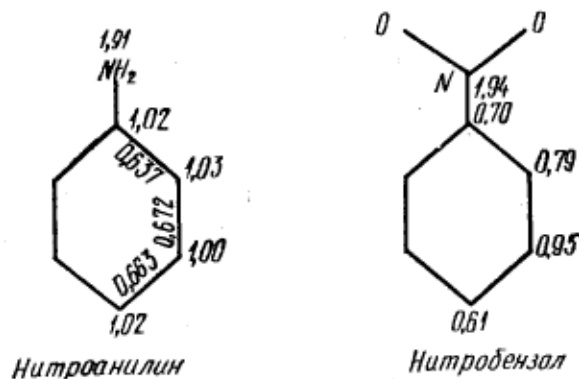
Основные результаты квантовомеханических расчетов молекул обычно представляют в виде так называемых молекулярных диаграмм:



Цифры на концах стрелок представляют собой индексы свободной валентности атомов. Числа вдоль линии связей обозначают порядок связи, осуществляемой π -электронами. Цифры около атомов обозначают π -электронную плотность на данном атоме. На молекулярной диаграмме могут быть указаны все перечисленные свойства молекулы или только часть из них. Зная молекулярную диаграмму нафталина, можно объяснить различную реакционную способность α - и β -положений в молекуле. Свободные радикалы будут в первую очередь реагировать с атомом углерода в α -положении, а затем с атомом углерода в β -положении.

Типичным примером гетеролитической реакции может служить нитрование ароматических соединений, при котором активным агентом является ион нитрония NO_2^+ . В молекулах типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ (где $\text{X} = \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ или NH_2) замещение происходит в основном в орто- и пара-положениях, а в молекуле $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ — в мета-положении (см. стр. 44). Молекулярные диаграммы анилина и нитробензола показывают, что в молекуле анилина π -электронами обогащены атомы углерода в орто- и пара-положениях, тогда как в нитробензоле самая высокая электронная плотность в кольце сосредоточена в мета-положении. Поэтому положительно заряженный ион NO_2^+ в одном случае атакует атомы углерода в орто- и пара-положениях, а в другом случае — в мета-положении.

Таким образом, квантовомеханический расчет по методу МОХ позволяет судить о реакционной способности различных атомов



углерода в молекуле органического соединения с сопряженными связями и ориентировочно предсказывать, какие атомы будут подвергаться атаке во время химической реакции. Применение усовершенствованных методов МО дает более надежные результаты.

§ 8. Квантовохимическое представление о координационных соединениях

Большой класс соединений в неорганической химии представляют собой координационные или комплексные соединения. Комплексными соединениями называются определенные молекулярные соединения, при сочетании компонентов которых образуются положительно или отрицательно заряженные сложные ионы, способные к существованию как в кристалле, так и в растворах (Гринберг).

Согласно теории валентных связей к комплексным соединениям относятся соединения с так называемыми донорно-акцепторными и дативными связями. Донорно-акцепторной связью называется парная связь, делокализованная в одной плоскости, когда оба электрона для ее образования поставляются лигандом (донором), а металл выступает в качестве акцептора этой электронной пары, участвуя в связи своими пустыми атомными орбиталями.

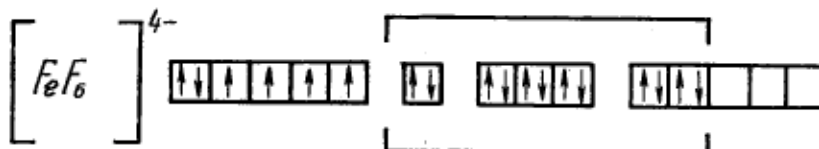
Дативной связью называется связь такого же типа, но роли металла и лиганда меняются (Льюис, Полинг).

На основе современных взглядов, основанных на классификации химических связей по их электронному строению и свойствам, к комплексным или координационным соединениям относят соединения с высокой координацией и трехмерно делокализованными связями (Берсукер).

Для квантовохимического описания свойств координационных соединений применяются три теории: теория валентных связей, теория кристаллического поля и теория поля лигандов.

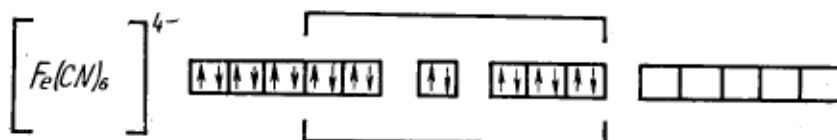
Теория валентных связей. Согласно теории валентных связей, например, при образовании комплексного иона $[\text{FeF}_6]^{4-}$ шесть лигандов-ионов F^- входят в координационную сферу по два элек-

трона на незаполненные орбитали иона Fe^{2+} (начиная с $4s$ -орбитали); при этом образуется шесть донорно-акцепторных связей. Лиганд (F^-) является донором пары электронов для образования связи, а центральный ион (Fe^{2+}) — акцептором этих электронов.



Все связи в комплексных соединениях являются равноценными. Математически по теории валентных связей это можно описать как смешение s -, p - и d -орбиталей и образование так называемых гибридных орбиталей. В координационных соединениях переходных металлов (с незаполненными d -орбиталями) большое значение имеет гибридизация с участием d -орбиталей. Так, например, шесть связей между ионом Fe^{2+} и шестью ионами F^- в комплексном ионе $[\text{FeF}_6]^{4-}$ согласно теории валентных связей следует рассматривать как образованные шестью гибридными орбиталями $3d^2 4s 4p^3$ ($d^2 sp^3$ -орбитали), а шесть связей между ионами Fe^{2+} и ионами CN^- — как образованные шестью орбиталями $4s 4p^3 4d^3$ ($sp^3 d^2$ -орбитали).

Из приведенного примера видно, что теория валентных связей (ВС) рассматривает гибридизацию с участием d -орбиталей двух видов: с использованием внешних d -орбиталей ($[\text{Fe}(\text{F}_6)]^{4-}$) и внутренних d -орбиталей ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$).



Достоинством теории валентных связей является то, что она позволяет качественно объяснить магнитные свойства комплексных соединений. Так, исходя из электронного строения комплексов железа, видно, что комплекс $[\text{FeF}_6]^{4-}$ содержит четыре неспаренных электрона и поэтому парамагнитен. В комплексе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ все электроны спарены. Поэтому этот комплексный ион диамагнитен. При помощи теории валентных связей можно предсказать реакционную способность комплексных соединений. Последняя в значительной степени определяется скоростью обмена лигандов комплекса на другие ионы или молекулы, находящиеся в растворе. Условия, благоприятствующие обмену лигандов, — внешняя гибридизация и наличие у комплексообразователя свободных внутренних d -орбиталей.

В случае внешней гибридизации связь лигандов с комплексообразователем слабее, чем при внутренней гибридизации. Поэтому при внешней гибридизации один из лигандов сравнительно легко

может отделиться от комплекса, предоставив свое место другой находящейся в растворе частице. Так, комплекс $[\text{FeF}_6]^{4-}$, в котором осуществляется внешняя гибридизация, гораздо более реакционно-способен, чем $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, где гибридизация внутренняя.

Наиболее серьезным недостатком теории валентных связей является то, что в ней совершенно не рассматриваются разрыхляющие орбитали и, следовательно, она неспособна объяснить электронные спектры, а также некоторые особенности строения комплексов.

Более удовлетворительными оказались две другие теории: кристаллического поля и поля лигандов.

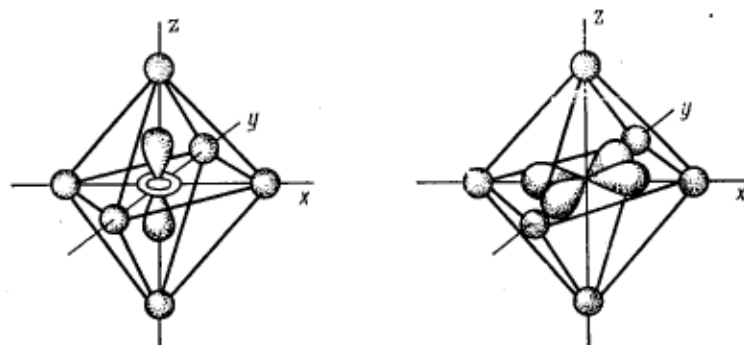


Рис. 10. Взаимное расположение d_{xy} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей в октаэдрическом комплексном ионе

Теория кристаллического поля. В теории кристаллического поля (Ван-Флек) основной причиной стабильности комплекса считают электростатическое притяжение, возникающее между ионным или полярным лигандом (например, Cl^- , H_2O) и центральным катионом. Рассматриваемые силы взаимодействия сходны с теми, которые существуют в ионных кристаллах; отсюда и происходит название теории. d -Орбитали приведены на рис. 10. В свободном атоме или ионе энергии всех d -электронов, принадлежащих к одной и той же электронной оболочке, одинаковы. Эти электроны занимают один энергетический уровень и потому вырождены. Лиганды, присоединенные к положительному иону, являются или отрицательными ионами, или полярными молекулами, повернутыми к комплексообразователю своим отрицательным концом. Между d -орбиталями и отрицательными лигандами действуют силы отталкивания, увеличивающие энергию d -электронов. В результате этого взаимодействия энергия электронов на d -орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает, а энергия электронов на d -орбиталях, удаленных от лигандов, уменьшается; т. е. под действием лигандов происходит расщепление энергетических уровней d -орбиталей и вырождение снимается. Так как d -электроны в незначительной степени отталкиваются лигандами, происходит замена всего d -уровня некоторым новым, который расщепляется на несколько подуровней.

Так, например, первоначальный пятикратно вырожденный d -уровень в центральном ионе переходного элемента при образовании октаэдрических комплексов расщепляется на два подуровня с более высоким значением энергии (обозначается e_g) и три подуровня с более низким значением энергии (обозначается t_{2g}). Расщепление вырожденного энергетического уровня в октаэдрическом поле лигандов приведено на рис. 11. Расстояние между расщепленными уровнями, равное разности между энергиями e_g - и t_{2g} -орбиталей, назы-

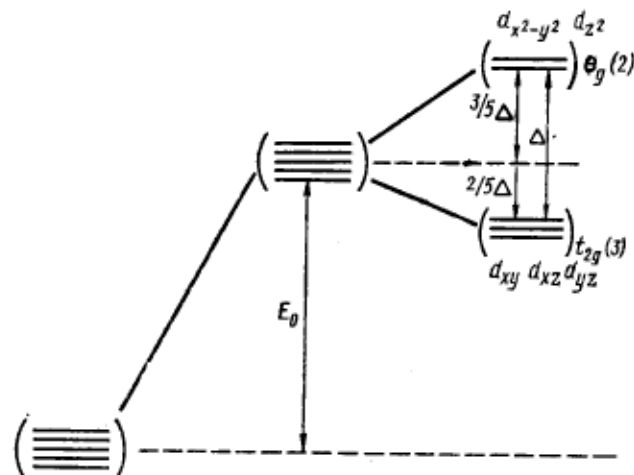
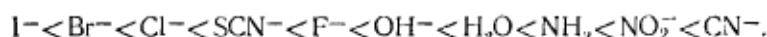


Рис. 11. Расщепление вырожденного энергетического d -уровня в октаэдрическом поле лигандов. E_0 — изменение энергии d -уровня в центральном ионе при образовании комплекса

вается расщеплением кристаллическим полем и обозначается Δ . Для любого иона-комплексобразователя можно расположить лиганды в порядке производимого ими расщепления. Этот порядок почти не зависит от природы центрального иона, а зависит от природы лиганда и конфигурации комплекса. Величина Δ возрастает во многих комплексах в следующей последовательности:



Расщепление Δ может быть определено также экспериментально по спектрам поглощения комплексных соединений. Спектр поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях связан с переходами электронов с одних энергетических уровней на другие. Вещество поглощает те кванты света, энергия которых равна энергии соответствующих электронных переходов. Спектр поглощения (а следовательно, и окраска) большинства комплексов d -элементов обусловлен электронными переходами с одной d -орбитали на другую с более высокой энергией. Так, например, аква-комплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ имеет максимум поглощения при волновом числе $\nu = 20000 \text{ см}^{-1}$, что обуславливает фиолетовую окраску данного комплекса. Ион Ti^{3+} имеет толь-

ко один d -электрон, поэтому в октаэдрическом комплексе этот электрон может переходить с e_g - на t_{2g} -орбиталь. При этом энергия квантов, отвечающая $\nu = 20\,000\text{ см}^{-1}$ или 239 кдж/моль , определяется расщеплением кристаллического поля Δ . Если частота находится в области видимого света, то комплекс окрашен.

Таким образом, теория кристаллического поля объясняет, что ионы большинства комплексных соединений окрашены. Становится также понятным, почему в водном растворе ионы Cu^+ бесцветны, тогда как ионы Cu^{2+} окрашены: гидратированный (комплексный) ион Cu^+ имеет конфигурацию d^{10} . Здесь заполнены все орбитали и поэтому переходы с одной d -орбитали на другую невозможны. У гидратированного (комплексного) иона Cu^{2+} (d^9) одна d -орбиталь свободна. По той же причине бесцветны имеющие электронную конфигурацию d^{10} ионы: Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} . Когда электронная конфигурация центрального иона содержит больше одного d -электрона поверх замкнутой оболочки, картина возможных энергетических уровней и их расщепление в поле лигандов заметно усложняется. Существенную роль в этом случае играет взаимодействие d -электронов между собой. Это взаимодействие может быть трех видов: межэлектронное, спин-орбитальное и электронное с кристаллическим полем. В зависимости от соотношения между ними различают: 1) слабое поле, когда взаимодействие электронов с кристаллическим полем меньше межэлектронного и спин-орбитального; 2) среднее поле, когда взаимодействие электронов с кристаллическим полем меньше межэлектронного, но больше спин-орбитального; 3) сильное поле, когда взаимодействие электронов с кристаллическим полем больше как спин-орбитального, так и межэлектронного.

Если обозначим межэлектронное и спин-орбитальное взаимодействие через p , то в тех случаях, когда $\Delta < p$, электроны центрального иона в комплексе занимают те же орбитали, что и в свободном ионе. Ион металла находится в состоянии с высоким спином (см. комплекс $[\text{FeF}_6]^{4-}$). Если $\Delta > p$, то кристаллическое поле вызывает переход электронов в ячейки с более низкой энергией, уже занятые одним электроном, в результате спаривания электронов спин уменьшается и ион металла находится в состоянии с низким спином (см. комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$).

Величина спина иона характеризует его магнитные свойства. Состояние с высоким спином отвечает парамагнитным комплексам, а с низким спином — диамагнитным комплексам. Величина p может быть вычислена на основе квантовомеханической теории.

Таким образом, теория кристаллического поля устанавливает количественную связь между магнитными и спектральными характеристиками комплексов, что не удается сделать при помощи метода валентных связей.

К основному достоинству теории кристаллического поля следует отнести правильный учет требований симметрии.

Одним из основных недостатков этой теории является предположение, что лиганды — бесструктурные неизменные источники

электростатического поля, т. е. в этой теории имеется ограничение, которое не учитывает перекрывания между орбиталями лигандов и центрального иона. Если лиганды неполярны (например $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), то такое перекрывание, вероятно, более существенно, чем электростатическое возмущение. Естественно поэтому стремление обобщить эту теорию с тем, чтобы расширить границы ее применимости. Таким обобщением и является сочетание теории кристаллического поля и метода молекулярных орбиталей, имеющее общее название теории поля лигандов.

Теория поля лигандов. В теории поля лигандов учитывают электронные конфигурации лигандов и изменение этих конфигураций при комплексообразовании (координировании). В этой теории в соответствии с методом МО комплекс рассматривается как единое целое, в котором отдельные атомы или молекулы теряют свои индивидуальные черты. Например, комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ представляется в виде скелета из шести ядер азота, 18 ядер водорода и ядра кобальта, в поле которых движутся 84 электрона.

Движение каждого электрона в комплексе определяется положением всех ядер (если считать их в данный момент неподвижными) и характером движения всех остальных электронов.

При расчете эффективного поля, созданного электронами и ядрами системы, приходится решать многоцентровую проблему, представляющую большие математические трудности. Поэтому для практического решения задачи необходимо ввести упрощения. Предполагается, что большинство электронов не участвует в образовании молекулярной орбитали, а локализованы вблизи отдельных ядер. В образовании молекулярных орбиталей участвуют лишь внешние валентные или часть валентных электронов. Волновая функция молекулярной орбитали представляется в виде линейной комбинации атомных орбиталей (приближение МО ЛКАО).

Для количественного рассмотрения энергетических уровней в теории поля лигандов используют математическую теорию групп и теорию симметрии. Для этого вначале необходимо составить групповые орбитали для набора лигандов. Затем их комбинируют на основе правил теории симметрии с атомными орбиталями металла с образованием связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей. По окончании этой математической операции заполняют последовательно орбитали электронами, начиная с той, которая характеризуется самой низкой энергией.

В последнее время в теории координационных соединений получили развитие полуэмпирические методы МО ЛКАО, в которых наиболее сложные для вычислений интегралы аппроксимируются известными из опыта данными. Наиболее широкое распространение получил полуэмпирический метод Маликена — Вольфсбергера — Гельмгольца. В этом методе удалось удовлетворительно объяснить качественные особенности спектров многих координационных соединений, как, например, тетраэдрических окси-анионов переходных металлов и других комплексов.

§ 9. Электрические свойства молекул.

Дипольный момент молекул

Изучение электрических свойств молекул позволяет получить сведения о распределении в них зарядов, что дает возможность судить о строении частиц. Электрические свойства молекул можно изучать в постоянном и переменном электрическом поле. Постоянное, т. е. статическое, электрическое поле можно легко создать при помощи конденсатора с плоскопараллельными пластинами. Помещая исследуемое вещество между пластинами конденсатора и наблюдая изменение напряженности электрического поля, можно установить связь между электрическими характеристиками молекул и их строением. Переменные электрические поля создаются при прохождении через вещество электромагнитных колебаний, что наблюдается, например, при воздействии на вещество видимого света.

Основные характеристики электрических свойств молекул, т. е. их поляризуемость и дипольный момент, определяются на основе измерения диэлектрической проницаемости, которую называют также диэлектрической постоянной. Измерение показателя преломления вещества позволяет определять молярную рефракцию исследуемого вещества и делать на основе этой величины выводы о возможном строении молекул.

Рассмотрим вначале полярные свойства молекул. При равномерном распределении электрических зарядов по всему объему молекулы электрический центр тяжести всех положительных частиц совпадает с электрическим центром тяжести отрицательных частиц; в этом случае молекула является неполярной. Когда электронное облако концентрируется в молекуле у одного из атомов, то центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в ней не совпадают. Хотя молекула в целом остается электронейтральной, так как число положительных зарядов в ней равно числу орбитальных электронов, но из-за несовпадения электрических центров тяжести в ней возникают два электрических полюса: положительный и отрицательный. Такие молекулы называются полярными.

Расстояния между электрическими центрами тяжести противоположных зарядов и величина этих зарядов у разных молекул различны, в связи с чем различна и их полярность, которая характеризуется дипольным моментом молекулы. Диполем называется система из двух одинаковых по величине разноименных электрических зарядов q , расположенных на некотором расстоянии l друг от друга. За меру полярности принимается величина дипольного момента μ , который представляет собой произведение заряда q на расстояние l , т. е. $\mu = ql$. У неполярных молекул дипольный момент равен нулю, так как при совпадении электрических центров тяжести расстояние l между зарядами равно нулю. У полярных молекул дипольный момент больше нуля.

По порядку величины дипольный момент равен заряду электрона ($\sim 10^{-10}$ эл.-ст. ед.), умноженному на расстояние ($\sim 10^{-8}$ см), что составляет $\sim 10^{-18}$ эл.-ст. ед.·см. Дипольные моменты принято измерять в единицах Дебая: $1D = 1 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед.·см.

В системе СИ дипольные моменты выражаются в К·м или в а·сек·м.

Ниже приводятся значения дипольных моментов некоторых веществ:

Вещество	H ₂ O	NH ₃	H ₂ S	CO	LiClO ₄	CH ₃ OH	C ₆ H ₅ CH ₃
μ, D	1,84	1,46	0,93	0,12	7,84	1,68	0,37

У симметрично построенных молекул, таких как H₂, N₂, C₆H₆ и других, дипольный момент равен нулю. Отсутствие дипольного момента у CO₂ и SO₂ подтверждает их симметричное линейное строение, в силу чего моменты отдельных связей компенсируются. Наличие дипольного момента у H₂O указывает на то, что молекула воды построена нелинейно, т. е. между двумя связями О—Н образуется угол. Если в симметричной молекуле симметрия нарушена замещением, то появляется дипольный момент, зависящий от асимметрии. Это хорошо видно на примере бензола и его хлорпроизводных:

Вещество	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ Cl	o-C ₆ H ₄ Cl ₂	m-C ₆ H ₄ Cl ₂	p-C ₆ H ₄ Cl ₂
μ, D	0	1,56	2,25	1,48	0

Величина дипольного момента зависит не только от положения, но и от рода замещающей группы:

Вещество	C ₆ H ₅ NO ₂	C ₆ H ₅ NH ₂	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ Br
μ, D	3,95	1,53	0,37	1,56	1,52

Если в молекуле имеется несколько полярных связей, то суммарный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов отдельных связей.

§ 10. Поляризация молекул. Молярная рефракция

Поляризация молекул. Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ вещества равна отношению емкости c конденсатора, заполненного данным веществом, к емкости c_0 этого конденсатора, когда между его обкладками имеется вакуум:

$$\epsilon = \frac{c}{c_0}. \quad (1, 127)$$

Диэлектрическая проницаемость вещества связана не только с постоянным дипольным моментом молекулы, но и с ее деформацией под действием поля.

Различные изменения, которые претерпевают молекулы при воздействии на них внешнего электрического поля, называются поляризацией. Различают ориентационную, атомную и электронную

поляризации. Ориентационная поляризация представляет собой ориентацию полярных молекул в пространстве в соответствии с направлением внешнего электрического поля. Под атомной поляризацией подразумевается относительное смещение самих атомов, входящих в состав молекул. При электронной поляризации происходит смещение электронов относительно ядра атома.

Ориентация полярных молекул в электрическом поле осуществляется тем легче, чем больше их дипольные моменты. Ориентация в направлении поля сводится к преодолению беспорядочного расположения молекул в пространстве, обусловленного их тепловым движением. Поэтому чем выше температура, тем интенсивнее это движение, тем труднее становится ориентация молекул. С повышением температуры ориентационная поляризация всегда уменьшается.

Атомная поляризация может происходить в полярных и неполярных молекулах и в сложных ионах. Она характеризует смещение положительно заряженных ядер относительно отрицательного полюса. Действие поля, таким образом, может вызвать увеличение полярности молекулы. Внешнее поле может также возбуждать, т. е. индуцировать полярность в неполярных молекулах. В этом случае говорят об индуцированном или наведенном дипольном моменте.

Электронная поляризация происходит под действием поля в любом атоме, ионе и молекуле. В отличие от ориентационной поляризации, сильно зависящей от температуры, атомная и электронная поляризация практически от температуры не зависят, так как эти виды поляризации не связаны с тепловым движением частиц.

Поляризация молекул, атомов и ионов может происходить не только под влиянием внешнего электрического поля, а также и при взаимодействии различных частиц друг с другом. Например, при взаимодействии двух ионов всегда происходит некоторая их деформация под влиянием присущих им зарядов.

Сумму атомной, электронной и ориентационной поляризаций одного моля вещества, называют общей или мольной поляризацией, а сумму атомной и электронной поляризаций называют деформационной поляризацией:

$$\begin{aligned} P &= P_a + P_e + P_{ор} = P_a + P_d, \\ P_d &= P_a + P_e, \end{aligned} \quad (I, 128)$$

где P — мольная поляризация; P_a — атомная поляризация; P_e — электронная поляризация; $P_{ор}$ — ориентационная поляризация; P_d — деформационная поляризация.

Дипольные моменты и мольные поляризации являются важными величинами, характеризующими свойства химических связей в молекулах.

Мольная рефракция. Метод физико-химического исследования, основанный на определении коэффициента преломления света веществом, называется рефрактометрическим анализом. О содержании

какого-либо вещества в рассматриваемой среде или о структуре и свойствах его молекул можно судить по коэффициенту преломления.

Особое место занимают изменения в состоянии молекул, атомов и ионов, которые вызываются переменными электрическими полями, возбуждаемыми при прохождении через вещество электромагнитных колебаний, например видимого света, длины волн которого составляют от 4000 до 8000 Å. Частота колебаний видимого света порядка 10^{14} цикл/сек. Атомная и ориентационная поляризации при взаимодействии света и вещества не возникают, так как атомы и молекулы не успевают перемещаться с такой же скоростью, с которой происходят световые колебания. Электроны же, обладающие меньшей массой, реагируют на колебания видимого света.

Молярная, или общая, поляризация при взаимодействии света и вещества равна только электронной поляризации, так как в этом случае атомная и ориентационная поляризации равны нулю. Такого рода поляризацию называют молярной, молекулярной или молярной рефракцией и обозначают знаком R_m . Таким образом,

$$R_m = P_e. \quad (I, 129)$$

Молярная рефракция, как и показатель преломления, на основании которого она определяется, зависит от длины световой волны. Показатель преломления и молярная рефракция получены для многих веществ при различных условиях. При этом оказалось, что, несмотря на сильную зависимость показателя преломления от условий, в которых находится вещество, его молярная рефракция для колебаний волн одинаковой длины практически не зависит от температуры и давления, а изменение агрегатного состояния лишь слабо сказывается на ней. Так, например, молярная рефракция воды при 0; 20 и 100°С и водяного пара при 100°С соответственно равна: 3,715; 3,715; 3,716; 3,729. Следовательно, молярную рефракцию можно рассматривать как характерную константу данного вещества. Молярная рефракция обладает аддитивными свойствами. Рефракция неорганических соединений складывается из рефракций ионов; рефракция органических молекул складывается из рефракций атомов, групп и связей.

Аддитивность рефракции используется для выяснения строения многих органических молекул. Ниже приводятся значения инкрементов, т. е. составляющих рефракции, для некоторых атомов и связей для линии D натрия с длиной волны 5890 Å:

Атомы и связи	H	C	Cl	O (гидро- ксил)	O (карбо- нил)	O (эфир)	C=C	C≡C
$R, \text{ см}^3/2\text{-атом}$	1,100	2,418	5,967	1,525	2,211	1,643	1,733	2,398

Расчет рефракции по правилу аддитивности дает обычно хорошие результаты. Правило аддитивности выражается соотношением

$$R_m = \sum nR, \quad (I, 130)$$

где n — число атомов или связей данного вида в молекуле; R — инкременты мольной рефракции. Чтобы рассчитать по правилу аддитивности мольную рефракцию, например, пропионовой кислоты $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$, нужно сложить следующие инкременты мольной рефракции: $3R_{\text{C}}$, $6R_{\text{H}}$, R_{O} — гидроксильный и R_{O} — карбонильный. Таким образом,

$$R_{\text{M}} = 3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,100 + 1,525 + 2,211 = 17,59 \text{ см}^3.$$

Опытное определение на основании измерения коэффициента преломления дает $17,68 \text{ см}^3$.

§ 11. Определение дипольных моментов и мольной рефракции

Наиболее достоверные данные о дипольных моментах можно получить, если проводить исследование вещества в газообразной фазе при очень низких давлениях, когда расстояния между молекулами настолько значительны, что электростатическое взаимодействие между ними почти отсутствует. Из всех известных методов наиболее широкое распространение получили методы определения дипольных моментов, основанные на измерении диэлектрической проницаемости паров и разбавленных растворов полярных веществ в бездипольных растворителях. Большинство экспериментальных значений дипольных моментов получены при помощи этих методов, в основе которых лежит статистическая теория полярных молекул, разработанная Дебаем.

Зависимость мольной поляризации P от диэлектрической проницаемости ϵ описывается уравнением Клаузиуса — Москотти:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha, \quad (\text{I, 131})$$

где M — молекулярный вес вещества; ρ — плотность; α — поляризуемость молекулы, характеризующая способность электрических зарядов в молекуле к смещению под действием электрического поля.

Зависимость наведенного дипольного момента μ , полученного под влиянием деформационной поляризации, от напряженности E приложенного электрического поля выражается соотношением

$$\mu = \alpha E. \quad (\text{I, 132})$$

Поляризуемость α численно равна наведенному дипольному моменту при напряженности поля, равной единице. Уравнение Клаузиуса — Москотти (I, 131) выведено в предположении однородности поля внутри диэлектрика и справедливо лишь для неполярных молекул газов и жидкостей и полярных молекул газов. Согласно электромагнитной теории света Максвелла

$$\epsilon = n_{\infty}^2, \quad (\text{I, 133})$$

где n_{∞} — предельное значение показателя преломления для длин волн света, достаточно удаленных от того диапазона длин, которые поглощаются веществом.

Подставляя в выражение (I, 131) значение ϵ из (I, 133), получим уравнение Лорентца — Лоренца:

$$R_M = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (I, 134)$$

где R_M — молярная рефракция.

Уравнение (I, 134) обычно применяется к лучам видимого света, например к линии D_{Na} . Для определения n_∞ опытные данные для показателя преломления экстраполируют по уравнению

$$n_\infty = n + \frac{a}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad (I, 135)$$

где n — показатель преломления для луча с длиной волны λ ; λ_0 — длина волны, при которой поглощение света веществом максимальное; a — постоянная. Если $\lambda_0 \ll \lambda$, тогда

$$n_\infty = n + \frac{a}{\lambda^2}. \quad (I, 136)$$

При больших значениях λ величина a/λ^2 очень мала и тогда практически $n_\infty = n$. Уравнение (I, 134) принимает вид

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}. \quad (I, 137)$$

Если левую и правую части уравнения (I, 137) разделить на M , то получим выражение для удельной рефракции r :

$$r = \frac{R_M}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}. \quad (I, 138)$$

Для неполярных молекул уравнения Клаузиуса — Москотти (I, 131) и Лорентца — Лоренца (I, 137) идентичны друг другу. Для веществ, молекулы которых обладают постоянным дипольным моментом, характерно неравенство

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} > \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (I, 139)$$

показывающее, что поляризуемость не исчерпывается только смещением электрических зарядов в молекуле. Согласно Дебаю, причиной этого является ориентация диполей в приложенном электрическом поле. Эта ориентация нарушается тепловым движением молекул и убывает с повышением температуры.

Дебай показал, что зависимость дипольного момента μ от ориентационной поляризуемости $\alpha_{ор}$ вещества с полярными молекулами выражается соотношением

$$\alpha_{ор} = \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (I, 140)$$

в котором k — константа Больцмана; T — абсолютная температура.

Подставляя в уравнение Клаузиуса — Моссотти $\alpha + \alpha_{op}$ вместо α , получим уравнение Дебая:

$$p = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha + \frac{\mu^2}{3kT}. \quad (I, 141)$$

Как и для веществ с неполярными молекулами, электронную поляризацию веществ с полярными молекулами можно приравнять к мольной рефракции ($P_e = R_m$) и вычислить по уравнению Лорентца — Лоренца (I, 137).

Уравнения Клаузиуса — Моссотти (I, 131) и Дебая (I, 141) справедливы для газов, паров и неполярных жидкостей; они могут применяться и к разбавленным растворам веществ с полярными молекулами в неполярных растворителях.

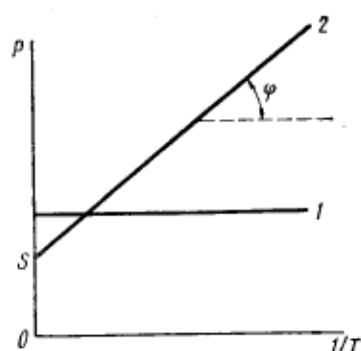


Рис. 12. Зависимость поляризации от обратной температуры

Для определения дипольного момента молекулы надо измерить плотность и диэлектрическую проницаемость данного вещества при разных температурах. Если поляризация от температуры не изменяется, то это значит, что данное вещество состоит из неполярных молекул, приобретающих наведенные диполи только в электрическом поле. Если P изменяется с температурой, то исследуемое вещество состоит из полярных молекул, представляющих собой постоянные диполи. По уравнению (I, 141) можно вычислить дипольный момент μ таких молекул.

Если переписать уравнение (I, 141) таким образом

$$P = A + B \frac{1}{T}, \quad (I, 142)$$

где

$$A = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha, \quad B = \frac{4 \pi N_A}{9k} \mu^2, \quad (I, 143)$$

то видно, что P представляет собой линейную функцию от обратной температуры $1/T$.

На рис. 12 прямая 1 относится к веществу, в котором возможны только наведенные диполи; прямая 2 — к веществу с постоянным диполем. Отрезок OS соответствует значению A в (I, 142), а тангенс угла ϕ дает значение B . Зная A и B , можно по уравнениям (I, 143) рассчитать поляризуемость α и дипольный момент μ . По данному способу вычисляются дипольные моменты молекул газа.

Для вычисления дипольного момента молекул твердого или жидкого вещества его растворяют в неполярном растворителе и нахо-

дят зависимость мольной поляризации раствора P_{12} от концентрации растворенного вещества. Значения P_{12} вычисляются по уравнению

$$P_{12} = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{Q_{12}}, \quad (I, 144)$$

где ϵ_{12} — диэлектрическая проницаемость раствора; N_1 и N_2 — мольные доли растворителя и растворенного вещества; M_1 и M_2 — молекулярные веса растворителя и растворенного вещества. Поляризация раствора — величина аддитивная; она складывается из поляризации P_1 растворителя и поляризации P_2 растворенного вещества, поэтому

$$P_{12} = P_1 N_1 + P_2 N_2, \quad (I, 145)$$

$$P_2 = \frac{P_{12} - P_1 N_1}{N_2}. \quad (I, 146)$$

Поляризация P_1 неполярного растворителя рассчитывается по уравнению Клаузиуса — Москотти (I, 131).

Найдя несколько значений P_2 для разных концентраций, вычерчивают кривую зависимости поляризации растворенного вещества от концентрации, экстраполируют кривую до бесконечного разведения вещества и определяют графически поляризацию растворенного вещества при его предельном разбавлении и заданной температуре; это значение обозначается через P_∞ . Вычислив P_∞ при нескольких температурах, строят график зависимости $P_\infty = f(1/T)$, находят тангенс угла $\varphi = B$ и по (I, 143) вычисляют дипольный момент растворенного вещества.

Учитывая, что атомная поляризация меньше электронной, для приближенных расчетов можно принять

$$P_s + P_a \approx P_s = R_m. \quad (I, 147)$$

Это позволяет рассчитать дипольный момент молекулы, если известны показатель преломления, плотность и диэлектрическая проницаемость вещества только при одной температуре. В этом случае уравнение (I, 141) для газов запишется так:

$$P = R_m + \frac{4}{9} \frac{\pi N_A}{kT} \mu^2. \quad (I, 148)$$

Из уравнения (I, 148) имеем для газов

$$\mu = 1,2815 \cdot 10^{-20} \sqrt{(P - R_m) T} \text{ эл.-ст. ед.} \quad (I, 149)$$

Для веществ, находящихся в жидком или твердом состоянии,

$$\mu = 1,2815 \cdot 10^{-20} \sqrt{(P_\infty - R_m) T} \text{ эл.-ст. ед.} \quad (I, 150)$$

§ 12. Магнитные свойства атомов и молекул

Современное учение о магнетизме, основываясь на квантовых представлениях, стремится раскрыть строение атомов и молекул

и объяснить магнитные свойства различных веществ их атомным строением, распределением электронов по энергетическим уровням, а также электрическим и магнитным взаимодействием электронов и атомов.

Магнитное поле возникает в том случае, когда имеется электрическое перемещающееся поле, например, движение наэлектризованных тел, движение электронов в атомах, вибрация атомных ядер в молекулах, изменение ориентации элементарных диполей в диэлектриках и т. п.

Мерой магнитных свойств вещества служит магнитная восприимчивость k_μ , характеризующая отношение исследуемых объектов к магнитному полю. Вещества с отрицательной восприимчивостью, т. е. такие, которые оказывают большее сопротивление магнитным силовым линиям, чем вакуум, называются диамагнитными; вещества с положительной восприимчивостью, т. е. хорошо проводящие магнитные силовые линии, называются парамагнитными; вещества с особо высокой восприимчивостью, например железо, называются ферромагнитными. Помещенные между полюсами сильного магнита диамагнетики ориентируются перпендикулярно, а парамагнетики — вдоль силовых линий. Это означает, что в диамагнитной среде полюсы магнита взаимодействуют сильнее, чем в пустоте, а в парамагнитной — слабее.

Магнитная восприимчивость является величиной, аналогичной поляризуемости. При действии магнитного поля на молекулы вещества возникает магнитная поляризация, которая определяется по равенству

$$P_\mu = N_A k_\mu H, \quad (I, 151)$$

где P_μ — магнитная поляризация одного моля вещества; N_A — число Авогадро; k_μ — магнитная восприимчивость. Диамагнитные вещества выталкиваются из магнитного поля, так как у диамагнитных атомов и молекул все электроны спарены и они не имеют магнитного момента; здесь магнитные моменты полностью скомпенсированы. Парамагнитные атомы и молекулы имеют магнитный момент, связанный с нескомпенсированными спинами у неспаренных электронов, поэтому они втягиваются в магнитное поле. Если частица (атом, молекула) имеет n неспаренных электронов, то ее магнитный момент, обусловленный суммарным спином, определяется по уравнению

$$\mu = \mu_B \sqrt{n(n+2)}, \quad (I, 152)$$

где μ_B — магнетон Бора, erg/gc ;

$$\mu_B = \frac{he}{4\pi cm} = 9,273 \cdot 10^{-21}, \quad (I, 153)$$

где h — постоянная Планка; e — заряд электрона; c — скорость света; m — масса частицы.

Из уравнения (1,152) видно, что магнитный момент частицы с одним неспаренным электроном ($n=1$) равен $\mu = \mu_B \sqrt{3}$; если частица имеет два неспаренных электрона, то $\mu = \mu_B \sqrt{8}$. Таким образом, наличие парамагнетизма указывает на существование у частиц данного вещества неспаренных электронов, а величина магнитного момента позволяет определить число неспаренных электронов. В частности, по значениям магнитных моментов определяют валентность, состояние ионов в комплексных соединениях, координационное число, тип химической связи и др. Так, например, в соединении CuNbO_3 валентность меди может быть I или II, а валентность ниобия V или IV. Такие соединения легко различаются при определении их магнитных характеристик. Если в CuNbO_3 валентность меди равна I, а валентность ниобия — V, соединение является диамагнитным, так как в нем отсутствуют неспаренные электроны:



Если в CuNbO_3 валентность меди равна II, а валентность ниобия — IV, соединение является парамагнитным, так как в нем имеется по одному неспаренному электрону в атомах меди и ниобия:



Магнитные моменты атомов меди и ниобия в этом случае одинаковы, т. е. $\mu = 1,73\mu_B$.

Ион трехвалентного железа Fe^{3+} имеет на внешней оболочке пять неспаренных $3d$ -электронов ($n=5$) и должен обладать магнитным моментом $\mu = \mu_B \sqrt{35}$. Таким магнитным моментом обладает комплексный ион $[\text{FeF}_6\text{H}_2\text{O}]^{3-}$. Это указывает на то, что в этом комплексном ионе донорно-акцепторные связи не образуются, а ион Fe^{3+} связан с лигандами за счет электростатического взаимодействия.

Таким методом можно также изучать свободные радикалы, имеющие неспаренные валентные s - и p -электроны. В настоящее время для обнаружения и изучения радикалов имеется значительно более чувствительный метод — электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

§ 13. Электронный парамагнитный резонанс

При внесении парамагнитного вещества в постоянное магнитное поле его атомы (молекулы) расположатся в поле согласно законам пространственного квантования таким образом, чтобы их нескомпенсированные магнитные моменты в простейшем случае были параллельны или антипараллельны полю (эффект Зеемана). Если напри-

вить на вещество, находящееся в магнитном поле, электромагнитную волну высокой частоты, то элементарный магнит может поглотить такую порцию энергии, которая равна разности энергии элементарных магнитов, ориентированных по полю и против поля. Тогда ориентация магнитов станет другой, что будет заметно по усиленному поглощению именно той электромагнитной волны, кванты которой вызывают изменение ориентации. Такое явление называется резонансом. На этом явлении и основан сравнительно новый метод исследования, называемый методом электронного парамагнитного резонанса. Парамагнитный резонанс представляет собой совокупность явлений, связанных с квантовыми переходами, происходящими между энергетическими уровнями элементарных магнитов под влиянием переменного магнитного поля резонансной частоты.

Парамагнитный резонанс является составной частью спектроскопии, поскольку дает возможность определить положение энергетических уровней магнитных частиц. Диапазон применяемых в этом методе частот лежит далеко за пределами инфракрасного спектра и находится между 10^4 и 10^{11} гц (область радиочастот), что позволяет находить расстояния между очень близкими энергетическими уровнями, которые не могут быть определены обычными спектроскопическими методами. Методы парамагнитного резонанса называют также методами радиочастотной спектроскопии.

Метод ЭПР основан на эффекте Зеемана и открыт в 1944 г. Е. К. Завойским. В этом методе рассматривается расщепление энергетических уровней, возникающих в результате воздействия магнитного поля на вещество, содержащее атомы с неспаренными электронами (точнее — электроны с нескомпенсированным магнитным моментом). Если такое вещество поместить в магнитное поле и подвергнуть воздействию переменного электромагнитного поля перпендикулярно статическому, то при определенных частотах происходит резонансное поглощение энергии образцом. Энергия взаимодействия неспаренных электронов с полем равна

$$E = 2\mu_B H M, \quad (I, 154)$$

где μ_B — магнетон Бора; H — напряженность магнитного поля; M — магнитное квантовое число неспаренного электрона, изменяющееся на единицу; $M = \pm 1$.

Неспаренные электроны, находящиеся в постоянном магнитном поле с напряженностью H , способны поглощать электромагнитную энергию поля с частотой ν только в том случае, если поля направлены перпендикулярно друг другу и если выполняется условие

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{2\mu_B}{h} H, \quad (I, 155)$$

где ΔE — изменение энергии атома в магнитном поле; ν — частота высокочастотного поля.

Только при частоте высокочастотного контура, равной ν , будет происходить резонансное поглощение энергии исследуемым образцом, которое измеряют по уменьшению мощности радиоволн, поглощенных исследуемым веществом.

Приборы для изучения ЭПР называются радиоспектрометрами. Спектр ЭПР показывает зависимость интенсивности поглощения энергии исследуемым образцом от величины напряженности постоянного магнитного поля при заданной частоте переменного поля.

В качестве примера рассмотрим применение метода ЭПР к изучению свободного метильного радикала ($-\text{CH}_3$), полученного при облучении ультрафиолетовыми лучами при 77°K полиалюмометил-силоксана (рис. 13). Спектр этого радикала представляет собой отдельные линии (так называемые компоненты), сгруппированные в мультиплеты, отстоящие друг от друга на равных расстояниях с отношением интенсивностей $1:3:3:1$. Метильный радикал ($-\text{CH}_3$) имеет один неспаренный электрон. Расшифровка структуры спектра указывает на то, что неспаренный электрон, обладающий магнитным моментом μ_s и спином $s=1/2$, взаимодействует с тремя одинаковыми ядрами водорода, каждое из которых обладает ядерным спином $i=1/2$ и магнитным моментом μ_i .



Рис. 13. Спектр ЭПР метильного радикала

Такое взаимодействие вызывает в исследуемой системе не более четырех типов ориентации, обладающих отличающимися эффектами, т. е. суммарными магнитными моментами: 1) $\mu_s + 3\mu_i$; 2) $\mu_s + \mu_i$; 3) $\mu_s - \mu_i$; 4) $\mu_s - 3\mu_i$, что находится в полном соответствии с квантовыми представлениями о природе взаимодействия между электронами и ядрами. Поскольку μ_i примерно в 2000 раз меньше μ_s , то величины эффективных моментов должны быть достаточно близки между собой и спектр должен состоять из четырех не очень удаленных друг от друга спектральных линий.

Вероятность осуществления состояний 2 и 3 в три раза больше вероятности осуществления состояний 1 и 4. Из этого следует, что две центральные спектральные линии (см. рис. 13) должны обладать соответственно большими интенсивностями. Поэтому спектр в исследованной системе обусловлен радикалом ($-\text{CH}_3$).

Появление или отсутствие спектра ЭПР в исследуемом образце дает полезную информацию о строении вещества. При изучении химических процессов на этом основании может быть сделан вывод о радикальном или ионно-радикальном механизме реакции. При изучении строения сложных комплексов или твердых тел, содержащих тяжелые атомы с неспаренными электронами на внутренних оболочках, отсутствие сигнала ЭПР может служить указанием на особенности электронной структуры этих атомов. Применение метода ЭПР позволило обнаружить неспаренные электроны в сложных органических соединениях. При помощи метода ЭПР оказалось возможным провести количественные измерения диффузии свободных радикалов и кинетики элементарных актов с участием радикалов.

в жидкости и в твердой фазе и исследование свободных радикалов, образующихся при ферментативных процессах. Особенно полезен метод ЭПР, когда процесс образования радикалов происходит под действием ионизирующей радиации или светового облучения в твердой фазе. Метод ЭПР позволяет решить вопрос о присутствии и о строении этих радикалов, не разрушая исследуемого образца. В настоящее время метод ЭПР является одним из самых перспективных способов изучения свободных радикалов в конденсированных средах.

§ 14. Ядерный магнитный резонанс. Ядерный квадрупольный резонанс. γ -Резонанс

Ядерный магнитный резонанс. Вскоре после опубликования работ Е. К. Завойского, открывшего электронный парамагнитный резонанс, двумя американскими физиками Блохом и Парселлом в 1945 г. был одновременно открыт ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

В методах ЭПР и ЯМР много общего. Но частоты, соответствующие ЯМР, на три порядка меньше по сравнению с частотами ЭПР. Это объясняется тем, что резонансные частоты ЭПР и ЯМР зависят



Рис. 14. Спектр ЯМР этанола

от магнитного момента магнитной частицы и величины магнетона Бора.

В методе ЯМР с магнитным полем взаимодействуют ядра атомов, масса которых на три порядка больше массы электронов. Следовательно, магнитный момент магнитных частиц в методе ЯМР согласно выражению (1,153) на три порядка меньше, чем в методе ЭПР.

По спектру ядерного магнитного резонанса можно определить свойства ядер, строение молекул, подвижность частиц в кристаллах в разных условиях. ЯМР применяется при изучении кинетики и механизма химических реакций, состояния вещества в растворах, процессов протонного обмена между молекулами в растворах, для анализа сложных смесей продуктов реакции.

В принципе метод ЯМР может быть использован для изучения всех систем, содержащих парамагнитные ядра. Однако слабый ядерный магнетизм требует применения очень сильных магнитных полей, что затрудняет использование этого метода. В настоящее время метод ЯМР применяется главным образом при исследовании протонного резонанса в атомах водорода, который обладает сравнительно большей чувствительностью. Это применение основано на том, что частота протонного резонансного поглощения в спектре ЯМР зависит от природы групп органического соединения, содержащих атомы водо-

рода (протоны). На рис. 14 представлен спектр ЯМР этанола: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$. Протонный резонанс для атомов водорода, входящих в группы CH_3 , CH_2 и OH , получается при разных частотах (так называемый химический сдвиг). Кроме того, соотношение интенсивностей трех полос поглощения 3:2:1 соответствует числу атомов водорода (три, два и один) в трех группах. Таким образом, рассмотрение спектра протонного резонанса неизвестного органического вещества дает ценные сведения о том, в какие группы входит водород, и, следовательно, каково строение этого органического соединения. Метод ЯМР (в варианте протонного резонанса) нашел широкое применение для исследования новых органических соединений. Структура линий в спектре ЯМР, их форма и ширина (так же, как и в спектре ЭПР) являются источником богатой дополнительной информации.

Ядерный квадрупольный резонанс. Квадрупольный момент характеризует отклонение распределения электрического заряда ядра от сферической симметрии. Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) можно наблюдать, если ядро находится в неоднородном электрическом поле. Тогда при взаимодействии градиента электрического поля с квадрупольным моментом ядра уровни энергии ядра будут расщеплены. Величина расщепления зависит от величины квадрупольного момента ядра и градиента поля. Если теперь на образец наложить переменное магнитное поле соответствующей частоты (перпендикулярное градиенту электрического поля), то под его воздействием магнитные моменты ядра будут изменяться и вещество станет поглощать энергию этого поля.

Энергия магнитных переходов в ядре зависит в ЯКР-спектроскопии (так же, как и в ЯМР-спектроскопии) в основном от поля, создаваемого электронной оболочкой молекулы. Поэтому сигналы ЯКР позволяют судить о природе химической связи.

Одной из важных областей применения ЯКР является обнаружение дефектов в кристаллической решетке твердого тела. Например, если в решетке имеются незаполненные узлы (вакансии), то изменяется степень неоднородности электрического поля у ядер атомов (или ионов), соседних с вакансией, и на спектре ЯКР регистрируется изменение сигнала. По интенсивности и характеру этого измененного сигнала можно судить о концентрации дефектов в кристалле и их типе.

γ -Резонанс (эффект Мессбауэра). В последние годы ценные сведения о строении молекул получены при помощи нового физического метода исследования — γ -резонансной спектроскопии (эффект Мессбауэра).

Метод основан на изучении зависимости числа γ -квантов, прошедших через образец, т. е. интенсивности поглощенного γ -излучения от частоты излучения γ -квантов радиоактивным изотопом; разная частота излучения создается изменением скорости перемещения источника γ -излучения относительно образца (эффект Допплера). При определенной резонансной частоте γ -излучения ядра атомов в образце, поглощая γ -кванты, переходят из нормального состояния

в возбужденное. При этом на спектре получается минимум, который соответствует максимуму поглощения.

Эффект Мессбауэра заключается в том, что относительная энергия основного и возбужденного состояний ядра атома зависит от электронной плотности около него. В качестве примера рассмотрим γ -спектр комплекса $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, полученного при помощи облучения γ -квантами от радиоактивного изотопа Fe^{57} (рис. 15). На спектре получаются два минимума поглощения. Это связано с тем, что,

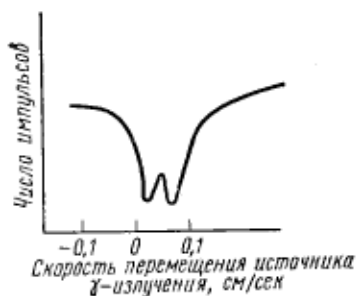


Рис. 15. Резонансный спектр $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

хотя оба атома железа являются трехвалентными, электронная плотность, окружающая их ядра, различна. Поэтому различна и относительная энергия основного и возбужденного ядерного состояния и соответственно при разной резонансной частоте наблюдается максимум поглощения γ -квантов (минимальное число γ -квантов, прошедших через образец). Такое смещение линий спектра называется изомерным сдвигом или химическим сдвигом. Эффект Мессбауэра является чувствительным мето-

дом для изучения строения электронных оболочек атомов в разных химических соединениях.

Г. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ И СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

§ 15. Уровни энергии молекул

Спектры поглощения или испускания молекул состоят из отдельных полос, причем каждая полоса имеет большое число линий. Отдельные полосы образуют закономерные группы, которые могут повторяться в различных частях спектра, давая систему групп. Такое наличие тройных закономерностей в молекулярных спектрах (линии, полосы, группы полос) отвечает трем видам движения в молекулах: вращению молекул, колебанию ядер и движению электронов. Энергия молекул складывается из трех видов энергии: энергии вращения молекул, энергии колебания ядер и энергии движения электронов. При этом наименьшей оказывается энергия вращения $E_{\text{вр}}$ молекул, несколько большей — энергия колебания ядер $E_{\text{кол}}$ и наибольшей — энергия электронных переходов $E_{\text{эл}}$. Соотношение между этими видами энергии, примерно, следующее: $E_{\text{эл}}:E_{\text{кол}}:E_{\text{вр}} = 1000:100:1$. Наименьшей энергией молекула обладает в невозбужденном состоянии. При этом электроны находятся на самых низких

уровнях энергии; вращательная и колебательная энергии молекулы также будут минимальными.

При сообщении молекуле небольших количеств энергии возбуждается лишь ее вращательное состояние. Изменение скорости и энергии вращения квантуется, т. е. оно сопровождается поглощением или излучением радиации с частотой $\nu_{вр}$. При переходах между разными вращательными состояниями испускается вращательный спектр, состоящий из отдельных линий.

При сообщении молекуле больших количеств энергии изменяется энергия колебаний атомов в молекуле. Это изменение энергии подчиняется квантовым законам, т. е. колебательная энергия может изменяться только вполне определенными порциями (квантами). При этом поглощается или излучается радиация с частотой $\nu_{кол}$. В связи с тем, что переход молекул на более высокий колебательный уровень связан обычно с поглощением больших квантов энергии, чем это требуется для изменения ее колебательного движения, на каждое данное колебательное состояние накладывается всегда вращательное. При переходах между различными колебательными уровнями испускается спектр, состоящий из отдельных полос, т. е. колебательно-вращательный спектр.

Наконец, при сообщении молекуле еще большей энергии может быть изменена ее электронная конфигурация, т. е. молекула может быть приведена в возбужденное состояние. Изменение расположения электронов влечет за собой изменение энергии молекулы, что вызывает испускание или поглощение электромагнитных колебаний с определенной частотой $\nu_{эл}$, характеризующей электронные переходы. В возбужденном состоянии молекула также может совершать колебания и вращаться. Переходам между возбужденным и невозбужденным состояниями соответствует появление новой группы полос в спектре.

Вращательным переходам в молекулах отвечают излучения в дальней инфракрасной области спектра. При возникновении этих спектров ввиду малости энергетических изменений в молекуле не возникает ни колебательных, ни электронных переходов. Колебательным переходам соответствует излучение в ближней инфракрасной области спектра. При изменении колебательной энергии молекулы всегда изменяется скорость ее вращения; обычно при этом образуется колебательно-вращательный спектр.

Переходам электронов в молекулах соответствует наибольшее изменение энергии; в этом случае излучение является или видимым, или ультрафиолетовым. Переходы электронов сопровождаются изменениями в колебательном и вращательном движении; все это отражается на спектре, который показывает совокупность всех видов энергетических изменений в молекулах. Такой спектр называется электронно-колебательно-вращательным.

По квантовой теории возможны лишь те изменения между энергетическими уровнями, которые удовлетворяют правилам отбора Паули. Последние устанавливают наибольшую вероятность определенных переходов по сравнению с другими.

**§ 16. Вращательные спектры. Вычисление моментов инерции
и межатомных расстояний.
Микроволновая спектроскопия**

Молекулы газообразных веществ постоянно совершают свободное вращательное движение вокруг осей симметрии, проходящих через центр тяжести молекулы. Кинетическая энергия такого движения выражается уравнением

$$E = \frac{I\omega^2}{2}, \quad (I, 156)$$

где ω — угловая скорость вращения; I — момент инерции вращения;

$$I = mr^2, \quad (I, 157)$$

где m — масса вращающейся частицы; r — радиус окружности, по которой движется материальная точка.

Момент инерции тела представляет собой сумму моментов инерции материальных точек, составляющих данное тело, и определяется по уравнению

$$I = \sum m_i r_i^2. \quad (I, 158)$$

Чтобы получить выражение для момента инерции несимметричной двухатомной молекулы, рассмотрим частицу, состоящую из атомов А и В, центры ядер которых находятся на расстоянии r друг от друга. Пусть расстояния ядер от оси вращения будут a и b . При вращении должно выполняться соотношение $m_A a = m_B b$, где m_A и m_B — массы атомов А и В; $a + b = r$. Отсюда

$$a = \frac{r m_B}{m_A + m_B}, \quad (I, 159)$$

$$b = \frac{r m_A}{m_A + m_B}. \quad (I, 160)$$

Момент инерции молекулы АВ равен сумме моментов инерции атомов. В соответствии с уравнением (I, 158) можно написать

$$I = m_A a^2 + m_B b^2. \quad (I, 161)$$

Подставляя в уравнение (I, 161) выражения для a и b (I, 159) и (I, 160), вычислим момент инерции двухатомной молекулы:

$$I = \mu r^2, \quad (I, 162)$$

где $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ — приведенная масса молекулы АВ;

$$\mu = \frac{A_A A_B}{A_A + A_B} \cdot \frac{m_C}{12}, \quad (I, 163)$$

где A — атомный вес частиц А и В, входящих в состав молекулы; m_C — вес атома углерода, равный $19,95 \cdot 10^{-24}$ г; 12 — атомный вес изотопа углерода C^{12} .

Энергию вращательного движения E молекулы можно вычислить по уравнению

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} i(i+1), \quad (I, 164)$$

где i — вращательное квантовое число, равное 0, 1, 2, 3...

Если молекула переходит от вращения, характеризуемого квантовым числом i_1 к вращению с квантовым числом i_2 , то испускается квант энергии:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{h^2}{8\pi^2 I} [i_2(i_2+1) - i_1(i_1+1)]. \quad (I, 165)$$

По правилу отбора Паули, разность ротационных квантовых чисел $\Delta i = i_2 - i_1$ может быть равна $\Delta i = \pm 1$ ($\Delta i = +1$ при поглощении света и $\Delta i = -1$ при излучении света). Найдем разность энергий E двух уровней, для которых квантовое число отличается на единицу, т. е. когда $i_1 = i$ и $i_2 = i+1$. При этом

$$\Delta E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} (i+1). \quad (I, 166)$$

Учитывая известные соотношения $\Delta E = h\nu$ и $\nu = \omega c$, получим для волнового числа ω , соответствующего кванту энергии ΔE , выражение

$$\omega = \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{h}{4\pi^2 c I} (i+1), \quad (I, 167)$$

где c — скорость света; λ — длина волны.

В первом приближении можно принять, что молекула представляет жесткую систему, которая не меняет своих параметров при изменении скорости вращения. Тогда $I = \text{const}$ и уравнение (I, 167) примет вид

$$\omega = B(i+1), \quad (I, 168)$$

где $B = h/4\pi^2 c I$; B — постоянная величина.

По спектральным данным с учетом уравнений (I, 162), (I, 167) и (I, 168) можно вычислить значения I и r .

Микроволновая спектроскопия. В микроволновой области фотоны имеют длины волн от 30 до 0,06 см (ν от $1 \cdot 10^9$ до $5 \cdot 10^{11}$ сек $^{-1}$) и соответственно энергии — от 4 до 2000 дж/моль. В этой области спектра энергия фотона мала, поэтому возникают изменения только во вращательном движении, что дает возможность вычислять моменты инерции молекул. Поглощение энергии происходит при определенных частотах, которые и используются для определения моментов инерции газообразных молекул.

Вращательное движение нелинейных жестких молекул описывается при помощи трех главных координатных осей с началом координат в центре тяжести молекулы. Моменты инерций вокруг главных осей называются главными моментами инерции и определяются уравнением (I, 158).

Молекулы классифицируются по их моментам инерции (рис. 16). Линейные молекулы, например HCl , HCN и другие, имеют два равных момента инерции I_b и I_c . Молекулы типа сферического волчка, например CH_4 , CCl_4 , имеют три равных между собой момента инерции вокруг осей a , b и c , т. е. $I_a = I_b = I_c$. Молекулы типа симметричного волчка, например NH_3 , PH_3 , имеют $I_a \neq I_b = I_c$. Молекулы типа асимметричного волчка, например CH_2Cl_2 и CH_3OH , имеют три разных момента инерции: $I_a \neq I_b \neq I_c$. По линиям микроволнового

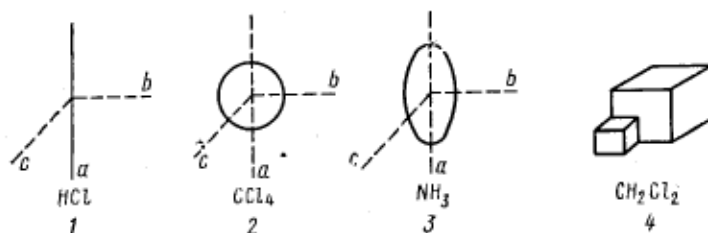


Рис. 16. Классификация молекул по моментам инерции:
1 — линейная; 2 — сферический волчок; 3 — симметричный волчок; 4 — асимметричный волчок

спектра с большой точностью определяются частоты, что позволяет очень точно рассчитать моменты инерции молекулы. Этот метод дает возможность также наиболее точно вычислять длины связей и валентные углы.

§ 17. Колебание атомов в молекуле. Вычисление энергии колебательного движения

Рассмотрим двухатомную молекулу, в которой совершаются колебательные движения ядер по линии химической связи между ними и вследствие этого происходит периодическое увеличение и уменьшение расстояния между колеблющимися ядрами.

При малых амплитудах колебаний молекулу можно уподобить гармоническому вибратору, а при гармонических колебаниях сила, стремящаяся вернуть ядра в равновесное состояние, является величиной, прямо пропорциональной расстоянию, на которое ядра удаляются друг от друга при колебательных движениях. Энергию гармонического колебания идеального вибратора можно рассчитать по уравнению

$$E_{\text{кол}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 = \left(v + \frac{1}{2}\right) h c \omega_0, \quad (\text{I, 169})$$

где v — колебательное квантовое число, принимающее значения целых чисел 0, 1, 2, 3, 4 и т. д.; $\nu_0 = c\omega_0$ — собственная частота колебаний атомов в молекуле; ω_0 — волновое число.

Колебания ядер реальных молекул, особенно при их сильных возбуждениях, значительно отличаются от гармонических, так как в действительности при увеличении расстояния между ядрами энергия взаимодействия при достаточно больших расстояниях падает

до нуля, что соответствует исчезновению связи между ядрами в молекуле, в результате чего наступает диссоциация частицы на атомы. Для ангармонических колебаний энергия выражается уравнением

$$E_{\text{кол}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \alpha h\nu_0, \quad (\text{I, 170})$$

где $E_{\text{кол}}$ — энергия колебательного движения, равная сумме потенциальной и кинетической энергии колеблющихся в молекуле ядер; α — фактор ангармоничности, характеризующий отклонение данного колебания от гармонического.

Уравнение (I, 170) пригодно для определения значения колебательной энергии, связанной с энергией диссоциации молекулы, так как в отличие от уравнения (I, 169) в нем колебательная энергия зависит не только от квантового числа v и частоты ν , но и от фактора ангармоничности α .

Согласно уравнению (I, 170) молекула не может обладать любой энергией колебательного движения. Она принимает только вполне определенные порции энергии, зависящие от величины колебательного квантового числа v и от значения собственной частоты колебаний ядер. Колебательная энергия не равна нулю даже при квантовом числе $v=0$, а это означает, что и при абсолютном нуле в молекуле совершаются колебательные движения. Низшему квантовому числу $v=0$ отвечает нулевая энергия молекулы, равная для гармонических колебаний

$$E'_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 \quad (\text{I, 171})$$

и для ангармонических колебаний

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right). \quad (\text{I, 172})$$

При 25—40° энергии теплового движения, равной примерно 4 кдж/моль, недостаточно для возбуждения внутримолекулярного движения. Поэтому практически все молекулы при обычных условиях находятся на нулевом колебательном квантовом уровне.

При изменении энергии колебательного движения молекул изменяется также и энергия их вращательного движения. Примем, что энергия вращательного движения молекул остается неизменной. Тогда при поглощении энергии молекула переходит с колебательного квантового уровня, характеризуемого квантовым числом v' , на более высокий энергетический уровень с квантовым числом v , причем поглощается энергия

$$\Delta E_{\text{кол}} = E - E' = h\nu, \quad (\text{I, 173})$$

где ν — частота электромагнитных колебаний света, поглощенных молекулой. Подставляя в уравнение (I, 173) значения энергии E

и E' , соответствующие квантовым числам v и v' , вычисленные по уравнению (I, 170), получим соотношение

$$v = \frac{E - E'}{h} = (v - v') \nu_0 - [(v^2 - v'^2) + (v - v')] \nu_0 \alpha. \quad (\text{I, 174})$$

Большинство газообразных молекул при нормальных условиях находится на нулевом колебательном квантовом уровне, т. е. для них $v' = 0$. При этом условии уравнение (I, 174) примет более простой вид:

$$v = v_0 [1 - (1 + v) \alpha]. \quad (\text{I, 175})$$

При переходе молекул с нулевого энергетического уровня на колебательный квантовый уровень $v = 1$ в спектре поглощения получается полоса, которая обусловлена поглощением, связанным с основным тоном колебательного спектра молекулы. При переходе на уровень, для которого $v = 2, 3$ и т. д., получается первый, второй и т. д. обертоны. Таким образом,

$$\begin{aligned} v=1 \quad \nu_1 &= \nu_0 (1 - 2\alpha), \text{ основной тон;} \\ v=2 \quad \nu_2 &= 2\nu_0 (1 - 3\alpha), \text{ первый обертон;} \\ v=3 \quad \nu_3 &= 3\nu_0 (1 - 4\alpha), \text{ второй обертон и т. д.} \end{aligned} \quad (\text{I, 176})$$

В связи с тем, что большее число молекул переходит с нулевого уровня на уровень $v = 1$, в этом участке спектра полоса будет наиболее интенсивная. Количество молекул, переходящих на более высокие уровни, резко убывает, что уменьшает интенсивность рядом стоящих полос поглощения. Следовательно, в случае ангармонических колебаний получается ряд полос, из которых наиболее четко выделяется основная полоса (основной тон). Зная из опытных данных частоты двух линий в полосе, например, основного тона ν_1 и обертона ν_2 , можно по уравнениям (I, 176) вычислить фактор ангармоничности α и собственную частоту колебаний ν_0 ядер в молекуле. Наиболее простые колебательные спектры получаются для двухатомных молекул. Так, например, для молекулы HCl $\alpha = 1,618 \cdot 10^{-2}$ и $\nu_0 = 8,96 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$.

§ 18. Колебательно-вращательные спектры. Энергия диссоциации и энергия связи

Чисто вращательные спектры лежат в далекой инфракрасной области, в связи с чем их измерение связано с большими экспериментальными трудностями. Поэтому удобно изучать колебательно-вращательные спектры, которые лежат в более близкой инфракрасной области и более доступны измерению. Их изучают при помощи термометров сопротивления, термоэлементов и фотоэлементов или используют фотографические пластинки с эмульсией, чувствительной к инфракрасным лучам.

Анализируя вращательный спектр молекул, можно найти моменты инерции и межатомные расстояния в молекулах, а колебательные спектры дают возможность определить собственные частоты колебаний

ядер и фактор ангармоничности молекулы, что вместе с данными по рентгеноструктурному анализу, по дипольным моментам и другим данным позволяет судить о строении молекул. Спектроскопические данные используются при теоретических расчетах теплоемкостей, химических констант и различных термодинамических функций. Важной областью применения молекулярных спектров является определение при помощи их энергии диссоциации молекул. На рис. 17 показано распределение кантов полос молекулярного спектра паров иода. Канты вначале расположены почти на равных расстояниях друг от друга, затем сгущаются и при-
 мыкают к сплошному спектру поглощения. Сплошной спектр означает диссоциацию молекул. Начало сплошного спектра иода

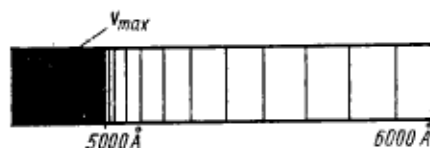


Рис. 17. Распределение кантов полос молекулярного спектра паров иода

соответствует длине волны 4995 Å , или энергии кванта $2,48 \text{ эв}$, или энергии диссоциации 239 кдж/моль . Энергия диссоциации иода, определенная из термохимических данных, равна 147 кдж/моль .

Расхождение результатов объясняется тем, что при диссоциации молекул или оба, или, по крайней мере, один из атомов иода образуется в возбужденном состоянии, т. е. он обладает избыточной энергией. Изучение спектра атомарного иода позволило определить энергию возбуждения атомов иода, равную $90,5 \text{ кдж/моль}$. Полагая, что только один атом иода находится в возбужденном состоянии, получим для энергии диссоциации молекулы иода на невозбужденные атомы значение: $239 - 90,5 = 148,5 \text{ кдж/моль}$, что хорошо согласуется со значением 147 кдж/моль , определенным термохимическим методом.

Расчет энергии диссоциации молекулы может быть сделан и в тех случаях, когда слияния полос и их перехода в непрерывный спектр не наблюдается. Для этого вычисляют максимальную колебательную энергию, по которой определяют энергию диссоциации. Если молекула поглощает кванты световой энергии, то амплитуда колебаний ядер резко возрастает, увеличивается колебательно-квантовое число ν и сила химической связи оказывается не способной вернуть ядра молекулы в равновесное состояние и молекула разрушается, т. е. диссоциирует. Наибольшее значение $E_{\text{кол}}$, которое равно энергии диссоциации, получим из уравнения (1, 170), приравняв производную $dE_{\text{кол}}/d\nu$ нулю:

$$\nu_{\text{max}} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2\alpha} \quad \text{и} \quad E_{\text{max}} = \frac{h\nu_0}{4\alpha}. \quad (1, 177)$$

Для определения энергии диссоциации E_d нужно из максимальной энергии колебательного движения E_{max} вычесть энергию колебания E_0 на нулевом квантовом уровне $\nu=0$, поскольку эта энергия содержалась в молекуле в невозбужденном состоянии. Тогда

$$E_d = E_{\text{max}} - E_0. \quad (1, 178)$$

Подставляя в выражение (I, 178) значение $E_{\max}$ из уравнения (I, 177) и E_0 из (I, 172), получим после небольших преобразований (учтя, что $\nu_0 = c\omega_0$) соотношение

$$E_d = \frac{hc\omega_0}{4\alpha} (1 - \alpha)^2. \quad (\text{I, 179})$$

По уравнению (I, 179) можно рассчитать энергию диссоциации одной молекулы. Для определения мольной энергии диссоциации полученный результат надо умножить на число Авогадро.

Для получения более точной информации об энергиях диссоциации молекул какого-либо одного метода исследования недостаточно. Обычно прибегают к термохимическим определениям, к исследованию молекулярных спектров и к спектральному изучению атомов, на основе которых определяется расход энергии на электронное возбуждение атомов; это позволяет дать более точное определение энергии диссоциации молекул.

Энергия диссоциации двухатомной молекулы равна энергии связи между атомами в этой молекуле. Ниже приводятся значения энергии связи $E_{\text{св}}$ и межатомные расстояния r некоторых двухатомных молекул, определенные из спектральных данных:

	H_2	O_2	Cl_2	I_2	HCl	HBr	HI
$E_{\text{св}}, \text{ кДж/моль}$	432	491	241,5	147	428	348	264
$r, \text{ \AA}$	0,74	1,20	1,98	2,66	1,28	1,42	1,62

§ 19. Электронно-колебательно-вращательные спектры

При возбуждении электронов в молекулах наблюдается излучение в ультрафиолетовой или видимой области спектра.

Это излучение соответствует энергии в несколько электрон-вольт и является ультрафиолетовым, или видимым. Для изменения вращательного и колебательного движения молекул энергии требуется в десятки и сотни раз меньше. Поэтому электронные переходы всегда сопровождаются изменениями в колебательном и вращательном движении, что отражается на спектре, который в этом случае показывает совокупность всех видов энергетических изменений в молекулах и называется электронно-колебательно-вращательным спектром.

Пусть имеются два атома, образующие молекулу (рис. 18). Обозначим расстояние между центрами атомов через r . Когда $r = \infty$, атомы не взаимодействуют друг с другом и их потенциальную энергию условно считают равной нулю. Потенциальная энергия уменьшается, если r убывает и при некотором $r = r_0$ достигает минимального значения $E_{\min}$; здесь силы притяжения и отталкивания между атомами в молекуле уравниваются. При дальнейшем уменьшении r начинают преобладать силы отталкивания, и кривая энергии резко поднимается вверх.

Рассмотрим колебательный уровень aa' невозмущенной молекулы. Точки aa' отвечают состояниям, в которых вся колебательная энергия молекулы потенциальная. Если состояние молекулы отвечает точке b ,

то ее энергия состоит из кинетической и потенциальной. Под влиянием лучистой энергии изменяется колебательная энергия молекулы, т. е. она переходит на более высокий колебательный энергетический уровень и расстояние между колеблющимися ядрами молекулы увеличивается.

Если состояние молекулы дойдет до высшего квантового уровня $v_{\max}$, то расстояние r между колеблющимися атомами станет столь большим, что произойдет диссоциация молекулы; энергия диссоциации будет равна E_d .

При поглощении крупных квантов лучистой энергии может произойти электронный перескок, что связано со значительным повышением энергии молекулы. Потенциальная энергия возбужденной молекулы после электронного перескока представлена кривой 2 на рис. 18. При этом энергия диссоциации данной молекулы равна E'_d , но атомы после диссоциации молекулы обладают значительно большей энергией, чем атомы, образовавшиеся при диссоциации молекулы в невозбужденном состоянии. Таким образом, при диссоциации возбужденной молекулы или оба, или, по крайней мере, один из атомов будет в возбужденном состоянии.

Пусть состояние молекулы выражается точкой b в момент электронного перехода. Состояние возбужденной молекулы изобразится точкой b' , лежащей выше $v_{\max}$, т. е. немедленно произойдет ее диссоциация. Все те молекулы, состояние которых выражается точками, лежащими левее прямой hh' , в результате электронного перескока будут диссоциировать в возбужденном состоянии; если же состояние молекулы выражается точками справа от hh' , например точкой c , то после перехода электрона молекула станет возбужденной, перейдя в состояние c' без диссоциации. Таким образом, в молекулярных электронно-колебательно-вращательных спектрах возникают полосы и примыкающий к ним сплошной спектр поглощения.

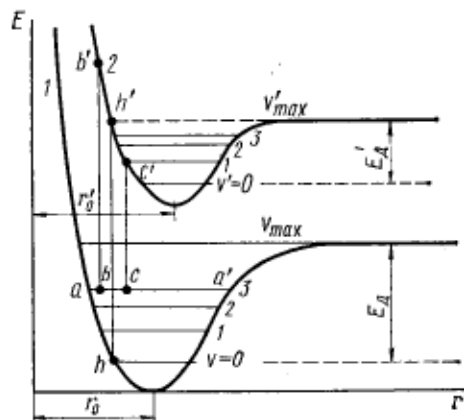


Рис. 18. Кривая потенциальной энергии двухатомной молекулы:

1 — невозбужденная молекула; 2 — возбужденная молекула после поглощения кванта лучистой энергии и перехода электрона на более высокий энергетический уровень

§ 20. Спектры комбинационного рассеяния

Явление комбинационного рассеяния света было открыто в 1928 г. одновременно советскими физиками Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом в твердых телах (кристаллы кварца) и индийским

физиком Раманом в жидкостях. Сущность явления состоит в том, что если через вещество пропускать монохроматический луч света, то в перпендикулярном направлении около основной спектральной линии будет наблюдаться еще ряд линий, расположенных симметрично.

Пусть среда освещается монохроматическим светом с квантами $h\nu_0$, которые поглощаются молекулами среды, вследствие чего они сами становятся источником рассеянного света той же частоты ν_0 , т. е. будет классическое рассеяние света по Релею. Часть энергии падающих квантов $h\nu_0$ может расходоваться и на возбуждение колебаний ядер внутри молекулы частоты ν' , и тогда в рассеянном свете появляются кванты меньшей величины $h\nu_0 - h\nu'$. Если квант $h\nu_0$ поглощается молекулой, в которой колебательный уровень уже был возбужден, то энергия этого возбуждения может добавиться к энергии кванта падающего света, и вследствие этого молекула излучает также кванты $h\nu_0 + h\nu'$. В результате этого явления в спектре рассеяния наряду с основными линиями частоты ν_0 появляются симметрично расположенные по обеим их сторонам линии комбинационного рассеяния $\nu_0 \pm \nu'$. Линии спектра, которым соответствуют частоты $\nu_0 - \nu$, называются стоксовыми, линии с частотами $\nu_0 + \nu'$ — антистоксовыми.

Разность между уровнями энергии может быть вычислена по сдвигу частот комбинационного рассеяния:

$$E - E' = h(\nu_0 - \nu'). \quad (I, 180)$$

Наблюдаемые сдвиги частот имеют обычно порядок от $3 \cdot 10^{12}$ до $1 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$ и соответствуют линиям колебательных уровней энергии; но иногда наблюдаются и вращательные линии комбинационного рассеяния. И первые и вторые линии обнаруживаются лишь при интенсивном освещении, длительной экспозиции и достаточно большой концентрации рассеивающего вещества. Особенно мала интенсивность антистоксовых линий, так как число возбужденных молекул, от которых они излучаются, гораздо меньше числа невозбужденных.

Сопоставляя данные, полученные из спектров комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров поглощения, можно получить представление о структуре молекул, так как для многих связей в молекулах в спектрах комбинационного рассеяния имеются свои характерные частоты. Например, в разбавленном растворе HNO_3 наблюдается то же волновое число 1050 см^{-1} , что и в растворах азотнокислых солей, характерное для иона NO_3^- . В концентрированных растворах HNO_3 его заменяет волновое число 1310 см^{-1} , характерное для соединений типа $\text{RO}-\text{NO}_2$. Это указывает на то, что в концентрированной азотной кислоте происходит перегруппировка молекул HNO_3 в псевдокислоту строения $\text{HO}-\text{NO}_2$.

Разбавленная H_2SO_4 и растворы всех сернокислых солей имеют волновое число 985 см^{-1} иона SO_4^{2-} ; в концентрированной кислоте его заменяет волновое число 1380 см^{-1} группы SO_2 . Эта замена вызвана перегруппировкой в псевдокислоту строения $(\text{OH})_2\text{SO}_2$.

§ 21. Ориентационное и индукционное взаимодействия

Между молекулами как однородных, так и разнородных веществ существует взаимодействие. Это подтверждается существованием веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии, изменением температуры газа при его расширении и сжатии, процессами конденсации и адсорбции, изменением объема при растворении твердых и жидких тел и т. п. Энергия межмолекулярного взаимодействия меньше энергии химического взаимодействия. Если при образовании моля жидкой воды из водорода и кислорода выделяется 286 кдж теплоты, то для перевода моля жидкой воды в парообразное состояние при 25°С требуется всего 44 кдж. Межмолекулярное взаимодействие называется ван-дер-ваальсовым взаимодействием, а силы межмолекулярного взаимодействия — силами Ван-дер-Ваальса.

Природу межмолекулярных сил удалось раскрыть на основе учения о строении вещества. Открытие дипольных свойств и изучение поляризации молекул, выяснение причин возникновения молекулярных спектров, исследование гидратации ионов и т. п. подтверждают, что межмолекулярные силы имеют электрическую природу и способны проявляться в различных формах. Различают межмолекулярные силы: ориентационные, индукционные и дисперсионные.

Ориентационное взаимодействие возникает между молекулами, обладающими постоянным дипольным моментом. Согласно теории взаимодействия полярных молекул, разработанной Дебаем, Б. В. Ильиным и другими исследователями, при сближении полярных молекул будет проявляться электростатическое взаимодействие между ними, называемое ориентационным эффектом.

Представим себе две ориентированные дипольные молекулы, находящиеся на расстоянии r друг от друга. При низких температурах, когда энергия притяжения больше энергии кинетического движения молекул, произойдет полная ориентация их. Взаимодействие молекул, находящихся на большом расстоянии друг от друга, опишется уравнением

$$E_{\text{ор}} = -\frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r+l_1} + \frac{e^2}{r+l_2} - \frac{e^2}{r+l_1+l_2}, \quad (1, 181)$$

где $E_{\text{ор}}$ — энергия ориентационного взаимодействия; e — заряд диполя; l_1 и l_2 — длины диполей; r — расстояние между молекулами.

Приведение правой части уравнения (1, 181) к общему знаменателю и математические преобразования с учетом, что l_1 и $l_2 \ll r$ дают выражение для энергии ориентационного взаимодействия $E_{\text{ор}}$ двух разных молекул при низких температурах:

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{r^3}, \quad (1, 182)$$

где $\mu_1 = l_1e$ и $\mu_2 = l_2e$ — дипольные моменты молекул.

При более высоких температурах тепловое движение существенно уменьшает возможность определенной ориентации молекул, поэтому и энергия межмолекулярного взаимодействия уменьшается. Она рассчитывается по уравнению

$$E_{\text{ор}} = - \frac{2}{3} \cdot \frac{(\mu_1 \mu_2)^2}{r^6 RT} N_A. \quad (\text{I, 183})$$

При взаимодействии одинаковых молекул $\mu_1 = \mu_2 = \mu$; следовательно,

$$E_{\text{ор}} = - \frac{2\mu^4 N_A}{3r^6 RT}. \quad (\text{I, 184})$$

Если молекулы веществ неполярны, то ориентационный эффект отсутствует, но такие молекулы могут поляризоваться под действием соседних молекул, в особенности в моменты сближения с ними. В результате такого взаимодействия возникают молекулы с индуцированными или наведенными диполями.

Взаимодействие индуцированных диполей приводит к взаимному притяжению молекул подобно действию постоянных диполей, но более слабому. Такое взаимодействие называется поляризационным или индукционным. Энергия индукционного взаимодействия возрастает с увеличением наведенного диполя, быстро падает с ростом расстояния между взаимодействующими молекулами, но от температуры не зависит, так как наведение диполей происходит при любом пространственном положении молекул. Дебай для энергии индукционного взаимодействия одинаковых молекул вывел уравнение

$$E_{\text{инд}} = - \frac{2\alpha\mu^2}{r^6}, \quad (\text{I, 185})$$

где α — поляризуемость молекулы данного вещества, величина постоянная; μ — момент наведенного диполя; r — расстояние между взаимодействующими молекулами с наведенными диполями.

§ 22. Дисперсионное взаимодействие

При отсутствии постоянных диполей в обеих молекулах между ними, казалось бы, не должно возникать никаких сил притяжения. Однако известно, что, например, инертные газы, молекулы которых неполярны, при достаточном понижении температуры переходят в жидкое, а затем в твердое состояние. Отсюда следует, что между неполярными одноатомными молекулами все же действуют какие-то силы притяжения.

Представим себе два близко расположенных друг к другу атома инертного газа. Казалось бы, что эти атомы не должны влиять друг на друга. Но в любых условиях, в том числе и при абсолютном нуле, содержащиеся в атомах ядра колеблются, а электроны перемещаются на орбиталях.

В процессе движения электронов распределение зарядов внутри атомов становится несимметричным, в результате чего возникают

мгновенные диполи. Каждый из таких диполей будет влиять своими зарядами на ориентацию подобного же мгновенного диполя, возникающего в соседнем атоме. Это явление называется дисперсионным эффектом.

Природа дисперсионного взаимодействия была установлена Лондоном, который получил приближенное выражение для энергии взаимодействия двух одинаковых частиц:

$$E_{\text{дисп}} = - \frac{3\hbar\nu_0\alpha^2}{4r^6}, \quad (\text{I, 186})$$

где ν_0 — частота колебания, отвечающая нулевой энергии колеблющейся частицы, т. е. энергии при абсолютном нуле. Важной особенностью дисперсионных сил является характерная для них ограниченность сферы действия. Для заметного проявления дисперсионных сил необходимо достаточное сближение взаимодействующих частиц, для чего требуется повышенное давление или пониженная температура.

Второй важной особенностью дисперсионных сил является их аддитивность. Каждая частица может одновременно находиться в дисперсионном взаимодействии с любым числом достаточно близко расположенных с ней частиц.

Третьей важной особенностью дисперсионных сил является их универсальность. Если для проявления кулоновских сил у взаимодействующих частиц необходимо наличие избыточных электрических зарядов, а для проявления ориентационных сил — наличие постоянного дипольного момента, то для дисперсионных сил подобные ограничения отпадают; при достаточно тесном контакте дисперсионное взаимодействие возникает между любыми частицами — одинаковыми или различными, полярными или неполярными и т. п. Оно практически полностью определяет собой взаимное притяжение молекул в веществах с неполярными и со слабо поляризуемыми молекулами.

Значения энергий ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействия между одинаковыми молекулами, выраженные в процентах к сумме этих энергий для некоторых веществ, а также значения дипольных моментов приведены в табл. 2.

Таблица 2

ЭНЕРГИИ ОРИЕНТАЦИОННОГО, ИНДУКЦИОННОГО И ДИСПЕРСИОННОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

Вещество	Взаимодействие			μ, D
	ориентационное	индукционное	дисперсионное	
H ₂	0	0	100	0
Ar	0	0	100	0
N ₂	0	0	100	0
HCl	14	4	82	1,03
NH ₃	45	5	50	1,46
H ₂ O	77	4	19	1,84

Приведенные данные табл. 2 говорят о том, что дисперсионное взаимодействие играет основную роль для неполярных молекул. Для сильно полярных молекул основным является ориентационное взаимодействие. Доля индукционного взаимодействия незначительна.

Полярные вещества обладают более сильным притяжением между молекулами, более высокой температурой плавления и кипения, а также большей теплотой плавления и испарения, чем вещества неполярные со слабо поляризуемыми молекулами, так как полярность молекул вызывает дополнительное взаимное притяжение.

Складывая энергии ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействия [см. уравнения (I, 184) — (I, 186)], получим энергию межмолекулярного притяжения между одинаковыми молекулами:

$$E_{\text{прит}} = -\frac{n}{r^6},$$

где

$$n = \frac{2\mu^4 N_A}{3RT} + \frac{2\alpha\mu^2}{1} + \frac{3\hbar\nu_0\alpha^2}{4}. \quad (\text{I, 187})$$

При тесном сближении молекул, когда их электронные оболочки перекрываются, электростатическое отталкивание между ядрами и электронами становится больше взаимного притяжения между молекулами, что ведет к проявлению сил отталкивания.

Приближенно энергия отталкивания молекул выражается уравнением

$$E_{\text{отт}} = \frac{m}{r^{12}}, \quad (\text{I, 188})$$

где m — константа отталкивания, имеющая положительное значение.

Из уравнения (I, 188) видно, что силы отталкивания начинают проявляться на очень малых расстояниях и быстро растут с дальнейшим уменьшением расстояния между молекулами.

Полная энергия взаимодействия E между молекулами определяется соотношением

$$E = E_{\text{прит}} + E_{\text{отт}} = -\frac{n}{r^6} + \frac{m}{r^{12}}, \quad (\text{I, 189})$$

называемым уравнением Леннарда — Джонса.

§ 23. Водородная связь

Водородная связь является промежуточной между молекулярными и химическими силами взаимодействия. Эта своеобразная связь устанавливается через водородный атом, имеющий отличительные особенности от всех остальных атомов. Отдавая свой электрон на

образование связи, он остается в виде ядра (протона) без электрона, т. е. в виде частицы, диаметр которой в тысячи раз меньше диаметров остальных атомов. Кроме того, вследствие отсутствия у него электронов ион H^+ не испытывает отталкивания от электронной оболочки другого атома или иона, а, наоборот, притягивается ею. Это позволяет ему ближе подходить к другим атомам, вступать во взаимодействие с их электронами и даже внедряться в их электронную оболочку. Поэтому в жидкостях водородный ион H^+ не сохраняется в виде самостоятельной частицы, а связывается с молекулами других веществ. В воде он связывается с молекулами H_2O , образуя ионы гидроксония H_3O^+ ; с молекулами аммиака он образует ионы аммония NH_4^+ и т. д. В различных соединениях водородная связь проявляется не в одинаковой степени. Наиболее сильной она будет

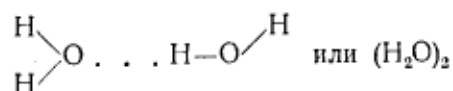
тогда, когда атом водорода находится в состоянии положительного иона (протона), а также, когда он связан с атомами наиболее электроотрицательных элементов, к которым в первую очередь относятся фтор и кислород, в меньшей степени азот, хлор и другие атомы. В случае ковалентной связи, например с углеродом или кремнием, и тем более с менее электроотрицательными, чем водород, элементами — металлами, когда образуются гидриды металлов, водородная связь не проявляется. Соответственно меняется и энергия водородной связи. Она зависит от вида и состояния атома-партнера и от того, с какими атомами он соседствует.

Водородная связь представляет собой как бы вторую побочную валентность водородного атома, которую он может проявлять по отношению к сильно отрицательным атомам, если основная валентность связывает его с атомом, тоже сильно отрицательным. В жидком состоянии фтористый водород имеет молекулу H_2F_2 . При растворении его в воде образуются ионы H^+ и HF_2^- . В анионе HF_2^- водород связывает оба атома фтора не двумя ковалентными связями, так как он не может иметь больше одной такой связи, а электростатическим взаимодействием протона H^+ с ионами F^- . Сильно электроотрицательный атом F отнимает электрон от атома H и последний превращается в протон H^+ , способный своим зарядом довольно прочно связать второй ион F^- . Это ведет к образованию водородной связи типа $X \cdots H^+ X^-$, которую называют водородным мостиком.

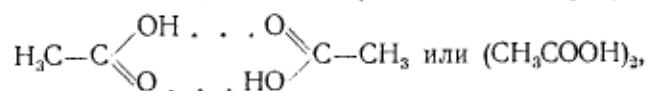
Если атом водорода интенсивно взаимодействует с другим атомом, между ними устанавливается довольно прочная связь, равная 20—30 кдж/моль, которая может хорошо проявляться в спектрах. Она слабее обычной химической связи, энергия которой составляет от 100 до 400 кдж/моль, но достаточна, чтобы вызвать аномально высокие температуры плавления у HF по сравнению с HCl, HBr и HI; у H_2O по сравнению с H_2S , H_2Se и H_2Te и у NH_3 по сравнению с PH_3 , AsH_3 и SbH_3 . Аномалии вызваны тем обстоятельством, что атомы F более электроотрицательны, чем атомы Cl, Br и I, атомы O более электроотрицательны, чем атомы S, Se и Te и т. п.

Водородной связью хорошо объясняется также склонность к ассоциации у молекул, содержащих OH-группы. В жидкой воде,

благодаря водородной связи, возникают дигидроли с энергией связи около 20 кДж/моль:



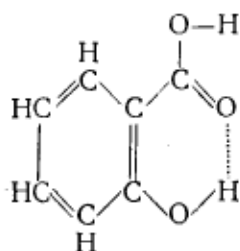
У дигидроля водородная связь разрывается при испарении. В уксусной кислоте из-за наличия водородной связи образуется димер:



сохраняющийся даже в парах уксусной кислоты.

Степень полярности зависит от вида и природы атомов, с которыми непосредственно связан данный атом. Так, например, атом водорода, связанный с углеродом, может приобрести способность к образованию водородной связи, если остальные валентности углерода насыщаются электроотрицательными атомами или соответствующими атомными группами, как это наблюдается у хлороформа и пентахлорэтана.

Водородная связь возникает не только между атомами различных молекул, но и между атомами одной и той же молекулы, причем образуется замкнутая группировка. Примером может служить салициловая кислота:



Водородная связь свойственна любым агрегатным состояниям вещества.

Весьма важную роль водородная связь играет в структуре воды и льда. В кристаллах льда каждый атом кислорода тетраэдрически связан с четырьмя другими атомами кислорода; между ними располагаются четыре атома водорода, два из которых соединены с данным атомом кислорода полярной ковалентной связью, длина которой $r = 0,99 \text{ \AA}$, два же других атома водорода соединены с кислородом водородной связью с $r = 1,76 \text{ \AA}$. Создается довольно ажурная структура, далекая от плотной упаковки, в связи с чем лед обладает небольшой плотностью и значительной рыхлостью. При плавлении льда водородные связи частично разрушаются, что несколько сближает молекулы; поэтому вода немного плотнее льда. При нагревании воды, с одной стороны, происходит ее расширение,

т. е. увеличение объема, а с другой — дальнейшее разрушение водородных связей и уменьшение объема. В результате плотность воды проходит через максимум при 4°C . Если бы молекулы воды располагались в кристалле льда с наиплотнейшей упаковкой*, плотность льда равнялась бы $2,0 \text{ г/см}^3$.

Бернал и Фаулер в результате рентгеноструктурного исследования воды установили, что в ней остаются группировки молекул, сходные со структурой льда. Для большей части молекул в жидкой воде сохраняется тетраэдрическое окружение, которое они имели в структуре льда; среднее координационное число молекул в жидкой воде близко к четырем. Наличие элементов кристаллической структуры у воды, а также большого дипольного момента у ее молекул обуславливает высокое значение диэлектрической проницаемости воды: при 25°C она равна 79,5. Это означает, что взаимодействие между заряженными частицами в водной среде почти в 80 раз слабее, чем в вакууме.

§ 24. Энергия ионной кристаллической решетки. Уравнения Борна и Капустинского

Такие свойства твердых тел, как плавление, возгонка, растворение, хрупкость, прочность на разрыв, упругие деформации и другие, зависят от прочности кристаллической решетки. Если в узлах решетки расположены молекулы или атомы, то прямую характеристику связи частиц в кристалле дает теплота сублимации. Если в узлах решетки находятся ионы, то энергия такой решетки, в соответствии с законом Гесса, будет больше теплоты сублимации на величину энергии, которую надо затратить, чтобы вызвать диссоциацию газообразных молекул на ионы. Задача теоретического вычисления энергии ионных кристаллических решеток была удовлетворительно решена Борном в 1918 г. и А. Ф. Капустинским в 1933 г.

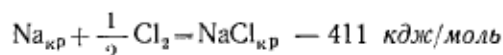
Энергией ионной решетки называют количество энергии, которое надо затратить, чтобы разрушить один моль кристаллического вещества на составляющие его ионы и удалить их на такое расстояние, чтобы можно было пренебречь их взаимодействием. Иногда энергией ионной решетки называют количество энергии, которое должно было бы выделяться при образовании одного моля кристаллического вещества из ионов, в состоянии идеального газа. Численные значения первой и второй величин одинаковы по абсолютному значению, но различны по знаку.

Осуществить экспериментально процесс образования кристаллического хлорида натрия из ионов натрия и хлора, находящихся в состоянии идеального газа, нельзя, но косвенным путем, основываясь

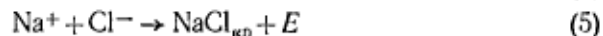
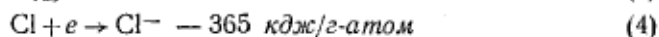
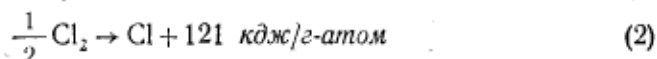
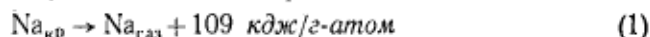
* Наиплотнейшей будет такая упаковка ионов, атомов или молекул в кристалле, при которой остается наименьшее по объему свободное пространство между этими частицами. Это характерно для гранецентрированной кубической и гексагональной решеток, где степень заполнения объема достигает 74%.

на законе Гесса, можно рассчитать изменение энергии в таком процессе.

Получение кристаллов хлорида натрия из простых веществ, взятых в стандартном состоянии, можно осуществить двумя путями. Первый путь состоит из одной реакции:



Второй путь можно представить пятью реакциями:



Реакция (1) — испарение грамм-атома натрия; реакция (2) — диссоциация хлора на атомы; реакции (3) и (4) — ионизация газообразных атомов натрия и хлора; реакция (5) — образование NaCl. По закону Гесса, тепловой эффект реакции от пути процесса не зависит. Поэтому

$$-411 = +109 + 121 + 503 - 365 + E,$$

откуда $E = 778 \text{ кдж/моль}$.

Энергия кристаллической решетки может быть вычислена также с учетом электростатического взаимодействия всех ионов в кристаллической решетке как с ближайшими соседями так и с более отдаленными:

$$E = - \frac{N_A e^2}{d} a, \quad (1, 190)$$

где d — период решетки; a — постоянная Маделунга.

Для гранецентрированной кубической решетки (типа NaCl) постоянная Маделунга равна

$$a = \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right) = 1,75. \quad (1, 191)$$

Цифры этого ряда соответствуют взаимодействию данного иона с шестью ближайшими соседями противоположного знака на расстоянии d (притяжение), с 12 одноименными ионами на расстоянии $d\sqrt{2}$ (отталкивание) и т. д. Для разных типов кристаллических решеток постоянная Маделунга имеет различное значение. Для приближенного расчета энергии ионных кристаллов с гранецентрированной кубической решеткой Борн вывел уравнение

$$E = 2280 \sqrt[3]{\frac{\rho}{M}} \text{ [кдж/моль]}, \quad (1, 192)$$

где ρ — плотность, г/см^3 ; M — молекулярный вес.

Расчет по уравнению Борна (1, 192) дает для хлорида натрия

$$E = 2280 \sqrt[3]{\frac{2,161}{58,443}} = 762 \text{ кдж/моль.}$$

Из термохимических данных получается 778 кдж/моль.

Применяется также выведенное А. Ф. Капустинским уравнение

$$E = 1073 \frac{z_1 z_2}{r_1 + r_2} \sum n \text{ [кдж/моль]}, \quad (1, 193)$$

где z_1 и z_2 — заряды ионов; r_1 и r_2 — радиусы ионов, Å; $\sum n$ — число ионов, на которое распадается молекула данного соединения.

Расчет энергии кристаллической решетки NaCl дает, если взять радиусы ионов по Гольдшмидту:

$$E = 1073 \frac{2}{0,98 + 1,81} = 769 \text{ кдж/моль.}$$

ГЛАВА II
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.
ПЕРВОЕ И ВТОРОЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

А. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

①

§ 25. Основные определения

Химическая термодинамика применяет положения и законы общей термодинамики к изучению химических явлений. Для вывода закономерностей химической термодинамики нужно знать начальное и конечное состояния системы, а также внешние условия, при которых протекает процесс (температура, давление и т. п.). Химическая термодинамика не позволяет делать какие-либо выводы о внутреннем строении вещества и механизме протекания процессов. В этом заключается ограниченность термодинамического метода.

В химической термодинамике применяются те же понятия, термины и величины, что и в общей термодинамике.

Системой называется отдельное тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и условно обособленных от окружающей среды.

Изолированной системой называют такую систему, которая не обменивается теплотой и работой с окружающей средой, т. е. энергия и объем которой постоянны.

Состояние системы — совокупность физических и химических свойств, характеризующих эту систему.

Состояние термодинамической системы характеризуется термодинамическими параметрами. К термодинамическим параметрам относятся температура, давление, объем, концентрация и др.

Термодинамическим процессом называется всякое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров. Если изменение параметра зависит только от начального и конечного состояния и не зависит от пути процесса, то такой параметр называется функцией состояния.

Круговым процессом, или циклом, называется процесс, при котором термодинамическая система, выйдя из некоторого начального состояния и претерпев ряд изменений, возвращается в то же самое состояние; в этом процессе изменение любого параметра состояния равно нулю. В зависимости от условий протекания различают процессы: изобарный, изотермный, адиабатный, изохорный, изобарно-изотермный и др.

§ 26. Внутренняя энергия, теплота и работа. Первое начало термодинамики

Движение является неотъемлемым свойством материи. Движение проявляется в разных формах, качественно отличающихся друг от друга, но взаимосвязанных между собой и превращающихся друг в друга. Мерой движения является энергия. В химической термодинамике важное значение имеет понятие внутренней энергии.

Внутренней энергией системы называется сумма потенциальной энергии взаимодействия всех частиц тела между собой и кинетической энергии их движения, т. е. внутренняя энергия системы складывается из энергии поступательного и вращательного движения молекул, энергии внутримолекулярного колебательного движения атомов и атомных групп, составляющих молекулы, энергии вращения электронов в атомах, энергии, заключающейся в ядрах атомов, энергии межмолекулярного взаимодействия и других видов энергии. Внутренняя энергия — это общий запас энергии системы за вычетом кинетической энергии системы в целом и ее потенциальной энергии положения. Абсолютная величина внутренней энергии тела неизвестна, но для применения химической термодинамики к изучению химических явлений важно знать только изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

• Все изменения внутренней энергии при ее переходе от одного тела к другому можно разбить на две группы. В первую группу входит форма перехода энергии за счет хаотического столкновения молекул двух соприкасающихся тел. Мерой передаваемой таким способом энергии является теплота.

• Во вторую группу входят многие формы перехода энергии при перемещении масс, состоящих из большого числа частиц, под действием каких-либо сил. Сюда относятся поднятие тел в поле тяготения, переход электричества от большего к меньшему потенциалу, расширение газа и т. п. Общей мерой передаваемой таким способом энергии является работа.

Во многих процессах передача внутренней энергии может осуществляться частично в виде теплоты и частично в виде работы. Таким образом, теплота и работа характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи энергии от одного тела к другому; они измеряются в тех же единицах, что и энергия.

Работу или энергию любого вида можно представить как произведение двух факторов: фактора интенсивности на изменение фактора емкости, называемого также фактором экстенсивности (если фактор интенсивности остается постоянным во время процесса). Так, например, обычная механическая работа равна произведению приложенной силы на приращение пути. Если две системы могут взаимодействовать, то они образуют одну общую систему, причем фактор емкости новой системы равен сумме факторов емкости составляющих ее частей при условии, если факторы интенсивности обеих исходных систем одинаковы. Если факторы интенсивности исходных систем неодинаковы, то в общей системе начинается

процесс, протекающий в сторону выравнивания факторов интенсивности за счет изменения соответствующих факторов емкости. Так, например, давления выравниваются за счет изменения объемов.

✓ Взаимосвязь между внутренней энергией, работой и теплотой устанавливается на основе первого начала термодинамики. Первое начало термодинамики представляет собой постулат, вытекающий из многовекового опыта человечества. Существует ряд формулировок первого начала термодинамики, которые равноценны друг другу и вытекают одна из другой. Если одну из них рассматривать как исходную, то другие получаются из нее как следствия.

Первое начало термодинамики непосредственно связано с законом сохранения энергии и утверждает, что в любой изолированной системе запас энергии остается постоянным. Отсюда следует закон эквивалентности различных форм энергии: разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.

✓ Первое начало можно выразить и в такой форме: вечный двигатель первого рода невозможен, т. е. невозможно построить машину, которая давала бы механическую работу, не затрачивая на это соответствующего количества молекулярной энергии; или внутренняя энергия является функцией состояния, т. е. ее изменение не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы.

Докажем, что внутренняя энергия является функцией состояния. Пусть при переходе системы из первого состояния во второе по одному пути изменение внутренней энергии равно ΔU_A , а по другому пути — ΔU_B , т. е. предположим вначале, что изменение внутренней энергии зависит от пути процесса. Если величины ΔU_A и ΔU_B различны, то, изолировав систему и переходя из состояния 1 в состояние 2 одним путем, а затем обратно из состояния 2 в состояние 1 другим путем, получали бы выигрыш или потерю энергии $\Delta U_B - \Delta U_A$. Но по условию система изолированная, т. е. она не обменивается теплом и работой с окружающей средой и запас ее энергии согласно первому началу термодинамики должен быть постоянным. Таким образом, сделанное предположение ошибочно. Изменение внутренней энергии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 не зависит от пути процесса, т. е. внутренняя энергия является функцией состояния.

Изменение внутренней энергии ΔU системы может происходить за счет обмена теплотой Q и работой A с окружающей средой. Условились считать положительными величинами теплоту, полученную системой, и работу, совершенную системой. Тогда из первого начала термодинамики следует, что полученная системой извне теплота Q расходуется на приращение внутренней энергии ΔU и работу A , совершенную системой, т. е.

$$Q = \Delta U + A. \quad (II, 1)$$

Уравнение (II, 1) представляет собой математическую формулировку первого начала термодинамики. Величины ΔU , Q и A в урав-

нении (II, 1) могут иметь как положительное, так и отрицательное значение в зависимости от характера процесса. Если, например, все три величины отрицательны, то это означает, что отданная системой внешней среде теплота равна убыли внутренней энергии плюс полученная системой работа.

В отличие от внутренней энергии, теплота Q и работа A не являются функциями состояния, они зависят от пути процесса. Разность их

$$Q - A = \Delta U \quad (\text{II}, 2)$$

от пути процесса не зависит. Для бесконечно малого изменения этих величин имеем

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (\text{II}, 3)$$

где dU — полный дифференциал внутренней энергии системы*; δQ — бесконечно малое количество теплоты; δA — бесконечно малое количество работы.

§ 27. Работа расширения идеального газа в разных процессах

Для многих систем единственный вид работы — работа расширения. Практическое значение имеет обычно работа расширения газа, причем многие газы при достаточно низких давлениях и сравнительно высоких температурах приближенно подчиняются законам идеальных газов. Рассмотрим математические соотношения для вычисления работы расширения идеального газа в разных процессах. При расширении газа совершается работа, которая вычисляется по уравнению

$$\delta A = p dv, \quad (\text{II}, 5)$$

или в интегральной форме

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv. \quad (\text{II}, 6)$$

Интегрирование уравнения (II, 6) возможно только для процесса расширения или сжатия газа в условиях, близких к равновесным. Совершаемая при этом работа является наибольшей и называется максимальной работой.

Для интегрирования уравнения (II, 6) нужно знать зависимость между давлением и объемом газа, т. е. уравнение состояния газа.

* Свойства полного дифференциала соответствуют свойствам функции состояния. Как видно из соотношений

$$\int_{x_1}^{x_2} dx = x_2 - x_1 \text{ и } \oint dx = 0, \quad (\text{II}, 4)$$

изменение функции x зависит только от начальных и конечных условий и не зависит от пути процесса.

Эта зависимость для идеального газа описывается уравнением состояния Менделеева — Клапейрона:

$$pv = nRT, \quad (\text{II}, 7)$$

где n — число молей идеального газа; R — универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$.

Рассмотрим выражения для максимальной работы расширения идеального газа в пяти процессах: изобарном, изотермном, адиабатном, изохорном и изобарно-изотермном.

1. Изобарный процесс осуществляется при постоянном давлении ($p = \text{const}$). При этом из уравнения (II, 6) получаем

$$A = p(v_2 - v_1). \quad (\text{II}, 8)$$

Учитывая, что $pv_2 = nRT_2$ и $pv_1 = nRT_1$, имеем

$$A = nR(T_2 - T_1). \quad (\text{II}, 9)$$

2. Изотермный процесс протекает при постоянной температуре ($T = \text{const}$). Подставляя в уравнение (II, 6) вместо p величину nRT/v из (II, 7), получим после интегрирования

$$A = 2,3nRT \lg \frac{v_2}{v_1}. \quad (\text{II}, 10)$$

Учитывая, что при $T = \text{const}$ $p_1 v_1 = p_2 v_2$, получим

$$A = 2,3nRT \lg \frac{p_1}{p_2}. \quad (\text{II}, 11)$$

3. Адиабатный процесс отвечает условию $Q = 0$. В этом процессе одновременно изменяются температура и давление газа. В связи с тем, что газ не получает теплоты извне, работа адиабатного расширения производится за счет уменьшения внутренней энергии и газ охлаждается:

$$A = -\Delta U. \quad (\text{II}, 12)$$

Приращение внутренней энергии зависит от мольной теплоемкости идеального газа при постоянном объеме C_v , т. е.

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1). \quad (\text{II}, 13)$$

Из сравнения уравнений (II, 12) и (II, 13) получаем

$$A = nC_v(T_1 - T_2), \quad (\text{II}, 14)$$

где T_1 — начальная температура; T_2 — конечная температура.

4. Изохорный процесс протекает при постоянстве объема ($v = \text{const}$).

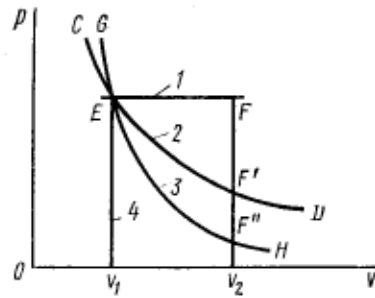
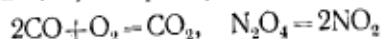


Рис. 19. Работа расширения идеального газа в изобарном (1), изотермном (2), адиабатном (3) и изохорном (4) процессах

Из уравнения (II, 6) получаем $A=0$.

График в координатах p, v для четырех перечисленных процессов расширения или сжатия газа представлен на рис. 19. Площадь под кривой для соответствующего процесса дает максимальную работу расширения газа в этом процессе.

5. Изобарно-изотермный процесс отвечает условию, когда $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$. Если число молей n в смеси газов изменяется в результате химической реакции, например,



или в результате физического процесса, например, при испарении жидкости, то протекает изобарно-изотермный процесс расширения или сжатия смеси газов. При этом максимальная работа расширения идеального газа в соответствии с уравнением (II, 8) равна

$$A = p(v_2 - v_1) = p\Delta v.$$

При $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$ из уравнения (II, 7) получаем

$$p\Delta v = \Delta nRT,$$

отсюда

$$A = \Delta nRT, \quad (\text{II, 15})$$

где Δn — приращение числа молей газов в результате реакции.

Величина Δn может иметь положительное и отрицательное значения, в зависимости от того, увеличивается или уменьшается число молей газов во время процесса.

§ 28. Применение первого начала термодинамики к процессам в любых системах. Закон Гесса

Примем, что единственным видом работы, которая совершается системой, является работа расширения. Подставляя уравнение (II, 5) в (II, 3), получим

$$\delta Q = dU + p dv. \quad (\text{II, 16})$$

Рассмотрим два процесса: изохорный и изобарный. При изохорном процессе $v=\text{const}$, $dv=0$ и интегрирование уравнения (II, 16) дает

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (\text{II, 17})$$

Таким образом, теплота изохорного процесса равна приращению внутренней энергии системы.

При изобарном процессе ($p=\text{const}$) интегрирование уравнения (II, 16) и простое преобразование дают

$$Q_p = (U_2 + pv_2) - (U_1 + pv_1). \quad (\text{II, 18})$$

В химической термодинамике важное значение имеет термодинамическая функция — энтальпия H , которая связана с внутренней энергией соотношением

$$H = U + pv. \quad (\text{II, 19})$$

Внутренняя энергия U , давление p и объем v представляют собой функции состояния. Отсюда следует, что энтальпия — также функция состояния. Из уравнений (II, 18) и (II, 19) получаем

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (\text{II, 20})$$

Таким образом, теплота изобарного процесса равна приращению энтальпии системы во время этого процесса. Для бесконечно малого изменения теплоты в изохорном и изобарном процессах можно написать

$$\delta Q_v = dQ_v = dU; \quad \delta Q_p = dQ_p = dH. \quad (\text{II, 21})$$

Из уравнений (II, 17) и (II, 20) следует, что для двух практически важных процессов — изохорного и изобарного — теплота процесса приобретает свойства функции состояния, т. е. она не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Это положение было сформулировано на основании опытных данных Г. И. Гессом и называется законом Гесса. Закон Гесса — математическое следствие первого начала термодинамики и составляет теоретическую основу термохимии.

Термохимией называется раздел химической термодинамики, в котором рассматривается применение первого начала (закон Гесса) для вычисления тепловых эффектов различных физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, процессов кристаллизации, растворения и др. Для практики наибольший интерес имеют термохимические расчеты теплового эффекта химической реакции.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, когда единственной работой является только работа расширения. При этом температуры исходных веществ и продуктов реакции должны быть одинаковыми.

В соответствии с уравнениями (II, 17) и (II, 20) тепловой эффект химической реакции при постоянном объеме Q_v равен приращению внутренней энергии системы во время реакции; тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении Q_p равен приращению энтальпии во время этой реакции:

$$Q_v = \Delta U; \quad Q_p = \Delta H. \quad (\text{II, 22})$$

При этом тепловой эффект эндотермической реакции, т. е. реакции, протекающей с поглощением тепла, в соответствии с общими правилами знаков для переданной теплоты будет положительным; а тепловой эффект экзотермической реакции, т. е. реакции, протекающей с выделением тепла, — отрицательным. В дальнейшем изложении тепловой эффект химической реакции при постоянном объеме будет обозначаться ΔU и при постоянном давлении — ΔH .

Из (II, 19) для процесса, протекающего при $p = \text{const}$, вытекает соотношение

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta v. \quad (\text{II, 23})$$

Для химической реакции из уравнений (II, 23) и (II, 15) получаем

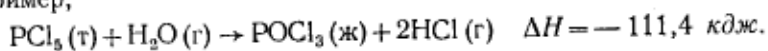
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (\text{II, 24})$$

где Δn — приращение числа молей газообразных веществ в результате протекания химической реакции.

Из уравнения (II, 24) можно вычислить тепловой эффект реакции ΔH , если известен тепловой эффект ΔU .

Если реакция происходит в конденсированных фазах, т. е. когда реагенты представляют собой жидкие и твердые продукты, то различие между ΔH и ΔU можно пренебречь.

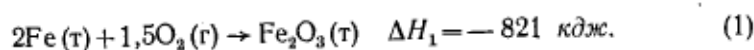
При написании уравнений термохимических реакций указывают агрегатное состояние реагентов и тепловой эффект реакции. Так, например,



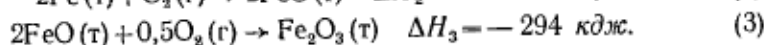
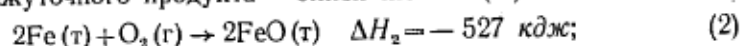
Это означает, что тепловой эффект данной реакции при постоянном давлении равен $\Delta H = -111,4 \text{ кдж.}$

Поясним на примере окисления железа приемы использования первого начала термодинамики (закона Гесса) при расчете тепловых эффектов реакций.

Железо, реагируя с кислородом, может образовать окись железа (III):



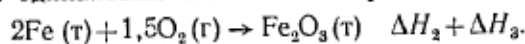
Эта же реакция может осуществляться другим путем с образованием промежуточного продукта — окиси железа (II):



Все три реакции протекают при постоянном давлении, причем начальные и соответственно конечные состояния (температура, агрегатное состояние и др.) для реакций (1) — (3) одинаковы.

При помощи закона Гесса можно определить тепловой эффект одной из этих реакций [например, реакции (1)], если известны тепловые эффекты двух других реакций. Для этого используются два приема.

1. Прием алгебраического сложения термохимических уравнений. После алгебраического суммирования уравнений реакций (2) и (3) и сокращения одинаковых слагаемых получим



Как видно, термохимическое уравнение (4) совпадает с (1). Отсюда в соответствии с законом Гесса получаем

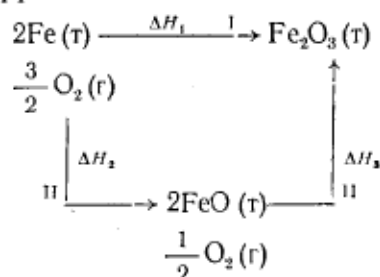
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3,$$

или

$$-527 + (-294) = -821 \text{ кдж,}$$

что совпадает со значением $\Delta H_1 = -821 \text{ кдж.}$

2. Прием термохимических схем. Термохимическая схема для расчета тепловых эффектов имеет вид



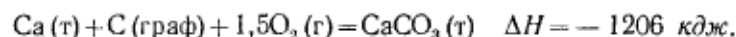
Тепловой эффект реакции (I) по первому пути (I) равен сумме тепловых эффектов реакций (2) и (3) по второму пути (II).

4 ✓ § 29. Термохимия

Большое значение для термохимии имеет закон Гесса, так как при помощи его можно рассчитывать тепловые эффекты таких реакций, которые или нереализуемы, или не могут быть проведены до конца. Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты процессов, для которых экспериментальные данные отсутствуют. Это относится не только к химическим реакциям, но и к процессам растворения, испарения, сублимации, кристаллизации и др.

Тепловые эффекты химических реакций можно вычислить по теплотам образования и сгорания.

Теплотой образования называют тепловой эффект при образовании из простых веществ одного моля соединения. При этом теплота образования простых веществ (N_2 , H_2 , O_2 и др.) принимается равной нулю. Стандартные теплоты образования вычисляются при стандартных условиях: 25°C и $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ (1 атм). Простые вещества рассматриваются в том агрегатном состоянии и в той модификации, в каких они устойчивы при стандартных условиях. Например, стандартная теплота образования карбоната кальция — это тепловой эффект реакции



По сравнительно небольшому числу стандартных теплот образования можно вычислить тепловые эффекты многих химических реакций. При этом пользуются правилом, которое вытекает из закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ. В математической форме это правило записывается следующим образом:

$$\Delta H = \sum n_{\text{пр}} \Delta H_f^{\text{пр}} - \sum n_{\text{исх}} \Delta H_f^{\text{исх}}, \quad (\text{II}, 25)$$

где ΔH — тепловой эффект реакции; $\sum n_{\text{пр}} \Delta H_f^{\text{пр}}$ — сумма теплот образования продуктов реакции;

$\sum n_{\text{исх}} \Delta H_f^{\text{исх}}$ — сумма теплот образования исходных веществ; $n_{\text{пр}}$ и $n_{\text{исх}}$ — стехиометрические коэффициенты соответственно продуктов реакции и исходных веществ.

Если известен тепловой эффект реакции ΔH , то тепловой эффект ΔU вычисляется по (II, 24).

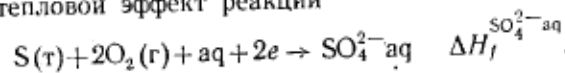
Зная тепловой эффект образования химического соединения в одном агрегатном состоянии, можно на основе закона Гесса вычислить тепловой эффект его образования в другом агрегатном состоянии:

$$\begin{aligned}\Delta H_f^r &= \Delta H_f^t + \Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_f^{\text{ж}} + \Delta H_{\text{исп}}, \\ \Delta H_f^{\text{ж}} &= \Delta H_f^t + \Delta H_{\text{пл}}, \quad \Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}},\end{aligned}\quad (\text{II, 26})$$

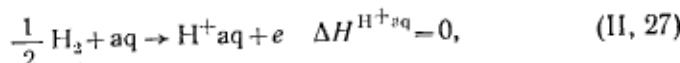
где $\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{исп}}$ и $\Delta H_{\text{возг}}$ — теплоты плавления, испарения и возгонки одного моля химического соединения.

При термохимических расчетах реакций, протекающих в растворах, надо учитывать тепловой эффект процесса растворения химического соединения в данном растворителе.

Тепловой эффект образования химического соединения, диссоциирующего на ионы, определяется по теплотам образования ионов в растворе. Например, теплота образования иона SO_4^{2-} представляет собой тепловой эффект реакции



Теплота образования иона гидроксония условно принимается равной нулю:



aq означает, что реакция проводится в водном растворе (по-латински aqua — вода). В термохимических уравнениях принято вместо иона гидроксония H_3O^+ условно писать H^+aq . Согласно закону Гесса теплота образования вещества в растворе равна его теплоте образования плюс теплота растворения.

Теплота растворения зависит от концентрации химического соединения в растворе. Теплота, которая поглощается или выделяется при растворении одного моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался раствор с определенной моляльностью m , называется интегральной теплотой растворения.

Теплота растворения твердого соединения с ионной кристаллической решеткой определяется в основном суммой двух величин: теплоты разрушения кристаллической решетки и теплоты сольватации ионов молекулами растворителя. В связи с тем, что на разрушение кристалла теплота затрачивается, а процесс сольватации сопровождается выделением теплоты, знак теплоты растворения может оказаться как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине. Например, при растворении 1 моля $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 8 молях

воды поглощается 3,35 кдж теплоты; при растворении того же количества кристаллогидрата в 12 моль воды теплота растворения равна нулю; а при его растворении в очень большом количестве воды выделяется 17,67 кдж теплоты.

Зависимость интегральной теплоты растворения ΔH_m от моляльности m раствора приведена на рис. 20. Значение ΔH_0 равно первой интегральной теплоте растворения; оно равно тепловому эффекту при растворении одного моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя; ΔH_0 определяется графической экстраполяцией ΔH_m к $m=0$. Отрезок ΔH_s на рис. 20 соответствует последней или полной интегральной теплоте растворения; она равна теплоте растворения моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался насыщенный раствор.

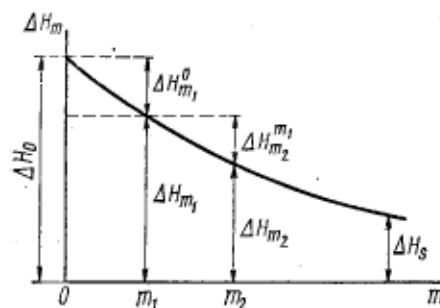


Рис. 20. Зависимость теплоты растворения от концентрации раствора

Прибавление воды к раствору также сопровождается тепловым эффектом — теплотой разведения. Чем разбавленнее раствор, тем теплота разведения меньше. Пользуясь интегральными теплотами растворения, можно вычислить теплоты разведения. Различают две теплоты разведения — интегральную и промежуточную. Интегральной теплотой разведения ΔH_m^0 называют тепловой эффект, наблюдающийся при разбавлении раствора, содержащего один моль растворенного вещества, до бесконечного разведения, т. е. до $m=0$. Тогда (см. рис. 20)

$$\Delta H_m^0 = \Delta H_0 - \Delta H_{m_1}.$$

Промежуточной теплотой разведения $\Delta H_{m_2}^{m_1}$ называют тепловой эффект, сопровождающий разбавление раствора, содержащего один моль растворенного вещества, от концентрации m_2 до меньшей концентрации m_1 ; она равна разности соответствующих интегральных теплот растворения:

$$\Delta H_{m_2}^{m_1} = \Delta H_{m_1} - \Delta H_{m_2}.$$

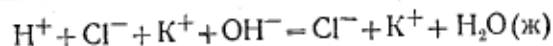
Тепловой эффект, который получается при концентрировании раствора от m_1 до m_2 , называется промежуточной теплотой растворения:

$$\Delta H_{m_1}^{m_2} = \Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1}.$$

Теплота растворения одного моля вещества в большом объеме* раствора определенной концентрации называется дифференциальной теплотой растворения.

* Большой объем раствора означает, что его состав постоянен.

При взаимодействии грамм-эквивалента сильной кислоты с сильным основанием в разбавленных водных растворах выделяется почти одинаковое количество тепла $\Delta H = -55,9$ кдж/г-экв (при 25°С). Постоянство теплот нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, полностью диссоциированных в водных растворах, из ионов H^+ (точнее из ионов гидроксония H_3O^+) кислоты и OH^- основания образуются молекулы воды:



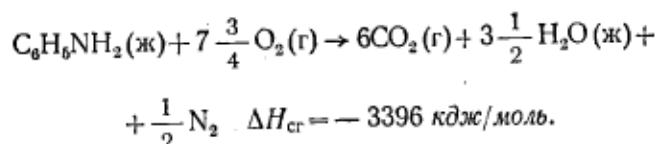
Нейтрализация слабых кислот сильными основаниями или сильных кислот слабыми основаниями сопровождается одновременной диссоциацией слабого электролита. При этом выделяется или поглощается теплота диссоциации $\Delta H_{дисс}$, которая зависит от теплоты, поглощаемой при распаде молекулы на ионы, и теплоты гидратации ионов молекулами растворителя. Теплота диссоциации может быть как положительной, так и отрицательной. Таким образом, теплота нейтрализации слабых кислот и оснований складывается из двух величин: теплоты образования воды из ионов и теплоты диссоциации слабого электролита:

$$\Delta H = -55,9 + \Delta H_{дисс}, \quad (II, 28)$$

где ΔH — теплота нейтрализации слабого электролита, кдж/моль;
 $\Delta H_{дисс}$ — теплота диссоциации слабого электролита, кдж/моль.

Тепловые эффекты химических реакций с участием органических соединений удобно вычислять по теплотам сгорания, которые легко определяются из опыта. Теплотой сгорания называется тепловой эффект при постоянном давлении реакции окисления кислородом одного моля химического соединения с образованием продуктов сгорания. В качестве продуктов сгорания элементов C, H, N, S и Cl принимают $CO_2(г)$, $H_2O(ж)$, $N_2(г)$, $SO_2(г)$ и $HCl(г)$.

Теплота сгорания, например, жидкого анилина представляет собой тепловой эффект реакции



Вычисление тепловых эффектов реакций по теплотам сгорания производится на основании правила, являющегося следствием закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H = \sum n_{исх} \Delta H_{сг}^{исх} - \sum n_{пр} \Delta H_{сг}^{пр}, \quad (II, 29)$$

где ΔH — тепловой эффект реакции; $\sum n_{исх} \Delta H_{сг}^{исх}$ — сумма теплот сгорания исходных веществ; $\sum n_{пр} \Delta H_{сг}^{пр}$ — сумма теплот сгорания продуктов реакции.

§ 30. Приближенные методы расчета теплот образования и сгорания

Если в таблицах стандартных термодинамических величин отсутствуют данные по теплотам образования или теплотам сгорания, то эти величины можно вычислить при помощи различных приближенных методов. Наиболее употребительными методами расчета теплот образования являются методы расчета по энергиям связи, при помощи тепловых поправок и метод сравнительного расчета.

Метод расчета теплот образования газообразных или парообразных органических соединений по энергиям связей отличается малой точностью и состоит в том, что простые вещества разделяют мысленно на газообразные атомы. Затем из этих атомов образуют органическое соединение. При этом затрачивается теплота на разрыв химических связей простых веществ и выделяется теплота при образовании новых химических связей. Энергия связи представляет собой долю энергии, которая поглощается при диссоциации молекулы на атомы и приходится на данную связь. При использовании метода расчета по энергиям связей приближенно полагают, что энергия связи данных двух атомов в разных органических молекулах, например, $C-C$, $C=C$, $C\equiv C$, $C-O$, $O-H$, одинакова. Приближенно теплоты образования газообразных соединений можно рассчитать по уравнению

$$\Delta H_f = \sum n_{исх} e_{исх} + n_C Q_{возг} - \sum n_{пр} e_{пр} \quad (II, 30)$$

где ΔH_f — теплота образования; $\sum n_{исх} e_{исх}$ — сумма средних энергий связи в молекулах исходных веществ; $n_C Q_{возг}$ — теплота возгонки n_C грамм-атомов углерода (графита); $\sum n_{пр} e_{пр}$ — сумма средних энергий связи в молекулах продуктов реакции.

Метод расчета теплот образования по энергиям связи целесообразно применять только для алифатических органических соединений, так как в ароматических и гетероциклических соединениях энергия связи сильно зависит от строения молекулы и полученные значения значительно отличаются от истинных.

Более точные результаты дает метод тепловых поправок, так как в нем приближенно учитывается влияние соседних атомов на энергию связей в органических соединениях. В этом методе используется ряд таблиц, содержащих тепловые поправки для разного рода замещающих групп.

По методу тепловых поправок можно с точностью до 5% вычислять теплоты образования алифатических и ароматических органических соединений.

Теплоты образования и другие термодинамические величины можно вычислять методом сравнительного расчета для подобных химических соединений, пользуясь правилом, что в двух рядах подобных веществ теплоты образования и другие термодинамические величины меняются одинаковым образом. Метод предложен М. Лотье и М. Х. Карапетьянцем. В качестве примера рассмотрим вычисление теплоты образования газообразного бромида магния, зная теп-

лоты образования хлоридов и бромидов бериллия, кальция, стронция и бария и теплоту образования хлорида магния.

Если теплоты образования хлоридов бериллия, кальция, стронция и бария отложить на оси абсцисс, а теплоты образования бромидов этих металлов — на оси ординат, то опытные точки расположатся приблизительно на одной прямой (рис. 21), которую аналитически можно выразить уравнением

$$\Delta H_{f,2} = a\Delta H_{f,1} + b, \quad (\text{II}, 31)$$

где $\Delta H_{f,2}$ — теплота образования бромида металла; $\Delta H_{f,1}$ — теплота образования хлорида металла; $a=1,10$ и $b=192$ — опытные коэффициенты.

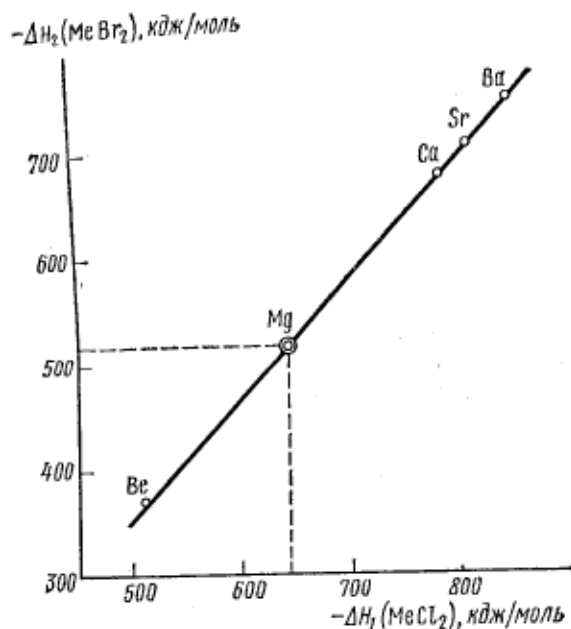


Рис. 21. Определение теплот образования химических соединений по методу Лотье — Карапетянца

Зная теплоту образования хлорида магния $\Delta H_{f,1} = -642$ кДж/моль, можно графически или по уравнению (II, 31) вычислить теплоту образования бромида магния. Она равна $\Delta H_{f,2} = -514$ кДж/моль.

Недостаток метода сравнительного расчета теплот образования рядов подобных соединений заключается в том, что не всегда ясно, какие соединения считать подобными.

§ 31. Связь теплоемкости с термодинамическими функциями

При термодинамических и термодинамических расчетах используются теплоемкости газообразных, твердых и жидких тел. Рассмотрим основные закономерности для этих важных термодинамических величин и способы их вычисления при разных температурах.

Теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания данной массы вещества на 1° . Различают удельную и мольную теплоемкости. Удельной теплоемкостью C называется количество теплоты, необходимое для нагревания одного грамма вещества на 1° , а мольной теплоемкостью C — количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества на 1° . При физико-химических и термодинамических расчетах, как правило, пользуются мольными теплоемкостями. В зависимости от условий нагревания или охлаждения вещества различают теплоемкость при постоянном объеме C_v и теплоемкость при постоянном давлении C_p .

Различают истинную и среднюю теплоемкости. Истинной мольной теплоемкостью называют отношение бесконечно малого количества теплоты, которое нужно подвести к одному молю вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается:

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad (II, 32)$$

где C — мольная теплоемкость, дж/моль·град.

Средней мольной теплоемкостью $\bar{C}$ в интервале температур от T_1 до T_2 называют отношение конечного количества теплоты, подведенного к одному молю вещества, к разности температур $T_2 - T_1$:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \quad (II, 33)$$

Количество теплоты, переданное телу при постоянном объеме, равно приращению внутренней энергии тела $Q_v = \Delta U$. Количество теплоты, переданное телу при постоянном давлении, равно приращению энтальпии тела $Q_p = \Delta H$. Отсюда для истинной мольной теплоемкости при постоянных объеме и давлении получаем выражения*:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v; \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (II, 34)$$

Если постоянство объема или давления указано, то частную производную по температуре можно заменить полной производной и написать (для n молей вещества):

* В термодинамические выражения обычно входит истинная теплоемкость, поэтому в дальнейшем изложении (кроме некоторых случаев) вместо «истинная теплоемкость» будем писать для краткости «теплоемкость».

при $v = \text{const}$ $dQ_v = dU = nC_v dT;$ (II, 35)

при $p = \text{const}$ $dQ_p = dH = nC_p dT.$ (II, 36)

Или в интегральной форме:

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT; \quad Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (\text{II, 37})$$

Если теплоемкость в рассматриваемом интервале температур можно считать приближенно постоянной, то, интегрируя (II, 37), получаем

$$Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1); \quad Q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1). \quad (\text{II, 38})$$

В практических расчетах C_p определяют по опытным данным для C_v и наоборот. Для этого нужно знать разность теплоемкостей $C_p - C_v$.

Возьмем частную производную по температуре от уравнения

$$H = U + pv$$

для одного моля вещества (при $p = \text{const}$)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (\text{II, 39})$$

Согласно равенству (II, 34)

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p. \quad (\text{II, 40})$$

Подставляя уравнение (II, 39) в (II, 40), получим

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (\text{II, 41})$$

Для твердых и жидких тел разность $C_p - C_v$ мала, так как их объем почти не меняется от температуры.

Для газов разность $C_p - C_v$ достаточно велика и ее нужно учитывать. Внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема и давления. Поэтому разность первых двух членов в правой части уравнения (II, 41) равна нулю. Используя уравнение (II, 7) состояния одного моля идеального газа, третье слагаемое в уравнении (II, 41) можно преобразовать:

$$p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = R.$$

Отсюда для идеального газа получаем

$$C_p - C_v = R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}. \quad (\text{II, 42})$$

§ 32. Зависимость теплоемкости от температуры. Истинная и средняя теплоемкости

Для многих термодинамических расчетов нужно знать значения теплоемкостей веществ, участвующих в реакции (или в другом термодинамическом процессе), и зависимость теплоемкости веществ от температуры. Теплоемкости веществ при разных температурах определяются из опыта или вычисляются теоретически.

Опытные значения теплоемкости при разных температурах обычно представляют в виде следующих интерполяционных уравнений:

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}, \quad (\text{II, 43})$$

или

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (\text{II, 44})$$

где a, b, c, c', d — коэффициенты.

Интерполяционные уравнения (II, 43) и (II, 44) пригодны только в том интервале температур, в котором они изучены экспериментально.

Мольную теплоемкость при постоянном объеме C_v вычисляют по уравнениям (II, 41) или (II, 42), используя численные значения C_p , найденные по интерполяционным уравнениям (II, 43) или (II, 44).

В термодинамических расчетах часто приходится вычислять среднюю теплоемкость по данным для истинной теплоемкости при разных температурах и наоборот.

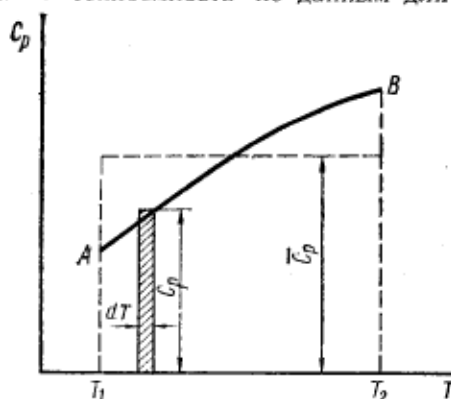


Рис. 22. Зависимость между истинной и средней теплоемкостями

Установим зависимость между истинной и средней теплоемкостями при постоянном давлении. Подставляя выражение (II, 37) в (II, 33), получим уравнение для вычисления средней мольной теплоемкости в данном интервале температур, зная истинные теплоемкости C_p :

$$\bar{C}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (\text{II, 45})$$

Расчет $\bar{C}_p$ из (II, 45) можно провести графически и аналитически. Если известны значения истинной теплоемкости при нескольких температурах, то ее удобнее рассчитывать графически. На рис. 22 зависимость $C_p = f(T)$ представлена кривой AB.

Интеграл $\int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ в уравнении (II, 45) представляет собой площадь T_1ABT_2 под кривой AB. Средняя теплоемкость $\bar{C}_p$ является

высотой прямоугольника с основанием $T_1 T_2$, равновеликого площади $T_1 A B T_2$. Таким образом, измерив площадь $T_1 A B T_2$ под кривой AB , определяем среднюю теплоемкость $\bar{C}_p$ по уравнению

$$\bar{C}_p = S / (T_2 - T_1),$$

где S — площадь $T_1 A B T_2$. При этом площадь нужно выразить в Дж/моль.

Аналитически среднюю теплоемкость можно рассчитать по (II, 45), если известна зависимость истинной теплоемкости от температуры $C_p = f(T)$. Подставляя уравнение (II, 43) или (II, 44) в (II, 45), получим выражения:

$$\bar{C}_p = a + \frac{1}{2} b (T_1 + T_2) - \frac{c'}{T_1 T_2}, \quad (\text{II, 46})$$

$$\text{или} \quad \bar{C}_p = a + \frac{1}{2} b (T_1 + T_2) + \frac{1}{3} c (T_1^2 + T_1 T_2 + T_2^2) + \frac{1}{4} d (T_1 + T_2) (T_1^2 + T_2^2). \quad (\text{II, 47})$$

Истинную теплоемкость можно рассчитать по опытным данным для средней теплоемкости при разных температурах. Перепишем равенство (II, 45), считая температуру $T_2 = T$ — переменной величиной:

$$\bar{C}_p (T - T_1) = \int_{T_1}^T C_p dT. \quad (\text{II, 48})$$

Взяв производную по температуре от уравнения (II, 48), получим

$$C_p = \frac{d}{dT} [\bar{C}_p (T - T_1)]. \quad (\text{II, 49})$$

Средняя теплоемкость $\bar{C}_{1,2}$ в интервале температур от T_1 до T_2 вычисляется по уравнению

$$\bar{C}_{1,2} = \bar{C}_2 \frac{T_2 - 298}{T_2 - T_1} - \bar{C}_1 \frac{T_1 - 298}{T_2 - T_1}, \quad (\text{II, 50})$$

где $\bar{C}_1, \bar{C}_2$ — средние теплоемкости в интервале температур от 298°K до T_1 и от 298°K до T_2 .

§ 33. Теплоемкость газов и твердых тел

Молярную теплоемкость при постоянном объеме идеального газа можно представить в виде

$$C_v = C_n + C_v + C_k, \quad (\text{II, 51})$$

где C_n — теплоемкость газа, связанная с поступательным движением молекул; C_v — теплоемкость газа, связанная с вращательным движением молекул; C_k — теплоемкость газа, связанная с колебательным движением молекул.

Согласно молекулярно-кинетической теории теплоемкость, приходящаяся на одну степень свободы, одинакова и равна на один моль

газа $R/2$ (R — универсальная газовая постоянная). Под степенью свободы в молекулярно-кинетической теории понимается число независимых видов движения, на которые может быть разложено сложное движение молекулы. Молекулы газа имеют три поступательные степени свободы в соответствии с тремя взаимно перпендикулярными направлениями по трем осям координат, по которым может быть разложено поступательное движение молекулы в произвольном направлении в пространстве. Поэтому часть мольной теплоемкости газа, связанная с поступательным движением, равна $3/2 R$.

Нелинейные многоатомные молекулы имеют, кроме трех поступательных, еще три вращательные степени свободы, так как вращательное движение молекулы вокруг оси, произвольно направленной в пространстве, может быть разложено на вращение вокруг трех взаимно перпендикулярных осей вращения. Поэтому часть мольной теплоемкости газа, состоящего из многоатомных нелинейных молекул и обусловленная вращательным движением, равна $3/2 R$.

Двухатомные и линейные трехатомные молекулы имеют две вращательные степени свободы, так как момент инерции молекулы вокруг оси, проходящей через центры атомов, очень мал и им можно пренебречь. Поэтому часть теплоемкости газа, состоящего из линейных молекул, обусловленная вращательным движением, равна R .

Таким образом, мольная теплоемкость газа для нелинейных молекул равна

$$C_v = 3R + C_k \quad (II, 52)$$

и для линейных молекул

$$C_v = \frac{5}{2} R + C_k. \quad (II, 53)$$

Часть теплоемкости газа C_k , связанная с колебательным движением атомов в молекуле, подчиняется законам квантовой механики и не подчиняется закону равномерного распределения энергии по степеням свободы*. Эта часть теплоемкости газа вычисляется по уравнению, выведенному Эйнштейном:

$$C_k = \sum_1^m C_E(x); \quad x = \frac{\theta}{T}; \quad (II, 54)$$

$$C_E(x) = R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (II, 55)$$

где $C_E(x)$ — функция Эйнштейна; $\theta = hv/k$ — характеристическая температура; v — частота колебания, соответствующая данной колебательной степени свободы; h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана; m — число колебательных степеней свободы;

* При очень низкой температуре (несколько десятков абсолютных градусов) вращательное движение молекул не подчиняется молекулярно-кинетической теории.

для нелинейных молекул

$$m=3n-6 \quad (11, 56)$$

или для линейных молекул

$$m=3n-5, \quad (11, 57)$$

где n — число атомов в молекуле.

Каждой колебательной степени свободы в молекуле соответствует определенная частота колебания ν и характеристическая температура θ или энергия колебания $N_A h \nu$ (на один моль газа). Частоты ν определяются из спектральных данных.

Теплоемкость твердых веществ с атомной кристаллической решеткой можно вычислить по уравнению Дебая:

$$C_v = C_D(x); \quad x = \frac{\theta}{T}, \quad (11, 58)$$

где $\theta = h \nu_m / k$ — характеристическая температура данного твердого тела; $C_D(x)$ — функции Дебая, которые вычислены и приведены в таблицах при разных $x = \theta/T$.

Дебай предположил, что атомы в твердом теле могут колебаться в кристаллической решетке с разными частотами, но для каждого вещества с атомной кристаллической решеткой имеется некоторая определенная максимальная характеристическая частота ν_m и соответствующая ей характеристическая температура θ . Значения θ находят из опыта и приводятся в справочниках. Характеристические температуры θ для веществ с атомной решеткой можно также вычислить по полуэмпирическому уравнению Линдемана:

$$\theta = 135 \sqrt{\frac{T_{пл}}{A \nu^{2/3}}}, \quad (11, 59)$$

где $T_{пл}$ — температура плавления вещества; A — атомный вес вещества; ν — атомный объем вещества.

При повышении температуры ($x = \frac{\theta}{T} \rightarrow 0$) функция C_D и молярная теплоемкость C_v твердых веществ с атомной кристаллической решеткой стремятся к предельному значению $3R$ в соответствии с классической теорией теплоемкости твердых веществ. При очень низких температурах ($T < \frac{\theta}{12}$) получается так называемый закон кубов Дебая:

$$C_v = 3R \frac{12\pi^4}{150^3} T^3 = \frac{1945}{0^3} T^3, \text{ дж/г-атом} \cdot \text{град}, \quad (11, 60)$$

при $T=0$ $C_v=0$.

Теплоемкости C_p по опытным значениям C_v (или наоборот) для веществ с атомной кристаллической решеткой можно рассчитать по уравнению

$$C_p = C_v \left(1 + 0,0214 C_v \frac{T}{T_{пл}} \right). \quad (11, 61)$$

6 ✓ § 34. Зависимость теплового эффекта от температуры

Рассмотрим зависимость теплоты процесса при постоянном давлении от температуры. Возьмем частную производную по температуре от теплоты процесса ΔH при постоянном давлении или от теплоты процесса ΔU при постоянном объеме, учитывая уравнение (II, 34)*:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p, \quad (\text{II, 62})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_v = \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \Delta C_v. \quad (\text{II, 63})$$

Отсюда получаем

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p; \quad \frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_v, \quad (\text{II, 64})$$

где ΔC_p , ΔC_v — изменение теплоемкости в результате протекания процесса при $p = \text{const}$ или $v = \text{const}$.

Уравнения (II, 64) называют уравнениями Кирхгофа; из них следует, что температурный коэффициент процесса (реакции, фазового перехода и т. д.) равен приращению теплоемкости в результате протекания этого процесса.

Для химической реакции



приращение теплоемкости (при постоянном давлении ΔC_p) определяется выражением

$$\Delta C_p = dC_{p,D} + eC_{p,E} - aC_{p,A} - bC_{p,B}, \quad (\text{II, 66})$$

или

$$\Delta C_p = \sum n_{\text{пр}} C_p^{\text{пр}} - \sum n_{\text{исх}} C_p^{\text{исх}}, \quad (\text{II, 67})$$

где $C_{p,D}$, $C_{p,E}$, $C_{p,A}$, $C_{p,B}$ — молярные теплоемкости реагентов при постоянном давлении; $\sum n_{\text{пр}} C_p^{\text{пр}}$ и $\sum n_{\text{исх}} C_p^{\text{исх}}$ — сумма теплоемкостей соответственно продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Из уравнения (II, 64) следует, что если приращение теплоемкости ΔC_p во время процесса положительно, то и тепловой эффект с ростом температуры становится более положительным:

$$\text{при } \Delta C_p > 0 \quad \frac{d\Delta H}{dT} > 0;$$

и наоборот:

$$\text{при } \Delta C_p < 0 \quad \frac{d\Delta H}{dT} < 0.$$

* Операторы Δ и ∂ обладают свойствами коммутативности, т. е. $\partial(\Delta x) = \Delta(\partial x)$. Действительно,

$$\partial(x_2 - x_1) = \partial x_2 - \partial x_1.$$

Если теплоемкость во время процесса не меняется, т. е. сумма теплоемкостей продуктов реакции равна сумме теплоемкостей исходных веществ, то тепловой эффект процесса согласно (II, 64) не зависит от температуры:

$$\text{при } \Delta C_p = 0 \quad \frac{d\Delta H}{dT} = 0 \quad \text{и} \quad \Delta H = \text{const.}$$

Аналогичные равенства получаются для теплового эффекта ΔU процесса, протекающего при постоянном объеме. Изменение теплоемкости при фазовом переходе, например в процессе плавления одного моля вещества $A(т) \rightleftharpoons A(ж)$, определяют по уравнению

$$\Delta C_p = C_{p, ж} - C_{p, т}, \quad (\text{II, 68})$$

где $C_{p, ж}$ и $C_{p, т}$ — молярные теплоемкости при постоянном давлении вещества A в жидком и твердом состоянии.

Для вычисления теплового эффекта процесса ΔH_2 при температуре T_2 ($p = \text{const}$), если известен тепловой эффект процесса ΔH_1 при температуре T_1 , уравнение Кирхгофа (II, 64) нужно проинтегрировать*:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (\text{II, 69})$$

Аналогичное выражение получается для теплового эффекта процесса при постоянном объеме.

Если известны теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции в данном интервале температур, то тепловой эффект можно вычислить графически. Для этого определяют значения ΔC_p по уравнению (II, 67) при нескольких температурах и строят график в координатах $\Delta C_p - T$ (рис. 23). Интеграл $\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$ равен площади под кривой

в интервале температур от T_1 до T_2 .

Для аналитического вычисления теплового эффекта по уравнению (II, 69) нужно знать зависимость ΔC_p от температуры.

Считая приближенно $\Delta C_p = a = \text{const}$, из уравнения (II, 69) получаем

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + a(T_2 - T_1), \quad (\text{II, 70})$$

или

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p^{298}(T_2 - T_1). \quad (\text{II, 71})$$

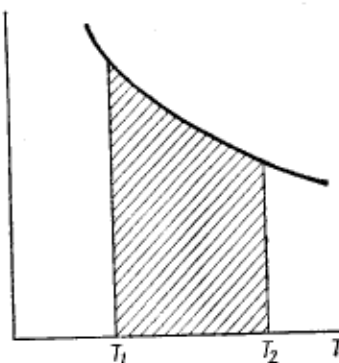


Рис. 23. Определение теплового эффекта реакции

* В температурном интервале от T_1 до T_2 не должно быть фазовых переходов веществ, участвующих в реакции.

Более грубым приближением будет допущение, что $\Delta C_p = 0$. Учитывая (II, 69), получаем

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 = \text{const.} \quad (\text{II, 72})$$

Предположение $\Delta C_p = 0$ равносильно допущению, что тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

Более точные результаты получаются, если использовать в расчетах интерполяционные уравнения (II, 43) и (II, 44). При этом для зависимости ΔC_p от температуры согласно уравнению (II, 66) получаем

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta d T^3 + \frac{\Delta c'}{T^2}. \quad (\text{II, 73})$$

Подставляя уравнение (II, 73) в (II, 69), после интегрирования получаем

$$\begin{aligned} \Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta a (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta b (T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta c (T_2^3 - T_1^3) + \\ + \frac{1}{4} \Delta d (T_2^4 - T_1^4) - \Delta c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \end{aligned} \quad (\text{II, 74})$$

или

$$\Delta H = B + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{3} \Delta c T^3 + \frac{1}{4} \Delta d T^4 - \frac{\Delta c'}{T}, \quad (\text{II, 75})$$

где B — постоянная интегрирования. Постоянная интегрирования B определяется обычно по значению теплового эффекта при стандартных условиях (25°C и 1 атм).

В. ~~ПЕРВОЕ~~ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ

§ 35. Основные понятия

Первое начало термодинамики позволяет решить многие вопросы химии и химической технологии, связанные с определением теплоты и работы при различных химических и физических процессах.

Однако в каком направлении будет в действительности протекать процесс, при каком соотношении концентраций реагентов установится состояние равновесия химической реакции и как температура и давление влияют на это состояние равновесия — на все эти вопросы первое начало не может ответить. Ответ на эти вопросы дает второе начало термодинамики.

Процессы, которые совершаются в системе без «вмешательства извне» со стороны окружающей среды, называются самопроизвольными, естественными или положительными. Эти процессы могут происходить или в изолированной системе, или сопровождаться уменьшением внутренней энергии системы и передачей энергии в окружающую среду в форме теплоты или работы, или, наоборот, — увеличением внутренней энергии за счет теплоты и работы, полу-

ченной из окружающей среды*. Примерами самопроизвольных процессов могут служить переход теплоты от горячего тела к холодному, диффузия вещества из области большей концентрации в область меньшей концентрации, растекание одной жидкости по поверхности другой жидкости и др.

Процессы, которые без «вмешательства извне» сами собой совершаться не могут, называются несамопроизвольными, нестественными или отрицательными процессами. Такие процессы не могут происходить в изолированной системе, так как для своего протекания они требуют воздействия извне, со стороны окружающей среды. Это воздействие осуществляется передачей системе энергии из окружающей среды в форме теплоты или работы. Примеры несамопроизвольных процессов: переход тепла от холодного тела к горячему; переход вещества из области меньшей концентрации в область большей концентрации; выделение продуктов электролиза на электроде за счет затраты электрической работы извне и др.

Различают необратимые и обратимые процессы. Необратимыми процессами называются такие процессы, после протекания которых систему и окружающую среду одновременно нельзя вернуть в прежнее состояние. При необратимом процессе систему можно вернуть к первоначальному состоянию, но при этом в окружающей среде останутся некоторые изменения, «следы» необратимого процесса (например, изменится энергия тел окружающей среды).

Обратимыми процессами** называются такие процессы, после которых можно вернуть и систему, и окружающую среду в прежнее состояние. При этом в обратном процессе система проходит через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе, но в обратном порядке. Необратимость и обратимость процесса определяются условиями, способом осуществления данного процесса. Например, расширение газа можно осуществить, если какой-либо сосуд разделить перегородкой на две части, в одну часть поместить определенное количество газа, а в другой создать глубокий вакуум. Если теперь перегородку мгновенно убрать, то газ начнет расширяться в «пустоту». Этот процесс будет необратимым, так как для проведения противоположного процесса (сжатия газа) необходимо затратить работу, которую можно получить за счет изменения энергии окружающей среды. Тот же процесс расширения газа можно провести обратимо, если поместить газ под поршнем и расширять его, уменьшая давление на поршень, причем таким образом, чтобы в каждый момент времени внешнее давление на поршень было на бесконечно малую величину меньше, чем давление газа. Если поршень

* Эндотермические самопроизвольные процессы не противоречат этому определению, так как они могут протекать в изолированной системе при постоянной внутренней энергии.

** Обратимость и необратимость в термодинамическом смысле отличаются от понятий обратимые и необратимые реакции в химии. Под обратимой реакцией в химии понимают проведение реакции в обратном направлении независимо от того, останутся ли при этом изменения в окружающей среде.

безынерционный и движется без трения, то процесс будет обратимым. При перемещении поршня расширяющимся газом совершается определенная работа. Если эту работу аккумулировать (например, сжать пружину), то запасенной энергии должно в точности хватить для проведения обратного процесса сжатия газа.

Если горячее и холодное тела привести в термический контакт, то тепло переходит от горячего тела к холодному. Этот процесс идет до установления термического равновесия, характеризуемого выравниванием температур обоих тел, и он необратим.

Химическая реакция взаимодействия водорода с кислородом будет необратимой, если ее провести «обычным способом», например, взорвать смесь искрой. Но эта реакция будет обратимой, если ее провести в обратимо работающем электрохимическом элементе.

Некоторые процессы являются истинно необратимыми. Их никаким способом нельзя провести как обратимые. Это такие процессы, единственным результатом которых является превращение работы в теплоту (механическое трение твердых поверхностей, внутреннее трение в жидкостях и газах, электрическое сопротивление, теплопроводность и т. п.).

Во всех необратимых процессах происходит выравнивание в системе давлений, температур, концентраций и других интенсивных параметров, т. е. осуществляется более равномерное распределение энергии и вещества. Эти процессы называют диссипацией энергии. Необратимые самопроизвольные процессы протекают в направлении, которое приближает систему к состоянию равновесия. Кроме того, эти процессы связаны с передачей теплоты или беспорядочным движением молекул. В сложном процессе, если хотя бы одна стадия необратима, то весь процесс в целом необратим. В реальных процессах часто такой стадией является трение (разных видов), процессы теплопередачи или массопередачи (диффузии, конвекции).

Различают неравновесные и равновесные процессы. Неравновесные процессы протекают в системе, в которой начальное состояние неравновесно, т. е. температура, давление и другие интенсивные параметры в различных ее частях неодинаковы. В результате происходящего процесса система стремится к равновесному состоянию. Равновесные процессы осуществляются при изменении внешних условий, определяющих состояние системы. При изменении внешних условий меняются и ее внутренние параметры. При этом состояние системы должно очень быстро приходить в соответствие с новыми внешними условиями. Поэтому в каждый момент времени существует равновесие внутри системы и между системой и окружающей средой. Если прекратить изменение внешних параметров, то мгновенно прекратится и равновесный процесс в системе. Для протекания равновесных процессов и осуществления равновесия в системе условия должны быть одинаковыми. Строго говоря, равновесные (и обратимые) процессы должны протекать с бесконечно малой скоростью. Равновесные и обратимые процессы неосуществимы на практике.

Равновесные процессы могут быть обратимыми и необратимыми.

Все равновесные процессы, в которых нет стадии некомпенсированного превращения работы в теплоту (трения), обратимы.

§ 36. Второе начало термодинамики. Принцип Каратеодори

Вывод о недостаточности первого начала термодинамики для определения направления и предела протекания процессов привел к установлению второго начала термодинамики. Второе начало термодинамики, так же как и первое начало, является постулатом, обобщением опытных данных*. Доказательством второго начала может служить то, что все выводы, вытекающие из него, до сих пор всегда находили подтверждение на опыте. В 1824 г. С. Карно установил основные положения второго начала термодинамики. В середине XIX в. Клаузиус, Томсон и Максвелл показали, что второе начало термодинамики — один из наиболее общих законов природы**.

Предложено много различных формулировок второго начала термодинамики. Все они равноценны друг другу и могут быть выведены логически одна из другой. Никакая совокупность процессов не может сводиться к передаче тепла от холодного тела к горячему, тогда как передача тепла от горячего тела к холодному может быть единственным результатом процессов (Клаузиус).

Никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению теплоты в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процессов (Томсон).
Невозможно создание вечного двигателя второго рода (Оствальд).
Под вечным двигателем второго рода подразумевается такая машина, которая производила бы работу только за счет поглощения теплоты из окружающей среды (без передачи части теплоты холодильнику). При работе такой машины закон сохранения энергии не нарушается.

Второе начало термодинамики — это общий закон природы, действие которого простирается на самые разные системы. Второе начало термодинамики носит статистический характер и применимо только к системам из большого числа частиц, т. е. таким, поведение которых подчиняется законам статистики. Второе начало получает более полное физическое разъяснение в статистической термодинамике.

Можно показать, что из второго начала следует вывод о существовании у термодинамических систем новой функции состояния.

* Второе начало термодинамики может быть выведено из постулатов статистической термодинамики. Но это не противоречит сделанному утверждению: один постулат заменяется другим.

** За 80 лет до установления второго начала термодинамики М. В. Ломоносов при разработке им механической теории теплоты сделал высказывание, близкое к формулировке второго начала: «холодное тело B, погруженное в (теплое) тело A, не может воспринять большую степень теплоты, чем какую имеет A».

Рассмотрим процесс, в результате которого система переходит одним путем из состояния 1 в состояние 2 с поглощением теплоты (рис. 24). Предположим, что из состояния 2 можно вновь вернуться к первоначальному состоянию 1 другим путем посредством адиабатного процесса (без теплообмена). Для прямого и обратного путей процесса согласно первому началу термодинамики имеем уравнения:

$$Q = \Delta U + A_1,$$

$$0 = -\Delta U + A_2;$$

в результате кругового процесса получаем

$$Q = (A_1 + A_2). \quad (\text{II}, 76)$$

Так как в рассматриваемом процессе теплота поглощается ($Q > 0$), то суммарная работа кругового процесса оказывается больше нуля, т. е. она совершается системой ($A_1 + A_2 > 0$). Таким образом, резуль-



Рис. 24. К выводу принципа Каратеодори

татом кругового процесса должно быть возвращение системы в исходное состояние 1 и полное превращение поглощенного системой тепла в работу, что невозможно согласно второму началу термодинамики в формулировке Томсона.

Таким образом, в непосредственной близости от любого состояния термодинамической системы имеются такие состояния, которые недостижимы адиабатным путем, т. е. без теплообмена (принцип Каратеодори).

Из принципа Каратеодори вытекает не только утверждение о существовании новой функции состояния, но и ее связь с теплотой

процесса. Действительно, если из состояния 1 система перешла в состояние 2 с поглощением тепла (см. рис. 24), то почему нельзя вернуться обратно без теплообмена? Ведь теплота — это не функция состояния — это форма передачи энергии. И если системе было передано некоторое количество энергии в форме тепла, то, казалось бы, можно забрать у системы такое же количество энергии в форме работы и тем привести систему в прежнее состояние. Но принцип Каратеодори показывает, что это невозможно. Следовательно, хотя теплота и не является функцией состояния, но сообщение теплоты системе меняет функцию состояния, называемую энтропией, которую нельзя привести к прежнему значению. Отсюда следует

$$\Delta S = \int (Q). \quad (\text{II}, 77)$$

§ 37. Второе начало термодинамики для обратимых процессов

Найдем зависимость функции состояния энтропии от теплоты для обратимых процессов. Запишем уравнение первого начала термодинамики для процесса с бесконечно малыми изменениями параметров:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (II, 78)$$

Если процесс обратимый и совершается только механическая работа против сил внешнего давления, то

$$\delta A_{\text{обр}} = p dv. \quad (II, 79)$$

Рассмотрим идеальный газ. Учитывая, что $dU = nC_v dT$, можно записать уравнение (II, 78) в виде

$$\delta Q_{\text{обр}} = nC_v dT + p dv. \quad (II, 80)$$

Из уравнения (II, 80) следует, что

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T \neq \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (II, 81)$$

Таким образом, $\delta Q_{\text{обр}}$ не является полным дифференциалом. На примере идеального газа докажем, что если обе части равенства (II, 80) разделить на T , то $\delta Q_{\text{обр}}/T$ приобретает свойства полного дифференциала.

Для идеального газа

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{v}. \quad (II, 82)$$

Тогда уравнение (II, 80) для одного моля газа примет вид

$$\delta Q_{\text{обр}} = C_v dT + \frac{RT}{v} dv. \quad (II, 83)$$

Разделив обе части уравнения (II, 83) на T , получим

$$\frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = C_v d \ln T + R d \ln v, \quad (II, 84)$$

где $\delta Q_{\text{обр}}/T$ — приведенная теплота.

Из уравнения (II, 84) видно, что

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial \ln v}\right)_T = \left(\frac{\partial R}{\partial \ln T}\right)_v = 0, \quad (II, 85)$$

так как теплоемкость идеального газа не зависит от объема.

Таким образом, приведенная теплота $\delta Q_{\text{обр}}/T$ для идеального газа представляет собой полный дифференциал функции состояния — энтропии

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (II, 86)$$

Энтропия — величина экстенсивная; она зависит от количества вещества в системе. Энтропия подчиняется закону аддитивности,

т. е. энтропия равновесной системы равна сумме энтропий отдельных ее частей, а изменение энтропии всей системы равно сумме изменений энтропий ее частей. Изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропии в отдельных стадиях процесса.

Покажем, что уравнение (II, 86), полученное для идеального газа, справедливо также для любого тела (вещества). Для этого представим себе адиабатно изолированную систему, состоящую из двух частей: идеального газа и какого-либо тела. Пусть в системе происходит обратимый изотермный процесс, в котором идеальный газ получает от тела некоторое количество тепла $\delta Q'_{обр}$. Тогда можно записать

$$\delta Q = \delta Q'_{обр} + \delta Q''_{обр} = 0, \quad (II, 87)$$

где $\delta Q''$ — количество теплоты, передаваемое любым телом идеальному газу.

Разделив уравнение (II, 87) на T , с учетом (II, 84) получим

$$\frac{\delta Q'_{обр, T}}{T} = -dS', \quad (II, 88)$$

где S' — энтропия идеального газа.

Следовательно, величина $\delta Q'_{обр}/T$ также является полным дифференциалом некоторой функции S'' :

$$dS'' = \frac{\delta Q'_{обр}}{T}, \quad (II, 89)$$

где S'' — энтропия тела.

Следовательно, уравнение (II, 86) справедливо не только для идеального газа, но и для любой системы. Из уравнения (II, 86) следует, что для всех систем

$$dS = \frac{\delta Q_{обр}}{T} \quad \text{или} \quad TdS = \delta Q_{обр}. \quad (II, 90)$$

Уравнение (II, 90) представляет собой математическую формулировку второго начала термодинамики для обратимых процессов. Для обратимых процессов в адиабатно-изолированной* системе $\delta Q_{обр} = 0$ и

$$dS = 0 \quad \text{и} \quad \Delta S = 0. \quad (II, 91)$$

Если обратимый процесс протекает при конечном изменении состояния системы, то

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{обр}}{T}. \quad (II, 92)$$

* Для выполнения условия (II, 91) достаточно, чтобы только $\delta Q = 0$, т. е. чтобы система была адиабатно-изолированной. Адиабатно-изолированная система может обмениваться работой с окружающей средой.

Если этот процесс изотермный ($T = \text{const}$), то из уравнения (II, 92) следует, что

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T} \text{ и } T\Delta S = Q_{\text{обр}}. \quad (\text{II, 93})$$

В любых круговых процессах изменение энтропии, как и любых других функций состояния, равно нулю:

$$\oint dS = 0. \quad (\text{II, 94})$$

Отсюда в соответствии с уравнением (II, 90)

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = 0. \quad (\text{II, 95})$$

Для обратимых процессов второе начало термодинамики выступает как закон о существовании и сохранении энтропии. При обратимых процессах в адиабатно-изолированной системе энтропия согласно уравнению (II, 91) остается постоянной. Если же обратимый процесс происходит в неизолированной системе, то ее энтропия может меняться, но тогда изменяется энтропия окружающей среды; при этом суммарная энтропия всех тел, участвующих в обратимом процессе, остается постоянной.

§ 38. Второе начало термодинамики для необратимых процессов

Получим математическую формулировку второго начала термодинамики для необратимых процессов. Пусть из состояния 1 в состояние 2 система может перейти как посредством необратимого процесса (а), так и обратимого (б) (рис. 25). Согласно первому началу термодинамики для необратимого процесса получаем

$$\delta Q_{\text{необр}} = dU + \delta A_{\text{необр}}, \quad (\text{II, 96})$$

а для обратимого процесса

$$\delta Q_{\text{обр}} = dU + \delta A_{\text{обр}}. \quad (\text{II, 97})$$

Вычитая из (II, 96) уравнение (II, 97), получим для кругового процесса

$$\delta Q_{\text{необр}} - \delta Q_{\text{обр}} = \delta A_{\text{необр}} - \delta A_{\text{обр}}. \quad (\text{II, 98})$$

Выражение (II, 98) может быть равно нулю, больше нуля или меньше нуля. Если оба процесса (прямой и обратный) обратимы, то уравнение (II, 98) равно нулю, так как после проведения обратимого процесса в прямом и обратном направлениях никаких изменений ни в самой системе, ни в окружающей среде не происходит.

Если обе части равенства (II, 98) больше нуля, то это означает, что единственным результатом кругового процесса будет поглощение тепла из окружающей среды и совершение системой эквивалентного количества работы, т. е. полное превращение теплоты в работу, что противоречит второму началу термодинамики (формулировка Томсона). Если обе разности в уравнении (II, 98) меньше нуля, то это не противоречит второму началу термодинамики, потому что единст-

весьмаым результатом будет полное превращение работы в теплоту. Таким образом, непосредственным следствием второго начала термодинамики и определения необратимых процессов являются два неравенства:

$$\delta Q_{\text{необр}} < \delta Q_{\text{обр}} \text{ или } Q_{\text{необр}} < Q_{\text{обр}}; \quad (\text{II}, 99)$$

$$\delta A_{\text{необр}} < \delta A_{\text{обр}} \text{ или } A_{\text{необр}} < A_{\text{обр}}. \quad (\text{II}, 100)$$

Из (II, 100) следует, что работа любого необратимого процесса всегда меньше работы обратимого процесса между теми же начальным и конечным состояниями системы.

Поэтому работу в обратимых процессах называют максимальной работой:

$$\delta A_{\text{обр}} = \delta A_{\text{max}}, \quad A_{\text{обр}} = A_{\text{max}}. \quad (\text{II}, 101)$$

Чем меньше работа, по сравнению с максимальной, тем более необратим процесс. Процессы, которые происходят без совершения работы, называются полностью необратимыми.

Найдем соотношение между изменением энтропии и теплотой, передаваемой в необратимом процессе. Теплота в необратимом процессе согласно уравнению (II, 99) меньше, чем в обратимом. При этом из уравнения (II, 90) получаем

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T} \text{ или } TdS > \delta Q_{\text{необр}}, \quad (\text{II}, 102)$$

или

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}. \quad (\text{II}, 103)$$

Для необратимых самопроизвольных процессов в адиабатно-изолированной системе $\delta Q_{\text{необр}} = 0$ и из (II, 102) получаем

$$dS > 0 \text{ и } \Delta S > 0. \quad (\text{II}, 104)$$

При изотермных необратимых процессах ($T = \text{const}$)

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{необр}}}{T} \text{ и } T \Delta S > Q_{\text{необр}}. \quad (\text{II}, 105)$$

Для циклов, включающих необратимые процессы, из (II, 102) и (II, 95) получаем соотношение

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T} < 0. \quad (\text{II}, 106)$$



Рис. 25. К выводу математической формулировки второго начала термодинамики для необратимых процессов

Уравнения (II, 102) — (II, 106) представляют собой выражения второго начала термодинамики для необратимых процессов.

Объединяя соотношения (II, 90) и (II, 102), выражающие второй закон термодинамики для обратимых и необратимых процессов, можно записать:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (\text{II, 107})$$

или

$$TdS \geq \delta Q. \quad (\text{II, 108})$$

Знак равенства соответствует обратимым процессам, знак неравенства — необратимым. Для изолированных систем $\delta Q = 0$ и из неравенства (II, 107) получим

$$dS \geq 0; \Delta S \geq 0. \quad (\text{II, 109})$$

Подставляя в уравнение (II, 3) первого начала термодинамики теплоту из соотношения (II, 108), получим объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики:

$$TdS \geq dU + \delta A. \quad (\text{II, 110})$$

Для необратимых процессов второе начало термодинамики — это закон существования и возрастания энтропии. Как следует из уравнения (II, 104), при протекании необратимого процесса в изолированной системе энтропия возрастает.

Если в системе происходит (бесконечно малый) необратимый процесс, то ее энтропия dS может изменяться, во-первых, потому, что некоторое количество энтропии dS' передается системе с теплотой из окружающей среды, во-вторых, при необратимом процессе внутри системы возникает некоторое количество энтропии dS_i . Количество возникшей энтропии — мера необратимости процесса. Таким образом можно записать:

$$dS = -dS' + dS_i. \quad (\text{II, 111})$$

При обратимом процессе $dS_i = 0$.

Кроме тех свойств энтропии, о которых говорилось, она является критерием возможности и направления процессов, а также состояния термодинамического равновесия в изолированных или адиабатно-изолированных системах. Если в изолированной системе протекает самопроизвольный необратимый процесс, то, как следует из (II, 104), энтропия возрастает. Условие (II, 104) является условием осуществимости данного процесса в изолированной системе. Процессы, для которых энтропия уменьшается, т. е. $\Delta S < 0$, неосуществимы в изолированных системах. Если процесс возможен в прямом и обратном направлениях, то в изолированной системе он будет протекать в том направлении, которое сопровождается увеличением энтропии. При протекании процессов в изолированной системе энтропия ее увеличивается и одновременно система приближается к состоянию равновесия. Когда система достигнет состояния равновесия, то все процессы прекратятся, и энтропия будет

максимальна. Таким образом, равновесное состояние изолированной системы — это состояние с максимальной энтропией. В соответствии с формулой (II, 109) условие равновесия в изолированной системе можно записать математически как условие максимума энтропии при постоянных энергии и объеме:

$$(dS)_{U,v}=0, (d^2S)_{U,v}<0. \quad (\text{II, 112})$$

§ 39. Изменение энтропии в разных процессах

Для необратимых процессов изменение энтропии связано с теплотой процесса неравенствами (II, 102), (II, 103) и (II, 105). Поэтому по данным для необратимых процессов энтропию нельзя вычислить. Но изменение энтропии в обратимом и необратимом процессах одинаково, так как энтропия является функцией состояния. Следовательно, чтобы вычислить изменение энтропии в данном реальном необратимом процессе, нужно этот процесс (мысленно) провести обратимо и вычислить изменение энтропии по уравнению для обратимого процесса.

Вычислим изменение энтропии для разных процессов:

1. Для изотермного процесса ($T=\text{const}$) с любым веществом. Проведем мысленно данный изотермный процесс обратимо и рассчитаем изменение энтропии по уравнению (II, 93). Например, для фазового перехода

$$\Delta S = \frac{L}{T}, \quad (\text{II, 113})$$

где L — теплота фазового перехода; T — абсолютная температура фазового перехода.

2. При нагревании любого вещества от температуры T_1 до T_2 при постоянном объеме ($v=\text{const}$). В этом случае теплота процесса приобретает свойства функции состояния и не зависит от пути процесса. Подставляя значение δQ_v из уравнения (II, 35) в (II, 92), получим

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T}. \quad (\text{II, 114})$$

Если приближенно принять $C_v = \text{const}$, получим

$$\Delta S = 2,3nC_v \lg \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{II, 115})$$

3. При нагревании любого вещества при постоянном давлении ($p=\text{const}$):

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}. \quad (\text{II, 116})$$

При $C_p = \text{const}$

$$\Delta S = 2,3nC_p \lg \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{II, 117})$$

4. Для различных процессов с идеальным газом в соответствии с (II, 84) и (II, 86) получим выражение

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} + 2,3nR \lg \frac{v_2}{v_1}. \quad (\text{II, 118})$$

Если $C_v = \text{const}$, вместо уравнения (II, 118) можно написать

$$\Delta S = 2,3nC_v \lg \frac{T_2}{T_1} + 2,3nR \lg \frac{v_2}{v_1}. \quad (\text{II, 119})$$

Учитывая, что для идеального газа $C_v = C_p - R$ и $\frac{T_1 v_1}{T_2 v_2} = \frac{p_1}{p_2}$, уравнение (II, 119) можно представить также в другом виде:

$$\Delta S = 2,3nC_p \lg \frac{T_2}{T_1} + 2,3nR \lg \frac{p_1}{p_2}. \quad (\text{II, 120})$$

В изотермном процессе, учитывая, что $T_2 = T_1 = \text{const}$ и $\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$, получим из (II, 119) и (II, 120)

$$\Delta S = 2,3nR \lg \frac{v_2}{v_1} = 2,3nR \lg \frac{p_1}{p_2}. \quad (\text{II, 121})$$

В изохорном процессе, учитывая, что $v_2 = v_1 = \text{const}$ и $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}$, получим из равенства (II, 119)

$$\Delta S = 2,3nC_v \lg \frac{T_2}{T_1} = 2,3nC_v \lg \frac{p_2}{p_1}. \quad (\text{II, 122})$$

В изобарном процессе, учитывая, что $p_2 = p_1 = \text{const}$ и $\frac{T_2}{T_1} = \frac{v_2}{v_1}$, получим из (II, 120)

$$\Delta S = 2,3nC_p \lg \frac{T_2}{T_1} = 2,3nC_p \lg \frac{v_2}{v_1}. \quad (\text{II, 123})$$

Определим изменение энтропии при взаимной диффузии двух идеальных газов. Представим себе два идеальных газа (1 и 2), находящихся в сосуде, разделенном перегородкой с отверстием. Пусть вначале в одной части сосуда объемом v_1 находится n_1 молей газа 1-го сорта, а в другой части сосуда объемом v_2 — n_2 молей газа 2-го сорта, причем давление p и температура T обоих газов одинаковы. Газы будут взаимно диффундировать через отверстие в перегородке и через некоторое время в обеих частях сосуда образуется равномерная смесь газов; при этом $n_1 + n_2$ молей газов займут весь объем $v_1 + v_2$ сосуда.

Диффузия — необратимый самопроизвольный процесс. Чтобы вычислить изменение энтропии при взаимной диффузии двух газов, нужно вычислить изменение энтропии каждого из газов при обратимом изотермном расширении от начального объема v_1 или v_2 до

конечного объема ($v_1 + v_2$). При этом из уравнения (II, 121) получим

$$\Delta S_1 = 2,3n_1R \lg \frac{v_1+v_2}{v_1}; \quad \Delta S_2 = 2,3n_2R \lg \frac{v_1+v_2}{v_2}, \quad (\text{II, 124})$$

отсюда

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2,3R \left(n_1 \lg \frac{v_1+v_2}{v_1} + n_2 \lg \frac{v_1+v_2}{v_2} \right). \quad (\text{II, 125})$$

Учитывая, что

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} = \frac{v_1}{v_1+v_2} \quad (\text{II, 126})$$

и

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{v_2}{v_1+v_2} \quad (\text{II, 127})$$

(N — мольная доля газа), получим после подстановки (II, 126) и (II, 127) в уравнение (II, 125) выражение для изменения энтропии при взаимной диффузии двух идеальных газов с образованием одного моля смеси газов:

$$\Delta S = -2,3R (N_1 \lg N_1 + N_2 \lg N_2). \quad (\text{II, 128})$$

Определим изменение энтропии при необратимой химической реакции, протекающей при постоянном давлении и температуре. Чтобы вычислить изменение энтропии, нужно мысленно провести эту реакцию обратимо. Учитывая уравнения (II, 3) и что

$$\delta A_{\text{обр}} = \delta A'_m + p dv,$$

имеем

$$\delta Q_{\text{обр}} = dU + \delta A'_m + p dv. \quad (\text{II, 129})$$

При $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$, учитывая уравнение (II, 19), получим

$$\delta Q_{\text{обр}} = dH + \delta A'_m. \quad (\text{II, 130})$$

Подставляя (II, 130) в (II, 93), выведем уравнение

$$\Delta S = \frac{\Delta H + A'_m}{T}, \quad (\text{II, 131})$$

где ΔH — тепловой эффект реакции; A'_m — максимальная полезная работа химической реакции.

Г. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. ЛЕТУЧЕСТЬ. АКТИВНОСТЬ

§ 40. Изобарный и изохорный потенциалы

Многие процессы химической технологии протекают при постоянном давлении и температуре, если они проводятся в открытых аппаратах; или при постоянном объеме и температуре, если они проводятся в закрытых аппаратах, например в автоклавах. В хи-

мической технологии о направлении процесса и равновесии в системе при постоянных давлении и температуре или при постоянных объеме и температуре судят по критериям — термодинамическим потенциалам.

Работа процесса в общем случае состоит из полезной работы и механической работы расширения:

$$\delta A = \delta A' + p dv. \quad (\text{II}, 132)$$

В обратимом процессе полезная работа имеет наибольшее значение:

$$\delta A_m = \delta A'_m + p dv, \quad (\text{II}, 133)$$

где A'_m — максимальная полезная работа; A_m — максимальная (общая) работа процесса.

Подставляя значение δA из уравнения (II, 132) в (II, 110), получим

$$-\delta A' \geq dU - T dS + p dv, \quad (\text{II}, 134)$$

или

$$-\delta A' - p dv \geq dU - T dS. \quad (\text{II}, 135)$$

Для обратимого процесса уравнение (II, 135) переписывается в следующем виде:

$$-\delta A'_m = dU - T dS + p dv. \quad (\text{II}, 136)$$

При постоянных давлении и температуре уравнение (II, 136) можно представить

$$-\delta A'_m = d(U - TS + p v); \quad (\text{II}, 137)$$

и при $v = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$-\delta A'_m = d(U - TS). \quad (\text{II}, 138)$$

Учитывая, что $H = U + p v$, тогда

$$G = U - TS + p v; \quad G = H - TS; \quad (\text{II}, 139)$$

$$F = U - TS; \quad G = F + p v, \quad (\text{II}, 140)$$

где G — изобарно-изотермный потенциал, сокращенно — изобарный потенциал; F — изохорно-изотермный потенциал, сокращенно — изохорный потенциал*. Эти термодинамические функции имеют важное значение в химической термодинамике. Поскольку величины U , H , S , p , v , T — функции состояния, то из соотношений (II, 139) и (II, 140) следует, что G и F также будут функциями состояния, т. е. изменение изобарного или изохорного потенциалов во время процесса не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы.

Подставляя (II, 139) и (II, 140) в (II, 138), получим

$$-dG_{p,T} = \delta A'_m; \quad -\Delta G_{p,T} = A'_m; \quad (\text{II}, 141)$$

$$-dF_{v,T} = \delta A'_m; \quad -\Delta F_{v,T} = A'_m. \quad (\text{II}, 142)$$

* В современной научной литературе функцию G называют также энергией Гиббса, а функцию F — энергией Гельмгольца.

При постоянных давлении и температуре уменьшение изобарного потенциала для обратимого процесса равно максимальной полезной работе. При постоянных объеме и температуре уменьшение изохорного потенциала при обратимом процессе также равно максимальной полезной работе.

Чтобы выяснить свойства термодинамических потенциалов как критериев направления процесса и равновесия в системе, продифференцируем уравнения (II, 139) и (II, 140) для G и F , считая все параметры состояния (p , v и T) переменными:

$$dG = (dU - TdS + pdv) - SdT + vdp; \quad (\text{II, 143})$$

$$dF = (dU - TdS) - SdT - pdv. \quad (\text{II, 144})$$

Преобразуя уравнения (II, 143) и (II, 144) с учетом неравенств (II, 134) и (II, 135), получим

$$dG \leq -\delta A' - SdT + vdp; \quad (\text{II, 145})$$

$$dF \leq \delta A' - SdT - pdv. \quad (\text{II, 146})$$

При постоянных давлении и температуре неравенство (II, 145) принимает вид

$$dG_{p,T} \leq -\delta A'; \quad (\text{II, 147})$$

а при постоянных объеме и температуре

$$dF_{v,T} \leq -\delta A'. \quad (\text{II, 148})$$

При протекании химической реакции (не в электрохимическом элементе) единственным видом работы является работа расширения, т. е. $\delta A' = 0$; тогда вместо неравенств (II, 145) и (II, 146) имеем

$$dG \leq -SdT + vdp; \quad (\text{II, 149})$$

$$dF \leq -SdT - pdv. \quad (\text{II, 150})$$

И вместо (II, 147) и (II, 148) получаем

$$dG_{p,T} \leq 0; \quad \Delta G_{p,T} \leq 0; \quad (\text{II, 151})$$

$$dF_{v,T} \leq 0; \quad \Delta F_{v,T} \leq 0. \quad (\text{II, 152})$$

Из неравенств (II, 151) и (II, 152) видно, что изобарный потенциал системы при постоянных p и T уменьшается при необратимых процессах и остается постоянным при обратимых процессах. Равновесное состояние системы соответствует минимуму изобарного потенциала; поэтому условием равновесия при постоянных p и T будет

$$dG_{p,T} = 0.$$

Изохорный потенциал системы при постоянных v и T уменьшается при необратимых процессах и остается постоянным при обратимых процессах; условие равновесия при постоянных v и T выражается равенством

$$dF_{v,T} = 0.$$

Таким образом, из неравенств (II, 151) и (II, 152) следует, что изобарный потенциал является критерием направления процесса и

равновесия в системе при изобарно-изотермных условиях и изохорный потенциал — критерием направления при изохорно-изотермных условиях.

На рис. 26 представлено изменение трех критериев направления процесса и состояния равновесия системы (S , G и F).

Таким образом, в двух практически важных случаях полезная работа химической реакции равна нулю: 1) когда реакция проводится полностью необратимым путем; 2) когда система, в которой

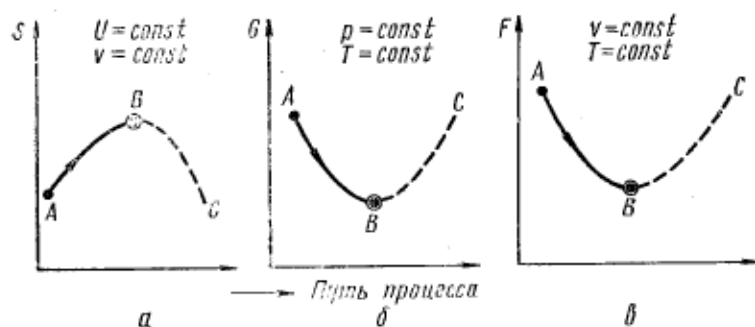


Рис. 26. Изменение энтропии (а), изобарного (б) и изохорного (в) потенциалов при протекании процесса:
 AB — необратимый самопроизвольный процесс; BC — необратимый несамопроизвольный процесс; B — состояние равновесия

протекает химическая реакция, находится в состоянии устойчивого равновесия.

В соответствии с уравнением (II, 140) для изменения изохорного потенциала ΔF при постоянных температуре и объеме можно написать

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad (\text{II, 153})$$

или, учитывая соотношения (II, 93) и (II, 142), имеем

$$\Delta U = -A'_m + Q_{\text{обр.}}$$

Таким образом, изменение внутренней энергии ΔU при постоянной температуре для обратимого процесса складывается из свободной энергии ΔF , которая может быть превращена в максимальную полезную работу, и связанной энергии $T \Delta S$, которая выделяется или поглощается в виде тепла.

§ 41. Характеристические функции. Уравнение Гиббса — Гельмгольца

Характеристической функцией называется термодинамическая функция, посредством которой или ее производных могут быть выражены в явном виде термодинамические свойства системы (p , v , T , S и др.).

Рассмотрим изобарный потенциал как функцию температуры и давления:

$$G = f(T, p).$$

а изохорный потенциал, как функцию температуры и объема:

$$F = f(T, V).$$

Выразим полный дифференциал функций G и F через частные производные:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp; \quad (II, 154)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV. \quad (II, 155)$$

Сопоставляя уравнения (II, 149) с (II, 154) и (II, 150) с (II, 155) для состояния равновесия системы, получаем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V; \quad (II, 156)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (II, 157)$$

Таким образом, частные производные изобарного потенциала по температуре и давлению и частные производные изохорного потенциала по температуре и объему равны параметрам S , V или p , т. е. изобарный и изохорный потенциалы являются характеристическими функциями. Равенства (II, 156) и (II, 157) позволяют вывести ряд важных уравнений химической термодинамики. Приращение изобарного или изохорного потенциала при протекании изотермного процесса выражается равенствами:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \quad (II, 158)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \quad (II, 159)$$

Тогда соответственно из (II, 156) и (II, 157) вытекает

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S; \quad (II, 160)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S. \quad (II, 161)$$

Подставляя выражения для ΔS из (II, 160) и (II, 161) в (II, 158) и (II, 159), получим

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p; \quad (II, 162)$$

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (II, 163)$$

Уравнения (II, 162) и (II, 163) называются уравнениями Гиббса—Гельмгольца. Для химической реакции ΔH и ΔU представляют собой ее тепловые эффекты.

§ 42. Химический потенциал

При протекании многих процессов число молей компонентов в системе во время процесса меняется. Так, например, при протекании гомогенной химической реакции число молей исходных веществ уменьшается, а число молей продуктов реакции увеличивается. При фазовых переходах компонент переходит из одной фазы в другую, и в одной фазе число молей этого компонента уменьшается, а в другой фазе увеличивается. Таким образом, число молей $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ компонентов в системе (или в фазе) может быть переменным.

При изменении числа молей веществ во время процесса изобарный потенциал представляет собой функцию не только температуры и давления, но и числа молей:

$$G = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i).$$

Полный дифференциал изобарного потенциала dG через частные производные записывается следующим образом:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_j} dn_2 \dots, \quad (\text{II, 164})$$

где n_i указывает постоянное число молей всех компонентов; n_j — постоянное число молей всех компонентов, кроме одного (изменение которого рассматривается). Обозначим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \mu_i \quad (\text{II, 165})$$

где μ_i — химический потенциал i -го компонента.

Химический потенциал — важная термодинамическая функция. Применение его к изучению равновесия в различных термодинамических системах введено Гиббсом. Из выражения (II, 165) следует, что химический потенциал i -го компонента — частная производная изобарного потенциала по массе i -го компонента при постоянных давлении и температуре и массах остальных компонентов.

Химический потенциал i -го компонента равен приращению изобарного потенциала при добавлении одного моля этого компонента к большому объему системы при постоянных температуре и давлении. Понятие «большой объем системы» означает, что состав системы практически не изменяется после добавления одного моля компонента. Химический потенциал чистого вещества равен изобарному потенциалу одного моля этого вещества:

$$\mu_i = G_i. \quad (\text{II, 166})$$

При постоянстве температуры и давления два первых слагаемых в уравнении (II, 164) обратятся в нуль, так как $dT=0$ и $dp=0$. При этом с учетом (II, 165) получим

$$dG_{p,T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \dots; \text{ или } dG_{p,T} = (\sum \mu_i dn_i)_{p,T}. \quad (\text{II, 167})$$

Учитывая (II, 151), из уравнения (II, 167) для равновесной системы получаем

$$(\sum \mu_i dn_i)_{p,T} = 0. \quad (\text{II, 168})$$

Уравнение (II, 168) является общим условием равновесия в системе с переменным числом молей при постоянных давлении и температуре.

Для критериев равновесия (F , U , H) в системе с переменным числом молей можно написать соотношения, аналогичные (II, 164) — (II, 168) при постоянстве соответствующих условий. При этом производная от функции (критерия равновесия) по числу молей компонента также называется химическим потенциалом этого компонента, например $dF_{p,T} = (\sum \mu_i dn_i)_{p,T}$. (II, 168a)

§ 43. Химический потенциал идеального и реального газов. Летучесть

Любые равновесные свойства газов можно выражать через химический потенциал. Если известна зависимость химического потенциала от давления и температуры, то можно через параметры состояния выразить равновесные свойства чистых газов и их смесей. Если процесс проводится при постоянной температуре, то из уравнения (II, 156) получим при $T = \text{const}$

$$dG = v dp. \quad (\text{II, 169})$$

В соответствии с уравнением (II, 166) из (II, 169) получаем

$$d\mu = v dp; \quad \mu = c + \int v dp, \quad (\text{II, 170})$$

где v — объем одного моля чистого вещества; c — постоянная интегрирования; она не зависит от давления, но зависит от температуры. Чтобы решить уравнение (II, 170), нужно знать зависимость между объемом и давлением вещества при постоянной температуре.

Получим выражение химического потенциала для идеального газа. Подставляя из (II, 7) значение v для одного моля идеального газа в (II, 170), получаем

$$d\mu = RT d \ln p; \quad (\text{II, 171})$$

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln p, \quad (\text{II, 172})$$

где μ° — стандартный химический потенциал идеального газа при давлении 1 атм.

При изменении давления от p_1 до p_2 при постоянной температуре из (II, 172) получаем

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (\text{II, 173})$$

В смеси идеальных газов зависимость химического потенциала i -го компонента μ_i от парциального давления p_i этого компонента в смеси выражается уравнениями:

$$d\mu_i = RT d \ln p_i; \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i; \quad (\text{II, 174})$$

$$\mu_{i,2} - \mu_{i,1} = \Delta\mu_i = RT \ln \frac{p_{i,2}}{p_{i,1}}. \quad (\text{II, 175})$$

Химический потенциал реального газа можно вычислить двумя способами. Первый способ состоит в том, что для решения уравнения (II, 170) объем газа выражают через давление, используя одно из уравнений реального газа. Наиболее удовлетворительные результаты дает уравнение Битти-Бриджмена (для одного моля):

$$pv^2 = RT \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] \left(1 - \frac{c}{vT^3} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{v} \right), \quad (\text{II, 176})$$

где a, b, c, A_0, B_0 — эмпирические постоянные, которые для каждого газа имеют разное значение. Уравнение (II, 176) хорошо согласуется с опытными данными.

В смеси реальных газов коэффициенты в уравнении (II, 176) зависят от состава, поэтому получаются еще более громоздкие и мало удобные для использования уравнения.

Другой способ вычисления химического потенциала реального газа предложил Льюис. При этом используются те же выражения, что и для вычисления химического потенциала чистого идеального газа, но вместо давления в них подставляют переменную — летучесть или фугитивность f (fugacity — летучесть):

$$d\mu = RT d \ln f; \quad \mu = \mu^* + RT \ln f; \quad (\text{II, 177})$$

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln \frac{f_2}{f_1}, \quad (\text{II, 178})$$

где μ^* — стандартный химический потенциал реального газа. Летучестью газа называется величина, которую нужно подставить в выражение для химического потенциала идеального газа, чтобы получить действительное значение химического потенциала реального газа. Отношение летучести к давлению реального газа называется коэффициентом летучести:

$$\gamma = \frac{f}{p}; \quad f = \gamma p. \quad (\text{II, 179})$$

Летучесть имеет такую же размерность, как и давление. Коэффициент летучести является безразмерной величиной.

Стандартным состоянием газа считают идеальный газ при давлении 1 атм:

$$f = p = 1 \text{ атм и } \gamma^* = \frac{f^*}{p} = 1. \quad (\text{II, 180})$$

В смеси реальных газов вместо парциального давления вводится понятие парциальной летучести f_i i -го компонента смеси. При этом вместо (II, 174) и (II, 175) получаем

$$d\mu_i = RT d \ln f_i; \quad \mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i; \quad (\text{II, 181})$$

$$\mu_{i,2} - \mu_{i,1} = \Delta\mu_i = RT \ln \frac{f_{i,2}}{f_{i,1}}, \quad (\text{II, 182})$$

где μ_i^* — стандартный химический потенциал i -го компонента при парциальной летучести его в газовой смеси, равной единице; $f = 1 \text{ атм}$.

В соответствии с (II, 179) и (II, 180) для i -го компонента в реальной газовой смеси можно написать

$$f_i = \gamma_i p_i; \quad (\text{II, 183})$$

при $f_i = p_i = 1$; $\gamma_i = \frac{f_i}{p_i} = 1$,

где γ_i — коэффициент летучести i -го компонента в реальной газовой смеси.

ff

§ 44. Вычисление летучести и коэффициента летучести реальных газов

Существует ряд простых способов вычисления летучестей и коэффициентов летучестей реальных газов (и компонента в смеси реальных газов) по опытным данным зависимости объема газа от давления и температуры.

Рассмотрим вычисление летучести и коэффициента летучести реальных газов.

Вычисление летучести чистого реального газа при помощи расчетной величины α :

$$\alpha = \frac{RT}{p} - v. \quad (\text{II, 184})$$

Величина α показывает отклонение объема реального газа от объема идеального газа при данных давлении и температуре. Из уравнения (II, 170) получаем для чистого реального газа при постоянной температуре:

$$\frac{d\mu}{dp} = v. \quad (\text{II, 185})$$

Подставляя в (II, 185) значения $d\mu$ и v соответственно из равенств (II, 177) и (II, 184), получим

$$RT \frac{d \ln f}{dp} = \frac{RT}{p} - \alpha. \quad (\text{II, 186})$$

Принтегрируем (II, 186), считая p_1 достаточно малым давлением, и $f_1 = p_1$:

$$\lg f_2 = \lg p_2 - \frac{1}{2,3RT} \int_{p_1}^{p_2} \alpha dp. \quad (\text{II, 187})$$

Значение f_2 вычисляется по уравнению (II, 187) графически с использованием опытных данных α при разных давлениях.

При средних давлениях можно сделать два предположения. Во-первых, считать расчетную величину α приблизительно постоянной в рассматриваемом интервале давлений от p_1 до p_2 . При этом из (II, 187) находим

$$\ln \frac{f}{p} = -\frac{\alpha p}{RT}; \quad \frac{f}{p} = e^{-\frac{\alpha p}{RT}}. \quad (\text{II, 188})$$

Во-вторых, считать, что экспонент в уравнении (II, 188) можно разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами:

$$\frac{f}{p} = 1 - \frac{\alpha p}{RT}. \quad (\text{II, 189})$$

Подставляя значение α из (II, 184) в (II, 189), получаем

$$\gamma = \frac{f}{p} = \frac{pv}{RT}; \quad f = \frac{p^2 v}{RT}; \quad p = \sqrt{p'_{\text{ид}} f}, \quad (\text{II, 190})$$

где $p'_{\text{ид}} = \frac{RT}{v}$. Из уравнения (II, 190) следует, что при справедливости двух сделанных предположений давление реального газа можно приближенно рассматривать как среднюю геометрическую величину между летучестью и давлением идеального газа.

Коэффициент летучести реального газа можно приближенно вычислить на основе принципа соответственных состояний. Принцип соответственных состояний для реальных газов заключается в том, что при одинаковых приведенных параметрах все газы обладают приблизительно одинаковыми свойствами. Приведенным параметром называется отношение этого параметра к его критическому значению:

$$\pi = \frac{p}{p_k}; \quad \tau = \frac{T}{T_k}, \quad (\text{II, 191})$$

где π — приведенное давление; τ — приведенная температура; p_k — критическое давление; T_k — критическая температура.

В соответствии с этим принципом при одинаковых приведенных параметрах газы обладают приблизительно одинаковыми коэффициентами летучести.

Коэффициент летучести γ по этому способу определяют при помощи графика в координатах $\lg \gamma - \lg \pi$ при разных (постоянных)

для каждой кривой) значениях приведенной температуры τ . Этот способ также является приближенным.

§ 45. Активность и коэффициент активности

В неидеальных растворах (жидких и твердых) отклонение от законов идеальных растворов учитывается при помощи расчетной величины — активности (Льюис).

Зависимость химического потенциала μ_i i -го компонента в идеальном растворе от мольной доли N_i этого компонента в растворе выражается уравнениями:

$$d\mu_i = RT d \ln N_i; \quad (\text{II, 192})$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i; \quad (\text{II, 193})$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln \frac{N_{i,2}}{N_{i,1}}, \quad (\text{II, 194})$$

где μ_i^0 — химический потенциал чистого i -го компонента ($N_i=1$); μ_i^0 зависит от температуры, давления и природы вещества; $\mu_{i,1}$ и $\mu_{i,2}$ — значения μ_i в 1-ом и 2-ом состояниях.

Для вычисления химического потенциала i -го компонента в неидеальном растворе в (II, 192) — (II, 194) вместо концентрации (мольной доли) подставляется активность a_i i -го компонента:

$$d\mu_i = RT d \ln a_i; \quad (\text{II, 195})$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i; \quad (\text{II, 196})$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln a_{i,1}/a_{i,2}, \quad (\text{II, 197})$$

где μ_i^* — стандартный химический потенциал. В стандартном состоянии активность принимают равной единице, $a_i^* = 1$.

Активностью i -го компонента раствора называется величина, которую нужно подставить в выражение для химического потенциала компонента в идеальном растворе, чтобы получить действительное значение химического потенциала i -го компонента в неидеальном растворе.

Коэффициентом активности называется отношение активности компонента в растворе к его концентрации. Следовательно,

$$a_N = \gamma_N \cdot N; \quad a_m = \gamma_m \cdot m; \quad a_c = \gamma_c \cdot c, \quad (\text{II, 198})$$

где N , m , c — концентрация растворенного вещества, выраженная в мольной доли, моляльности или молярности соответственно; a_N , a_m , a_c — активности; γ_N , γ_m , γ_c — коэффициенты активности.

Для вычисления активности и коэффициента активности нужно выбрать стандартное состояние, при котором эти величины принимаются равными единице.

Для растворов двух взаимно неограниченно растворимых жидкостей в качестве стандартного состояния выбирают чистую жидкость, в которой активность a_N и коэффициент активности γ_N принимаются равными единице (первое стандартное состояние):

$$\begin{aligned} \text{при } N_1 \rightarrow 1, \quad a_{N_1} \rightarrow 1 \text{ и } \gamma_{N_1} \rightarrow 1; \\ \text{при } N_2 \rightarrow 1, \quad a_{N_2} \rightarrow 1 \text{ и } \gamma_{N_2} \rightarrow 1. \end{aligned} \quad (\text{II, 199})$$

Для растворов газов и твердых веществ (неэлектролитов и электролитов) для растворителя (1-й компонент) также выбирают первое стандартное состояние, т. е.

$$\text{при } N_1 \rightarrow 1, \quad a_{N_1} \rightarrow 1 \text{ и } \gamma_{N_1} \rightarrow 1. \quad (\text{II, 200})$$

Для растворенного вещества удобно выбрать другое (второе) стандартное состояние. В качестве второго стандартного состояния выбирают гипотетический раствор с концентрацией, равной единице, но со свойствами предельно разбавленного раствора. Для трех способов выражения концентрации получаем для стандартного состояния:

$$\begin{aligned} m=1; \lim_{m \rightarrow 0} \gamma_m &\rightarrow 1; a_m=1; \\ c=1; \lim_{c \rightarrow 0} \gamma_c &\rightarrow 1; a_c=1; \\ N=1; \lim_{N \rightarrow 0} \gamma_N &\rightarrow 1; a_N=1. \end{aligned} \quad (\text{II, 201})$$

Получим зависимость между активностями a_N , a_m и a_c или коэффициентами активности γ_N , γ_m и γ_c для данного компонента в бинарном растворе при разном способе выражения концентрации раствора. Между мольной долей N , моляльностью m и молярностью c существует зависимость

$$N = m \frac{0,001 M_1}{1 + 0,001 m M_1} = c \frac{0,001 M_1}{\rho - 0,001 c (M_2 - M_1)}, \quad (\text{II, 202})$$

где M_1 и M_2 — молекулярные веса соответственно растворителя и растворенного вещества; ρ — плотность раствора.

Для предельно разбавленного раствора уравнение (II, 202) упрощается:

$$N_0 = m_0 \cdot 0,001 M_1 = c_0 \cdot 0,001 M_1 \rho_1^{-1}, \quad (\text{II, 203})$$

где ρ_1 — плотность растворителя.

Подставляя равенство (II, 203) в (II, 192) — (II, 194), получим для химического потенциала компонента в разбавленном растворе

$$\mu_0 = \mu_N^* + RT \ln N_0 = \mu_m^* + RT \ln m_0 = \mu_c^* + RT \ln c_0, \quad (\text{II, 204})$$

где

$$\mu_m^* = \mu_N^* + RT \ln 0,001 M_1; \quad (\text{II, 205})$$

$$\mu_c^* = \mu_N^* + RT \ln 0,001 M_1 \rho_1^{-1}. \quad (\text{II, 206})$$

При этом в соответствии с условием (II, 201) коэффициенты активности γ_N , γ_m и γ_c при втором стандартном состоянии раствора равны единице.

Для неидеального неразбавленного раствора вместо концентраций N_0 , m_0 , c_0 в (II, 204) нужно подставить активности a_N , a_m и a_c :

$$\mu = \mu_N^* + RT \ln a_N = \mu_m^* + RT \ln a_m = \mu_c^* + RT \ln a_c, \quad (\text{II, 207})$$

где μ_N^* , μ_m^* , μ_c^* — стандартные химические потенциалы во втором стандартном состоянии раствора. При разном выражении концентрации (N , m или c) это стандартное состояние раствора различно.

Из уравнений (II, 207), (II, 205) и (II, 206) получаем соотношения между активностями при разном выражении концентрации:

$$a_m = \frac{1000}{M_1} a_N; \quad (\text{II, 208})$$

$$a_c = \frac{1000 \rho_1}{M_1} a_N. \quad (\text{II, 209})$$

Из (II, 208) и (II, 209) следует, что при разном выражении концентрации активности пропорциональны друг другу. Кроме того, из соотношений (II, 208) и (II, 209) видно, что активности a_m и a_c в отличие от a_N , являются размерными величинами и выражаются соответственно *моль/1000 г* (растворителя) и *моль/л*.

Из соотношений (II, 207) и (II, 204) с учетом (II, 198) получаем выражения:

$$\mu - \mu_0 = RT \ln \frac{\gamma_N N}{N_0} = RT \ln \frac{\gamma_m m}{m_0} = RT \ln \frac{\gamma_c c}{c_0}, \quad (\text{II, 210})$$

откуда

$$\frac{\gamma_N N}{N_0} = \frac{\gamma_m m}{m_0} = \frac{\gamma_c c}{c_0}. \quad (\text{II, 211})$$

Из уравнений (II, 211), (II, 202) и (II, 203) получаем соотношение между коэффициентами активности при разном выражении концентрации:

$$\gamma_N = \gamma_m (1 + 0,001 m M_1) = \gamma_c [\rho - 0,001 c (M_2 - M_1)] \rho_1^{-1}. \quad (\text{II, 212})$$

В идеальном растворе $\gamma_N = 1$, но γ_m и γ_c не равны единице. В не очень концентрированных растворах ($c < 1$ моль/л) коэффициенты активности γ_N , γ_m и γ_c можно считать практически одинаковыми.

Если концентрация выражена в мольных долях, то используется термин «рациональный коэффициент активности». Если концентрация выражена в моляльности или молярности, то употребляется термин «практический коэффициент активности».

А. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

§ 46. Уравнение изотермы химической реакции и константа равновесия

При протекании химической реакции через некоторое время устанавливается равновесное состояние (химическое равновесие), когда скорости прямой и обратной реакций одинаковы. Химическая термодинамика позволяет предсказать концентрации реагентов в равновесной реакционной смеси и влияние на них изменения внешних условий и предвидеть максимальный выход полезного продукта, что имеет большое практическое значение.

Для вывода соотношения между концентрациями реагентов в равновесной смеси воспользуемся общим условием равновесия через химические потенциалы (II, 168). Получим выражение для изменения изобарного потенциала при протекании в системе химической реакции



при постоянном давлении и температуре. В ходе реакции число молей исходных веществ А и В уменьшается, а число продуктов реакции L и E увеличивается. Общее выражение (II, 167) для изменения изобарного потенциала химической реакции (III, 1), протекающей в изобарно-изотермных условиях, примет вид*

$$dG_{p,T} = (\sum \mu_i dn_i)_{p,T} = \mu_L dn_L + \mu_E dn_E - \mu_A dn_A - \mu_B dn_B. \quad (\text{III, 2})$$

Вещества L, E, A, B реагируют пропорционально стехиометрическим коэффициентам l, e, a, b . Величины dn_L, dn_E, dn_A и dn_B можно заменить на $ld\chi, ed\chi, ad\chi, bd\chi$, где χ — химическая переменная. Подставив эти значения в уравнение (III, 2) и разделив обе части этого выражения на $d\chi$, получим**

$$\Delta G_{p,T} = \left(\frac{dG}{d\chi} \right)_{p,T} = l\mu_L + e\mu_E - a\mu_A - b\mu_B = \sum \nu_i \mu_i, \quad (\text{III, 3})$$

* Изменение числа молей dn_A и dn_B пишем с отрицательным знаком, так как исходные вещества расходуются.

** В выражении суммы $\sum \nu_i \mu_i$ стехиометрические коэффициенты исходных веществ записываем с отрицательным знаком.

где

$$v_i = l, e, a, b; \mu_i = \mu_L, \mu_E, \mu_A, \mu_B$$

$\Delta G_{p,T}$ — изобарный потенциал химической реакции, или изменение изобарного потенциала, когда вещества прореагировали соответственно их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, и $\chi = 1$.

Предположим вначале, что реакция протекает в смеси идеальных газов L, E, A, B с начальными неравновесными парциальными давлениями $p_L^e, p_E^e, p_A^e, p_B^e$. В соответствии с уравнением (II, 174) можно написать для химического потенциала каждого реагента выражение

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln p_i^e. \quad (\text{III, 4})$$

Подставляя (III, 4) в уравнение (III, 3), получим

$$\Delta G_{p,T} = RT \ln \Pi_{p^e} - RT \ln K_p, \quad (\text{III, 5})$$

где

$$\Pi_{p^e} = \frac{p_L^e \cdot p_E^e}{p_A^e \cdot p_B^e} = \Pi(p_i^e v_i); \quad (\text{III, 6})$$

$$\ln K_p = -\frac{1}{RT} (a\mu_A^* + b\mu_B^* - d\mu_L^* - e\mu_E^*) = -\frac{1}{RT} \sum v_i \mu_i^*. \quad (\text{III, 7})$$

Уравнение (III, 5) называется уравнением изотермы химической реакции.

Изобарный потенциал химической реакции $\Delta G_{p,T}$ в уравнении рассматривается в условиях постоянства состава газовой смеси. Это означает, что после того как прореагировало v_i молей реагентов, равное стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, начальные парциальные давления p_i^e остаются практически неизменными; масса газов в смеси должна быть достаточно велика.

Если химическая реакция достигла состояния равновесия, то в соответствии с уравнением (II, 151) изобарный потенциал реакции равен нулю ($\Delta G_{p,T} = 0$) и из (III, 3) и (III, 5) при $p_i^e = p_i$ определяем

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (\text{III, 8})$$

и

$$K_p = \frac{p_L^e \cdot p_E^e}{p_A^e \cdot p_B^e} = \Pi(p_i^e v_i), \quad (\text{III, 9})$$

где $p_i \equiv p_L, p_E, p_A, p_B$ — равновесные парциальные давления реагентов; K_p — константа равновесия химической реакции. Константа равновесия K_p не зависит от общего давления и парциального давления газов, а зависит от температуры [см. уравнение (III, 7)]. Связь между равновесными концентрациями или парциальными давлениями веществ, участвующих в химической реакции, выражается законом действия масс. Этот закон был открыт Гульдбергом, Вааге (1807).

Выведем уравнение изотермы для химической реакции, протекающей в идеальном растворе. Подставляя уравнение (II, 193) в (III, 3), получим

$$\Delta G_{p,T} = RT \ln \Pi_{N'} - RT \ln K_N, \quad (\text{III, 10})$$

где

$$\Pi_{N'} = \Pi (N_i^{N_i}), \quad (\text{III, 11})$$

$$K_N = \frac{N_L^L N_E^E}{N_A^a N_B^b} = \Pi (N_i^{N_i}); \quad (\text{III, 12})$$

N_i' — начальные молярные доли реагентов; N_i — равновесные молярные доли реагентов.

Если концентрация реагентов в идеальном растворе выражена через молярность c_i' , то уравнение изотермы реакции принимает вид

$$\Delta G_{p,T} = RT \ln \Pi_{c'} - RT \ln K_c, \quad (\text{III, 13})$$

или через изохорный потенциал (II, 168a)

$$\Delta F_{v,T} = RT \ln \Pi_{c'} - RT \ln K, \quad (\text{III, 13a})$$

где

$$\Pi_{c'} = \Pi (c_i^{c_i}); \quad (\text{III, 14})$$

$$K_c = \frac{c_L^L c_E^E}{c_A^a c_B^b} = \Pi (c_i^{c_i}). \quad (\text{III, 15})$$

Если реакция протекает в смеси реальных газов, то уравнение изотермы химической реакции с учетом (II, 181) и (II, 182) имеет вид

$$\Delta G_{p,T} = RT \ln \Pi_{f'} - RT \ln K_f, \quad (\text{III, 16})$$

где

$$\Pi_{f'} = \Pi (f_i^{f_i}); \quad (\text{III, 17})$$

$$K_f = \frac{f_L^L f_E^E}{f_A^a f_B^b} = \Pi (f_i^{f_i}), \quad (\text{III, 18})$$

f_i' — начальные неравновесные летучести реагентов; f_i — равновесные летучести реагентов.

Для неидеального раствора, учитывая уравнение (II, 196) для изотермы химической реакции, получим

$$\Delta G_{p,T} = RT \ln \Pi_{a'} - RT \ln K_a, \quad (\text{III, 19})$$

или через изохорный потенциал

$$\Delta F_{v,T} = RT \ln \Pi_{a'} - RT \ln K_a, \quad (\text{III, 19a})$$

где

$$\Pi_{a'} = \Pi (a_i^{a_i}); \quad (\text{III, 20})$$

$$K_a = \frac{a_L^L a_E^E}{a_A^a a_B^b} = \Pi (a_i^{a_i}); \quad (\text{III, 21})$$

a_i' — начальные неравновесные активности реагентов в растворе;
 a_i — равновесные активности реагентов в растворе.

Константы равновесия K_f и K_a зависят только от температуры и называются термодинамическими константами равновесия.

§ 47. Уравнение изотермы и направление химической реакции. Стандартный изобарный потенциал реакции

Из уравнения изотермы химической реакции (III, 5) видно, что величина и знак изобарного потенциала реакции зависят от относительных величин $\Pi_{p'}$ и K_p (при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$)

$$\text{при } \Pi_{p'} < K_p \quad \Delta G < 0; \quad (\text{III, 22})$$

$$\text{при } \Pi_{p'} = K_p \quad \Delta G = 0; \quad (\text{III, 23})$$

$$\text{при } \Pi_{p'} > K_p \quad \Delta G > 0. \quad (\text{III, 24})$$

Для (III, 22) процесс необратимый самопроизвольный и реакция пойдет слева направо. Для (III, 23) реакция достигла равновесного состояния. Для (III, 24) процесс необратимый несамопроизвольный, т. е. реакция будет протекать в обратном направлении. Три рассмотренные реакции в смеси идеальных газов можно представить

$$\Pi_{p'} \leq K_p.$$

Для реакции в идеальном растворе из выражений (III, 10) и (III, 13) получаем

$$\Pi_{N'} \leq K_N; \quad \Pi_{c'} \leq K_c,$$

в смеси реальных газов из (III, 16):

$$\Pi_{f'} \leq K_f,$$

и в неидеальном растворе из (III, 19):

$$\Pi_{a'} \leq K_a.$$

Таким образом, при помощи уравнения изотермы химической реакции можно расчетным путем предсказать направление реакции, если известна константа равновесия реакции и начальное содержание реагентов в системе.

Пусть при протекании реакции в смеси идеальных газов начальные парциальные давления всех реагентов равны 1 атм, т. е. для реакции в общем виде (III, 1):

$$p'_A = p'_B = p'_L = p'_E = 1 \text{ атм.}$$

При этом из (III, 6) получим

$$\Pi_{p'} = 1 \text{ и } \ln \Pi_{p'} = 0$$

и уравнение (III, 5) принимает вид

$$\Delta G^0 = -2,3RT \ln K_p, \quad (\text{III, 25})$$

где ΔG^0 — стандартный изобарный потенциал реакции.

Стандартным изобарным потенциалом химической реакции в идеальной газовой смеси называется изобарный потенциал реакции при начальных парциальных давлениях реагентов, равных 1 атм.

Полагая летучести всех реагентов в смеси реальных газов равными 1 атм из (III, 16) получаем

$$\ln P_f = 0 \text{ и } \Delta G^0 = -2,3RT \lg K_f, \quad (\text{III, 26})$$

где ΔG^0 — стандартный изобарный потенциал реакции в смеси реальных газов.

Для реакции в идеальном растворе из (III, 13) и (III, 19) находим

$$\text{при } c_i = 1 \quad \ln P_{c'} = 0 \text{ и } \Delta G^0 = -2,3RT \lg K_c \quad (\text{III, 27})$$

и в неидеальном растворе из (III, 19)

$$\text{при } a'_i = 1 \quad \ln P_{a'} = 0 \text{ и } \Delta G^0 = -2,3RT \lg K_a. \quad (\text{III, 28})$$

Отсюда следует, что стандартным изобарным потенциалом химической реакции в идеальном и неидеальном растворах называется изобарный потенциал реакции соответственно при начальных концентрациях и активностях реагентов, равных единице.

§ 48. Константа равновесия и стандартный изобарный потенциал реакции

Для вычисления стандартного изобарного потенциала реакции по стандартным изобарным потенциалам образования* можно пользоваться правилом, аналогичным правилу для вычисления тепловых эффектов реакции по теплотам образования. Например, стандартный изобарный потенциал реакции (III, 1) вычисляется по уравнению

$$\Delta G_{298}^0 = l\Delta G_L^0 + e\Delta G_E^0 - a\Delta G_A^0 - b\Delta G_B^0, \quad (\text{III, 29})$$

где ΔG_L^0 , ΔG_E^0 , ΔG_A^0 , ΔG_B^0 — стандартные изобарные потенциалы образования соединений L, E, A, B из простых веществ.

Для реакции в смеси идеальных газов константу равновесия вычисляют из (III, 25):

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^0}{2,3RT}; \quad (\text{III, 30})$$

для реакции в смеси реальных газов — из (III, 26):

$$\lg K_f = -\frac{\Delta G^0}{2,3RT} \quad (\text{III, 31})$$

и для реакции в идеальных и неидеальных растворах — из (III, 27) и (III, 28):

$$\lg K_c = -\frac{\Delta G^0}{2,3RT}; \quad (\text{III, 31a})$$

$$\lg K_a = -\frac{\Delta G^0}{2,3RT}. \quad (\text{III, 31б})$$

* Стандартные потенциалы образования различных химических соединений при 25° С приводятся в справочниках.

Значения стандартного изобарного потенциала реакции и константы равновесия зависят от того, в каком направлении и для каких количеств написано уравнение реакции. Например, для трех уравнений реакции в смеси реальных газов



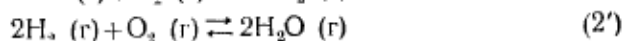
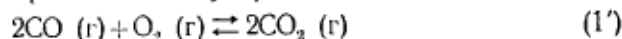
между значениями стандартного изобарного потенциала имеется следующее соотношение:

$$\Delta G_{(1)}^0 = -\Delta G_{(2)}^0 = 2\Delta G_{(3)}^0$$

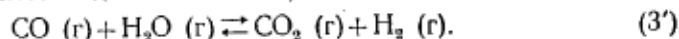
и между константами равновесия K_f :

$$K_{f,(1)} = (K_{f,(2)})^{-1} = (K_{f,(3)})^2.$$

Стандартный изобарный потенциал и константу равновесия реакции можно вычислить косвенным путем, зная стандартные изобарные потенциалы или константы равновесия других реакций. Например, по известным значениям стандартного изобарного потенциала или константы равновесия двух реакций



можно вычислить значения этих величин для третьей реакции (все три реакции в смеси идеальных газов):



Разность уравнений реакций (1') и (2') дает реакцию (3'). Отсюда

$$\Delta G_{(1')}^0 - \Delta G_{(2')}^0 = 2\Delta G_{(3')}^0.$$

Выражая ΔG_i^0 для реакций (1') — (3') через соответствующие константы равновесия $K_{p,i}$ из уравнения (III, 25), получим

$$\lg K_{p,1} - \lg K_{p,2} = 2 \lg K_{p,3} \quad (\text{III}, 32)$$

или

$$K_{p,3} = (K_{p,1}/K_{p,2})^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{III}, 32a)$$

Б. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И СОСТАВ СИСТЕМЫ

§ 49. Константа равновесия и разные способы выражения состава реакционной смеси

На основе уравнения Менделеева — Клапейрона и закона Дальтона для идеальной газовой смеси можно вывести соотношение меж-

ду парциальным давлением p_i , молярной концентрацией c_i и мольной долей N_i i -го компонента:

$$p_i = c_i RT = N_i p = \frac{n_i}{\sum n_i} p, \quad (\text{III, 33})$$

где $\sum n_i$ — общее число молей всех компонентов в идеальной газовой смеси; p — общее давление.

Подставляя значения p_i через c_i или N_i в выражение (III, 9) для K_p , получаем соотношение между K_p , K_c и K_N :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v} = K_N p^{\Delta v}, \quad (\text{III, 34})$$

где $\Delta v = l + e - a - b$ — изменение числа молей реагирующих газов в течение реакции.

Константа равновесия K_N для реакции в газовой фазе, в отличие от констант равновесия K_p и K_c , зависит от общего давления p .

Если реакция в газовой фазе протекает без изменения числа молей, то из (III, 34) следует, что при $\Delta v = 0$

$$K_p = K_c = K_N. \quad (\text{III, 35})$$

Для определения константы равновесия по (III, 35) можно вместо концентраций использовать число молей n_i реагирующих веществ, объемные (мольные) проценты и т. п.

При выражении равновесия химической реакции в идеальном растворе пользуются константами равновесия K_N , K_m и K_c , выраженными соответственно через мольные доли реагентов N_i , моляльность m_i и молярность c_i . Для химической реакции (III, 1) в общем виде эти константы равновесия можно представить так:

$$K_N = \frac{N_L^l N_E^e}{N_A^a N_B^b}; \quad K_m = \frac{m_L^l m_E^e}{m_A^a m_B^b}; \quad K_c = \frac{c_L^l c_E^e}{c_A^a c_B^b}. \quad (\text{III, 36})$$

При этом

$$N_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{c_i}{\sum c_i}, \quad (\text{III, 37})$$

где

$$\sum m_i = m_A + m_B + m_L + m_E + \frac{1000}{M_0}; \quad (\text{III, 38})$$

$$\sum c_i = c_A + c_B + c_L + c_E + \frac{1}{M_0} (1000\rho - \sum c_i M_i); \quad (\text{III, 39})$$

M_i — молекулярные веса реагентов; M_0 — молекулярный вес растворителя; ρ — плотность раствора.

Отсюда для констант равновесия K_N , K_m и K_c в идеальном растворе получаем соотношение

$$K_N = \frac{K_m}{(\sum m_i)^{\Delta v}} = \frac{K_c}{(\sum c_i)^{\Delta v}}. \quad (\text{III, 40})$$

Рассмотрим далее зависимость между константами равновесия K_f в смеси реальных газов или K_a в неидеальных растворах и константами равновесия K_p и K_N .

Подставляя (II, 183) в (III, 18), получим

$$K_f = K_v K_p, \quad (\text{III, 41})$$

и, подставляя (II, 198) в (III, 21),

$$K_a = K_v K_N, \quad (\text{III, 42})$$

где

$$K_v = \frac{v_L^i v_E^e}{v_A^a v_B^b} = \Pi (v_i^{v_i}). \quad (\text{III, 43})$$

В смеси реальных газов величина K_p в (III, 41), в отличие от идеальной газовой смеси, зависит от общего давления газа, так как $K_p = K_f/K_v$, причем K_v зависит от общего давления газа.

Значение K_N зависит от общей концентрации веществ в неидеальном растворе. Это объясняется тем, что согласно (III, 42)

$$K_N = \frac{K_a}{K_v},$$

причем коэффициенты активности v_i реагентов и K_v зависят от общей концентрации веществ в растворе.

§ 50. Влияние давления на равновесие химической реакции. Принцип смещения равновесия Ле-Шателье — Брауна

Рассмотрим влияние давления на равновесие химической реакции. Из соотношения (III, 11) для реакции (III, 1) в идеальной газовой смеси можно написать

$$K_N = \frac{N_L^i N_E^e}{N_A^a N_B^b} = \frac{n_L^i n_E^e}{n_A^a n_B^b} \frac{1}{(\sum n_i)^{\Delta v}} = \frac{K_p}{p^{\Delta v}}, \quad (\text{III, 44})$$

где

$$\sum n_i = n_L + n_E + n_A + n_B. \quad (\text{III, 45})$$

Из выражения (III, 44) видно, что константа равновесия K_N , в отличие от K_p , зависит от общего давления p .

Если реакция идет с увеличением числа молей ($\Delta v > 0$), то при повышении давления K_N уменьшится. Это означает сдвиг равновесия справа налево. Наоборот, если $\Delta v < 0$, т. е. реакция идет с уменьшением числа молей, при увеличении давления сдвиг равновесия произойдет слева направо. И если $\Delta v = 0$, то изменение давления не повлияет на положение равновесия. Если в смеси идеальных газов присутствует посторонний газ, не участвующий в реакции, и меняется число молей n , то, как видно из соотношения (III, 44),

величина $(\sum n_i)^{\Delta v}$ меняется. С ростом числа молей n величина $\sum n_i$ увеличивается. При $\Delta v > 0$ значение $(\sum n_i)^{\Delta v}$ также увеличивается. Увеличение знаменателя в выражении для K_N (III, 44) приведет к увеличению числителя $n_L^l n_E^e$ и уменьшению знаменателя $n_A^a n_B^b$, т. е. к сдвигу равновесия химической реакции слева направо. При $\Delta v < 0$ сдвиг равновесия произойдет справа налево и при $\Delta v = 0$ увеличение числа молей примеси не повлияет на равновесие.

Влияние примеси на смещение равновесия химической реакции объясняется тем, что ее добавление (при постоянном общем давлении газовой смеси) увеличивает объем реакционной смеси, что аналогично уменьшению давления при отсутствии посторонней примеси.

Для реакции в реальной газовой смеси согласно (III, 41) вместо выражения (III, 44) получим

$$K_N = \frac{K_f}{K_v p^{\Delta v}}. \quad (\text{III, 46})$$

При изменении давления коэффициент K_v меняется.

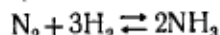
Влияние давления на равновесие в идеальном растворе незначительно, так как объем раствора почти не меняется от давления.

Если растворитель не участвует в химической реакции, то разбавление раствора (добавление растворителя) можно рассматривать как увеличение числа молей посторонней примеси в реакционной смеси в соответствии с (III, 44).

Уравнение (III, 44) является следствием первого и второго начала термодинамики. Из него можно количественно определить влияние давления или посторонней примеси на содержание реагентов в равновесной смеси (в идеальном и реальном газах или в идеальном и неидеальном растворах).

Для качественного определения направления сдвига равновесия в химической реакции пользуются правилом: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывают внешнее воздействие, то в системе происходит такое смещение равновесия, которое ослабляет это воздействие. Этот принцип называется принципом Ле-Шателье — Брауна, или принципом смещения.

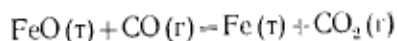
Например, рассмотрим реакцию в смеси газов



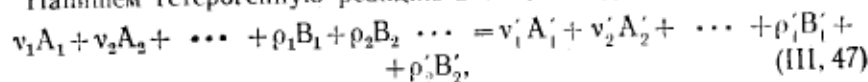
Если давление увеличится, то равновесие сместится слева направо, так как эта реакция протекает с уменьшением объема: из четырех молей смеси азота и водорода получается два моля аммиака. А уменьшение объема вызовет снижение давления, т. е. ослабление внешнего воздействия.

10 § 51. Гетерогенное химическое равновесие

Гетерогенными реакциями называются реакции, в которых реагенты находятся в разных фазах. Примером гетерогенной реакции может служить реакция



Напишем гетерогенную реакцию в общем виде



где A_1, A_2, A'_1, A'_2 — газообразные реагенты; B_1, B_2, B'_1, B'_2 — реагенты в конденсированных фазах (твердых и жидких). Учитывая (III, 8), для гетерогенной реакции получим

$$\sum v_i \mu_i + \sum \rho_k \mu_k = 0, \quad (\text{III}, 48)$$

где $\sum v_i \mu_i$ — реагенты в газообразной фазе; $\sum \rho_k \mu_k$ — реагенты в конденсированных фазах. Подставив (II, 177) и (II, 196) в уравнение (III, 48), получим

$$\sum v_i \mu_i^* + \sum \rho_k \mu_k^* + RT \sum v_i \ln f_i + RT \sum \rho_k \ln a_k = 0$$

или

$$\ln \Pi (f_i^{v_i} a_k^{\rho_k}) = \frac{1}{RT} (\sum v_i \mu_i^* + \sum \rho_k \mu_k^*) = \ln K_{f,a}.$$

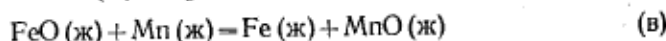
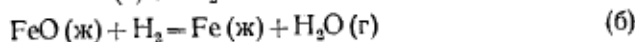
Отсюда

$$K_{f,a} = \Pi (f_i^{v_i} a_k^{\rho_k}) = \frac{f_1^{v'_1} f_2^{v'_2} \dots a_1^{\rho'_1} a_2^{\rho'_2} \dots}{f_1^{v_1} f_2^{v_2} \dots a_1^{\rho_1} a_2^{\rho_2} \dots}, \quad (\text{III}, 49)$$

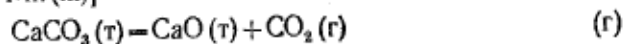
где $f_1, f_2, \dots, f'_1, f'_2$ — летучести реагентов в газообразной фазе; $a_1, a_2, \dots, a'_1, a'_2$ — активности реагентов в конденсированных фазах.

Уравнение (III, 49) является наиболее общим выражением для закона действия масс. Если конденсированные фазы (жидкие или твердые) представляют собой практически чистые реагенты, то их активности постоянны (при данной температуре) и равны единице. Если газы подчиняются законам идеальных газов, то парциальные летучести в (III, 49) могут быть заменены парциальными давлениями ($f_i \approx p_i$). Если конденсированные фазы — идеальные растворы (твердые или жидкие), то активности реагентов в (III, 49) можно заменить концентрациями (мольными долями и т. п.).

Выведем уравнения для константы равновесия следующих гетерогенных реакций, считая, что газообразная фаза является смесью идеальных газов:



[два идеальных раствора: расплав окислов $\text{FeO} - \text{MnO}(\text{ж})$ и расплав металлов $\text{Fe} - \text{Mn}(\text{ж})$]



Константу равновесия определяем из (III, 49). Для реакции (а), учитывая, что активность чистого углерода равна единице, получим

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}, \quad (\text{а}')$$

для реакции (б), учитывая, что FeO плохо растворима в железе, можно считать активность железа равной единице:

$$K_{pa} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \frac{1}{\gamma_{\text{FeO}} N_{\text{FeO}}}, \quad (\text{б}')$$

где γ_{FeO} , N_{FeO} — коэффициент активности и мольная доля окиси железа в жидком железе.

Для реакции (в), учитывая, что $N_{\text{Mn}} = 1 - N_{\text{Fe}}$ и $N_{\text{MnO}} = 1 - N_{\text{FeO}}$, получим

$$K_N = \frac{N_{\text{Fe}} (1 - N_{\text{FeO}})}{N_{\text{FeO}} (1 - N_{\text{Fe}})}. \quad (\text{в}')$$

Растворимостью окислов в жидких металлах и металлов в жидких окислах пренебрегаем.

Для реакции (г), учитывая, что активности чистых фаз $\text{CaCO}_3(\text{т})$ и $\text{CaO}(\text{т})$ при данной температуре равны единице, имеем

$$K_p = p_{\text{CO}_2}, \quad (\text{г}')$$

где p_{CO_2} — так называемое давление диссоциации, которое при данной температуре постоянно.

В. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

§ 52. Уравнения изобары и изохоры реакции. Принцип смещения равновесия

Химическая термодинамика позволяет определять константу равновесия при какой-либо температуре, если известна константа равновесия при другой температуре и тепловой эффект реакции.

Уравнение изотермы химической реакции в смеси идеальных газов имеет вид

$$\Delta G = RT \ln \Pi_p' - RT \ln K_p. \quad (\text{III, 50})$$

Согласно уравнению Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p, \quad (\text{III, 51})$$

где ΔH — тепловой эффект реакции.

Беря производную по температуре от (III, 50), получим

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = R \ln \Pi_p' - R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{III, 52})$$

При этом считаем, что $P_p = \text{const}$ и не зависит от температуры, так как начальные неравновесные парциальные давления заданы и общее давление по условию постоянно.

Подставляя (III, 50) и (III, 52) в (III, 51), получим (при $p = \text{const}$)

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (\text{III, 53})$$

Равенство (III, 53) называется уравнением изобары химической реакции.

Учитывая уравнения (III, 13а) и (II, 163), получим при $v = \text{const}$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (\text{III, 54})$$

Выражение (III, 54) называется уравнением изохоры химической реакции.

Уравнения изобары (III, 53) и изохоры (III, 54) дают в дифференциальной форме зависимость константы равновесия реакции в смеси идеальных газов от температуры.

Если реакция протекает в смеси реальных газов, то в уравнении изобары (III, 53) нужно заменить K_p на K_f (при $p = \text{const}$):

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (\text{III, 55})$$

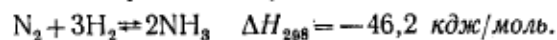
И если реакция протекает в идеальном растворе (или газе), то в уравнении изохоры (III, 54) нужно заменить K_c на K_a (при $v = \text{const}$):

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (\text{III, 56})$$

Уравнение изобары (III, 53), а также уравнения (III, 54) — (III, 56) позволяют предвидеть и оценивать (количественно и качественно) зависимость константы равновесия от температуры. Если $\Delta H > 0$, т. е. тепловой эффект реакции положителен (реакция эндотермическая), то температурный коэффициент константы равновесия также положителен: $d \ln K_p / dT > 0$. Это значит, что с ростом температуры константа равновесия эндотермической реакции всегда увеличивается и равновесие сдвигается вправо.

Если $\Delta H < 0$, то $d \ln K_p / dT < 0$ и равновесие сдвигается в сторону исходных веществ. Если $\Delta H = 0$, то константа равновесия реакции K_p не зависит от температуры.

Эти же выводы получаются из принципа смещения равновесия Ле-Шателье — Брауна: если к равновесной системе подводится теплота, то в системе произойдут такие изменения, чтобы ослабить это воздействие, т. е. произойдут процессы с поглощением теплоты. Например, для экзотермической реакции синтеза аммиака



При повышении температуры равновесие должно сдвинуться таким образом, чтобы ослабить влияние температуры. Таким процессом

будет процесс, протекающий с поглощением тепла, т. е. процесс распада аммиака на азот и водород. Следовательно, повышение температуры для данной реакции должно привести к смещению равновесия справа налево.

Чтобы определить изменение константы равновесия при изменении температуры на конечную величину, нужно уравнение изобары (III, 55) проинтегрировать:

$$d \ln K_f = \frac{\Delta H}{RT^2} dT. \quad (\text{III, 57})$$

Приближенное уравнение изобары получается, если в (III, 57) принять тепловой эффект постоянным и не зависящим от температуры:

$$\lg K_{f,2} = \lg K_{f,1} + \frac{\Delta H}{2,3R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}. \quad (\text{III, 58})$$

Константу равновесия можно вычислить графически из уравнения изобары (III, 57):

$$\lg K_f = \lg B - \frac{\Delta H}{2,3R} \frac{1}{T}, \quad (\text{III, 59})$$

где $\lg B$ — постоянная интегрирования.

Согласно уравнению (III, 59) зависимость K_f от температуры на графике в координатах $\lg K_f - \frac{1}{T}$ изображается прямой. Из тангенса угла наклона прямой на этом графике можно вычислить значение теплового эффекта реакции ΔH .

Уравнение (III, 59) приближенно и справедливо для достаточно узкого интервала температур.

§ 53. Постулат Планка. Абсолютная энтропия химических соединений

Химическая термодинамика позволяет рассчитывать константы равновесия реакций без проведения опытов. Для этого нужно знать абсолютные значения энтропий химических соединений, участвующих в реакции.

При термодинамических расчетах констант равновесия необходимо знать зависимость стандартного изменения изобарного потенциала от температуры. Энтальпию H и энтропию S можно представить как сумму:

$$H = H_0 + H_* \quad \text{и} \quad S = S_0 + S_*,$$

где H_0 — энтальпия при абсолютном нуле; S_0 — энтропия при абсолютном нуле; H_* и S_* — разность между энтальпией или энтропией при данной температуре и абсолютном нуле соответственно. Отсюда

$$G = (H_0 + H_*) - T(S_0 + S_*).$$

Учитывая, что H_0 и S_0 от температуры не зависят, имеем

$$dG = dH_* - T dS_* - (S_0 + S_*) dT. \quad (\text{III, 60})$$

Поэтому при термодинамических расчетах зависимости изобарного потенциала от температуры нужно знать значение энтропии при абсолютном нуле.

Энтропия индивидуального кристаллического вещества в виде идеального твердого тела при абсолютном нуле равна нулю (постулат Планка).

Идеальным твердым телом называется твердое вещество с идеальной кристаллической решеткой, в которой все узлы заняты атомами или молекулами. Для твердых растворов и стеклообразных веществ энтропия при абсолютном нуле не равна нулю.

В математической форме постулат Планка записывается следующим образом:

$$\text{При } T=0 \quad S_0=0; \lim_{T \rightarrow 0} |S| \rightarrow 0. \quad (\text{III}, 61)$$

Таким образом, с учетом постулата Планка абсолютная энтропия одного моля какого-либо газообразного вещества при температуре T будет равна сумме изменений энтропии при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое и при нагревании твердого, жидкого и газообразного веществ от абсолютного нуля до температуры T . В соответствии с формулами (II, 113), (II, 116) и (III, 61) можно написать:

$$S=0 + \int_0^{T_{\text{пер}}} \frac{C_{p,\tau} dT}{T} + \frac{L_{\text{пер}}}{T_{\text{пер}}} + \int_{T_{\text{пер}}}^{T_{\text{пл}}} \frac{C'_{p,\tau} dT}{T} + \frac{L_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{исп}}} C_{p,\text{ж}} dT + \\ + \frac{L_{\text{исп}}}{T_{\text{исп}}} + \int_{T_{\text{исп}}}^T \frac{C_{p,\text{г}} dT}{T}, \quad (\text{III}, 62)$$

где $L_{\text{пер}}$ — теплота полиморфного превращения; $L_{\text{пл}}$ — теплота плавления; $L_{\text{исп}}$ — теплота испарения вещества; $T_{\text{пер}}$ — температура полиморфного превращения; $T_{\text{пл}}$ — температура плавления; $T_{\text{исп}}$ — температура испарения вещества; $C_{p,\tau}$, $C'_{p,\tau}$ — молярная теплоемкость двух полиморфных модификаций; $C_{p,\text{ж}}$ — молярная теплоемкость жидкого состояния; $C_{p,\text{г}}$ — молярная теплоемкость газообразного состояния вещества.

Из постулата Планка вытекает ряд следствий.

1. Для абсолютной энтропии идеального твердого тела получаем

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}. \quad (\text{III}, 63)$$

2. Из (III, 63) следует, что при абсолютном нуле теплоемкость идеального твердого тела равна нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} |C_p| \rightarrow 0.$$

3. Никакие процессы не могут снизить температуру до абсолютного нуля — принцип недостижимости абсолютного нуля.

При определении абсолютной энтропии вычисляют изменение энтропии во время реакции. Например, для реакции (III, 1) будет

$$\Delta S = lS_L + eS_E - aS_A - bS_B, \quad (\text{III}, 64)$$

где А, В — исходные вещества; Е, L — продукты реакции; а, b, l, e — стехиометрические коэффициенты.

Если абсолютные энтропии веществ А, L, Е уже известны, то абсолютную энтропию вещества В можно вычислить из соотношения

$$S_B = \frac{1}{b} (lS_L + eS_E - aS_A - \Delta S). \quad (\text{III}, 65)$$

Изменение энтропии ΔS при протекании реакции находят из опыта.

Абсолютную энтропию химических соединений можно вычислить с помощью статистической термодинамики.

§ 54. Определение констант равновесия химических реакций при любых температурах с использованием абсолютных энтропий

Вычисление констант равновесия реакций при любых температурах без проведения опытов по изучению равновесия является одним из наиболее важных практических приложений термодинамики. Эти расчеты проводятся с использованием абсолютных энтропий.

В основе расчета констант равновесия реакций при любых температурах лежит уравнение для стандартного изобарного потенциала:

$$\Delta G_T^\circ = -2,3RT \lg K_{f, T}. \quad (\text{III}, 66)$$

Для стандартного изобарного потенциала реакции ΔG_T° из уравнения (II, 158) получаем (при $T = \text{const}$)

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ, \quad (\text{III}, 67)$$

где ΔH_T° — стандартный тепловой эффект реакции; ΔS_T° — стандартная энтропия реакции.

Подставляя выражение для ΔG_T° из уравнения (III, 66) в (III, 67), находим

$$\lg K_{f, T} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta S_T^\circ}{2,3R}. \quad (\text{III}, 68)$$

Тепловой эффект реакции ΔH_T° при заданной температуре определяют по уравнению Кирхгофа (II, 69):

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (\text{III, 69})$$

где ΔH_{298}° определяют по теплотам образования.

Изменение энтропии реакции ΔS_T° при заданной температуре определяют из (II, 90):

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (\text{III, 70})$$

где ΔS_{298}° определяют по абсолютным энтропиям реагентов [см. (III, 64)].

Подставляя значения ΔH_T° и ΔS_T° из равенств (III, 69) и (III, 70) в уравнение (III, 68), получим

$$\lg K_{T,T} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{2,3R} + \frac{I}{2,3R}, \quad (\text{III, 71})$$

где

$$I = -\frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_p dT + \int \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (\text{III, 72})$$

Подставляя зависимость ΔC_p от температуры из уравнения (II, 73) в (III, 72), имеем

$$I = \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}, \quad (\text{III, 73})$$

где M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} — функции температуры*.

Определение констант равновесия химических реакций по уравнениям (III, 71) — (III, 73) называется методом Темкина — Шварцмана. В настоящее время этот метод широко используется для расчета констант равновесия реакций и дает достаточно точные результаты. Это объясняется тем, что теплоты образования $\Delta H_{f,298}^\circ$ и абсолютные энтропии S_{298}° , необходимые для расчета ΔH_{298}° и ΔS_{298}° по уравнению (III, 71), берутся из справочных таблиц. Значение I по (III, 73) определяется менее точно, так как коэффициенты a , b ,

* Выражения для M_0 и M_n ($n=1, 2, -2$) имеют вид:

$$M_0 = \frac{298}{T} - 1 + \ln \frac{T}{298}; \quad (\text{III, 74})$$

$$M_n = \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n} + \frac{T^n}{n(n+1)}. \quad (\text{III, 75})$$

c, c' в интерполяционных уравнениях для теплоемкости приводятся с невысокой точностью. Слагаемое $I/2,3R$ в (III, 71) имеет сравнительно небольшое значение, поэтому ошибка при определении I существенно не влияет на точность вычисления константы равновесия.

Если известны теплоемкости реагентов только при стандартной температуре, то для I получается менее точное выражение:

$$I = M_0 \Delta C_{p, 298} \quad (\text{III, 76})$$

Если теплоемкости реагентов неизвестны, то полагают $\Delta C_p = 0$; при этом

$$I = 0. \quad (\text{III, 77})$$

Расчеты констант равновесия реакций по (III, 71) с использованием значений I из (III, 76) и (III, 77) дают менее точные результаты.

А. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ
ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 55. Основные положения статистической термодинамики

Основные термодинамические параметры: температура и давление, при помощи которых описывается макроскопическое состояние исследуемых систем, обладают статистической природой, так как они выражают свойства веществ, обусловленные действием очень большого числа частиц.

Температура газа определяется средней кинетической энергией его молекул. При неизменных внешних условиях температура остается постоянной, что связано со стационарным распределением молекул по скоростям, хотя отдельные молекулы имеют самые различные скорости. Давление газа — суммарный эффект ударов очень большого числа молекул о стенку сосуда. Статистической природой обладают также объем и плотность газа. Важнейшие термодинамические функции: энтропия, изохорный и изобарный потенциал и другие — зависят от температуры, давления и объема. Значения этих функций представляют собой средние статистические величины, относящиеся к системам, состоящим из большого числа частиц.

Согласно второму началу термодинамики все самопроизвольные необратимые процессы в изолированных системах сопровождаются ростом энтропии. Это свойство энтропии хорошо объяснил создатель статистической физики Л. Больцман, показавший, что второе начало термодинамики представляет собой следствие естественного перехода всякой изолированной системы от состояний маловероятных к состояниям более вероятным, т. е. оно представляет собой статистический закон, обладающий большой точностью только для большого числа частиц (макросистем). Движение одной изолированной молекулы можно хорошо описать. Труднее описать систему из двух и более взаимодействующих частиц. Системы из большого числа частиц хорошо описываются при помощи теории вероятности.

Состояние любой системы можно описать двояко: или указать, каковы значения температуры, объема, давления и других непосредственно измеряемых свойств, — это будет характеристика макросостояния вещества; или указать свойства каждой частицы вещества,

т. е. ее положение в пространстве, массу, скорость и направление движения, — это будет характеристика микросостояния вещества. Рассмотрим некоторое количество газа с заданными термодинамическими параметрами p, v, T . При постоянных внешних условиях макросостояние не меняется, поскольку остаются неизменными значения p, v, T , но молекулы газа находятся в непрерывном хаотическом движении и их положение и скорости непрерывно меняются. Поэтому данному макросостоянию будет отвечать большое число различных микросостояний, которое и называется термодинамической вероятностью W . Величина W представляет собой меру вероятности данного макросостояния: чем больше значение W , тем вероятнее пребывание системы в данном состоянии. Термодинамическая вероятность выражается целым положительным числом. Молекулы могут отличаться друг от друга положением в пространстве и запасом энергии. Поэтому для описания состояния газа надо знать не только положение молекул в пространстве, но и их распределение по импульсам $p = mv$, где m — масса молекул; v — скорость молекулы.

Для определения числа микросостояний, отвечающих данному макросостоянию, в статистической термодинамике вводится представление о фазовом пространстве. Состояние, например, одноатомной молекулы, у которой число степеней свободы $n=3$, определяется в данный момент шестью координатами: тремя пространственными координатами x, y, z и тремя компонентами импульса p_x, p_y, p_z . Это мгновенное состояние молекулы соответствует точке в шестимерном фазовом пространстве. Если координаты группы молекул N_i лежат в пределах от x до $x+dx$, от y до $y+dy$, от z до $z+dz$, а компоненты импульса — в пределах от p_x до p_x+dp_x , от p_y до p_y+dp_y , и от p_z до p_z+dp_z , то молекулы занимают фазовую ячейку объема $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$. Фазовое пространство разбивают на фазовые ячейки и рассчитывают число молекул в каждой ячейке; числа молекул $N_1, N_2, \dots, N_k$ в ячейках соответствуют данному макросостоянию.

Состояние многоатомной молекулы с n степенями свободы определяется n пространственными координатами и сопряженными с ними n координатами импульсов. При этом мгновенное состояние молекулы характеризуется точкой в $2n$ -мерном фазовом пространстве.

При рассмотрении молекул идеального газа пользуются статистикой Больцмана, согласно которой: 1) все размещения молекул в фазовом пространстве равновероятны; 2) данное распределение молекул по фазовым ячейкам образует данное макросостояние; 3) перемещение молекул внутри ячейки не образует нового микросостояния; 4) перестановка двух молекул в двух ячейках соответствует новому микросостоянию.

Поясним определение числа микросостояний на примере простой системы из трех одинаковых молекул a, b, c , находящихся в сосуде, мысленно разделенном на три равные по объему ячейки. Каждая из трех молекул может в любой момент находиться в любой

из трех ячеек, так как движение молекул хаотично и все размещения равновероятны.

Определим термодинамическую вероятность различного распределения молекул по ячейкам, т. е. число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию. Если все молекулы расположены в одной ячейке, то термодинамическая вероятность равна единице ($W=1$), так как перестановки внутри ячейки не учитываются. Таких макросостояний может быть три:

Номер ячейки	1	2	3
Одно микросостояние, соответствующее данному макросостоянию	$a\ b\ c$	—	—

Когда в одной ячейке находятся две молекулы, в другой — одна и в третьей нет молекул, то $W=3$, так как между ячейками 1, 2, 3 можно сделать три перестановки молекул a, b, c :

Номер ячейки	1	2	3
Три микросостояния, соответствующие данному макросостоянию	$a\ b$	c	—
	$a\ c$	b	—
	$b\ c$	a	—

При этом имеется шесть макросостояний; каждому макросостоянию соответствуют три микросостояния. При равномерном распределении молекул — по одной в каждой ячейке — вероятность $W=6$, так как может быть шесть разных размещений молекул a, b, c между ячейками 1, 2, 3:

Номер ячейки	1	2	3
Шесть микросостояний, соответствующих данному макросостоянию	a	b	c
	a	c	b
	b	c	a
	b	a	c
	c	b	a
	c	a	b

При этом имеется одно макросостояние, которому соответствуют шесть микросостояний. Вероятность равномерного распределения молекул наибольшая.

Таким образом видно, что для определения термодинамической вероятности следует общее число всех перестановок $1 \cdot 2 \cdot 3 = 3!$ разделить на число перестановок в каждой ячейке:

$$W_1 = \frac{3!}{3!0!0!} = 1; \quad W_2 = \frac{3!}{2!1!0!} = 3; \quad W_3 = \frac{3!}{1!1!1!} = 6$$

(факториал нуля равен единице).

В общем случае термодинамическая вероятность равна

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_k!}, \quad (IV, 1)$$

где N — общее число молекул; $N_1, N_2, \dots, N_k$ — число молекул в ячейках $1, 2, \dots, k$.

При равномерном распределении N частиц по n ячейкам наибольшая термодинамическая вероятность W_m равна

$$W_m = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{n}\right)!\right]^n}. \quad (IV, 2)$$

При $N=15$ и $n=3$ $W_m = 7,6 \cdot 10^5$.

С увеличением числа молекул вероятность равномерного распределения растет чрезвычайно быстро, поэтому обычный газ, в одном моле которого заключено $6,0225 \cdot 10^{23}$ частиц, равномерно заполняет предоставленный ему объем.

В статистической термодинамике постулируется, что каждая предоставленная самой себе изолированная система стремится перейти в наиболее вероятное состояние, т. е. термодинамическая вероятность изолированной системы приближается к максимуму. Таким образом, максимуму термодинамической вероятности соответствует равновесное состояние системы.

Статистическая термодинамика обосновывает второе начало термодинамики. Из постулатов статистической термодинамики второе начало получаем как следствие.

§ 56. Энтропия и вероятность

Для необратимых процессов, протекающих в изолированных системах, энтропия и термодинамическая вероятность растут и достигают максимального значения при установлении в системе равновесного состояния. Таким образом, между энтропией и термодинамической вероятностью существует зависимость, которую Больцман в общей форме выразил уравнением

$$S = f(W). \quad (IV, 3)$$

Рассмотрим две термодинамические системы, характеризующиеся энтропиями S_1 и S_2 и вероятностями W_1 и W_2 , и составим из них одну общую систему, энтропия и вероятность которой выражаются величинами S и W .

Энтропия общей системы складывается из энтропий отдельных частей, образующих эту систему:

$$S = S_1 + S_2. \quad (\text{IV}, 4)$$

Вероятность сложного события равна произведению вероятностей этих событий:

$$W = W_1 W_2. \quad (\text{IV}, 5)$$

Для всей системы и двух ее частей из уравнения (IV, 3) следует:

$$S = f(W); S_1 = f(W_1); S_2 = f(W_2). \quad (\text{IV}, 6)$$

Между энтропией и вероятностью согласно (IV, 4) — (IV, 6) существует следующая зависимость:

$$S = f(W) = k \ln W, \quad (\text{IV}, 7)$$

где k — постоянная, одинаковая для всех систем.

Действительно, согласно (IV, 7)

$$S = k \ln W; S_1 = k \ln W_1 \text{ и } S_2 = k \ln W_2. \quad (\text{IV}, 8)$$

Подставляя в соотношение (IV, 5) (IV, 8), имеем

$$S = k \ln (W_1 W_2) = k \ln W_1 + k \ln W_2. \quad (\text{IV}, 9)$$

С учетом уравнений (IV, 8) для S_1 и S_2 получим соотношение (IV, 4), что и доказывает правильность уравнения (IV, 7).

Докажем далее, что в уравнении (IV, 7)

$$k = R/N_A,$$

где R — универсальная газовая постоянная; N_A — число Авогадро. Рассмотрим изменение энтропии $\Delta S = S_2 - S_1$ при изотермном расширении одного моля идеального газа от объема v/n (первое состояние) до v (второе состояние), где n — целое число. С точки зрения классической термодинамики в соответствии с уравнением (II, 121) имеем

$$\Delta S = R \ln \frac{v}{v/n} = R \ln n. \quad (\text{IV}, 10)$$

С точки зрения статистической термодинамики изменение энтропии при изменении термодинамической вероятности от W_1 до W_2 в соответствии с (IV, 7) равно

$$\Delta S = k \ln W_2 - k \ln W_1. \quad (\text{IV}, 11)$$

Пусть n — число ячеек, на которое разбит объем v , в котором находится один моль газа. В соответствии с (IV, 1) в первом состоянии $W_1 = 1$, так как все частицы находятся в одной ячейке. Во втором состоянии, где частицы равномерно распределены по всем ячейкам и термодинамическая вероятность имеет наибольшее значение, $W_2 = W_m$. Из (IV, 11) получаем

$$\Delta S = k \ln W_m. \quad (\text{IV}, 12)$$

Подставляя в (IV, 12) значение W_m из уравнения (IV, 2), имеем

$$\Delta S = k \ln N! - kn \ln \left(\frac{N}{n} \right)! \quad (\text{IV, 13})$$

Используя приближенное уравнение Стирлинга, справедливое для больших чисел N ,

$$\ln N! = N \ln N - N, \quad (\text{IV, 14})$$

получим

$$\Delta S = k N_A \ln n. \quad (\text{IV, 15})$$

Из сравнения формул (IV, 15) и (IV, 10) имеем

$$R = k N_A \text{ и } k = \frac{R}{N_A}. \quad (\text{IV, 16})$$

Таким образом доказывается справедливость уравнения

$$S = k \ln W, \quad (\text{IV, 17})$$

где k — постоянная Больцмана.

Соотношение (IV, 17), полученное Больцманом, является основным уравнением статистической термодинамики. Это уравнение связывает основную функцию второго начала классической термодинамики — энтропию — с основной величиной статистической термодинамики — термодинамической вероятностью. Уравнение (IV, 17) позволяет объяснить статистический характер второго начала термодинамики и вывести второе начало термодинамики как следствие постулатов статистической термодинамики.

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

§ 57. Сумма по состояниям

Рассмотрим изолированную систему, в которой содержится один моль идеального газа. Пусть $N_1, N_2, N_3 \dots$ и т. д. молекул газа имеют энергии $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 \dots$ и т. д. Полагаем, что энергия отдельных молекул может принимать только дискретные значения. В изолированной системе общее число молекул и их энергия (внутренняя энергия системы) являются величинами постоянными:

$$N = \sum N_i = \text{const}; \quad U = \sum N_i \varepsilon_i = \text{const}. \quad (\text{IV, 18})$$

При термодинамическом равновесии система находится в наиболее вероятном состоянии. Для изолированной системы термодинамическая вероятность W и энтропия S имеют максимальные значения.

Выведем закон распределения частиц идеального газа по энергиям при равновесном состоянии системы. Подставляя значение W из (IV, 1) в (IV, 17), с учетом (IV, 14) получим

$$S = k N \ln N - k \sum N_i \ln N_i. \quad (\text{IV, 19})$$

Считая N_i переменной величиной, продифференцируем уравнение (IV, 19) и приравняем нулю:

$$dS = -k \sum (\ln N_i + 1) dN_i = 0. \quad (\text{IV, 20})$$

Полагая, что N_i — большое число, вместо (IV, 20) можно написать:

$$-\frac{1}{k} dS = \sum \ln N_i dN_i = 0. \quad (\text{IV, 21})$$

Для изолированной системы согласно уравнениям (IV, 18) (считая ϵ_i постоянными величинами) имеем:

$$dN = \sum dN_i = 0, \quad (\text{IV, 22})$$

$$dU = \sum \epsilon_i dN_i = 0. \quad (\text{IV, 23})$$

Значения N_i , которые обращают S в максимум, определяются совместным решением уравнений (IV, 21) — (IV, 23). Используя метод произвольных множителей Лагранжа, умножим уравнение (IV, 22) на λ , (IV, 23) на ν и сложим все три уравнения:

$$\sum (\ln N_i + \lambda + \nu \epsilon_i) dN_i = 0. \quad (\text{IV, 24})$$

Уравнение (IV, 24) справедливо только в том случае, если коэффициенты при dN_i равны нулю, так как числа частиц N_i могут произвольно изменяться. Таким образом,

$$\ln N_i + \lambda + \nu \epsilon_i = 0, \quad (\text{IV, 25})$$

отсюда

$$N_i = e^{-\lambda} e^{-\nu \epsilon_i}. \quad (\text{IV, 26})$$

Подставляя (IV, 26) в (IV, 18), получим значение постоянной λ :

$$e^{-\lambda} = \frac{N}{Q}, \quad (\text{IV, 27})$$

где Q — сумма по состояниям;

$$Q = \sum e^{-\nu \epsilon_i}. \quad (\text{IV, 28})$$

Подставляя уравнение (IV, 27) в (IV, 26) и в (IV, 18), получим

$$N_i = \frac{N}{Q} e^{-\nu \epsilon_i}; \quad \ln N_i = \ln \frac{N}{Q} - \nu \epsilon_i; \quad (\text{IV, 29})$$

$$U = \frac{N}{Q} \sum \epsilon_i e^{-\nu \epsilon_i}. \quad (\text{IV, 30})$$

Подставляя значения N_i и $\ln N_i$ из (IV, 29) в (IV, 19) и учитывая выражения (IV, 28) и (IV, 30), получим после несложных преобразований

$$S = kN \ln Q + k\nu U. \quad (\text{IV, 31})$$

Для термодинамически равновесной системы при $\nu = \text{const}$ справедливо равенство

$$T dS = dU,$$

откуда

$$dS = \frac{dU}{T} \text{ или } \frac{dS}{dv} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dU}{dv}. \quad (\text{IV, 32})$$

Из уравнений (IV, 28) и (IV, 31) с учетом (IV, 30) находим

$$\frac{dQ}{dv} = -\frac{Q}{N} U. \quad (\text{IV, 33})$$

Из уравнения (IV, 28) с учетом (IV, 33) получим после некоторых преобразований

$$\frac{dS}{dv} = kv \frac{dU}{dv}. \quad (\text{IV, 34})$$

Из сравнения формул (IV, 32) и (IV, 34) имеем

$$v = \frac{1}{kT}. \quad (\text{IV, 35})$$

Подставляя значение v из (IV, 35) в (IV, 28)–(IV, 31), получим для суммы по состояниям

$$Q = \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}; \quad (\text{IV, 36})$$

для распределения молекул по энергиям Максвелла — Больцмана

$$N_i = \frac{N}{Q} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}; \quad (\text{IV, 37})$$

для внутренней энергии

$$U = \frac{N}{Q} \sum \epsilon_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}; \quad (\text{IV, 38})$$

для энтропии

$$S = kN \ln Q + \frac{U}{T}. \quad (\text{IV, 39})$$

Некоторые состояния молекул могут иметь столь близкие энергии, что их практически невозможно различить и можно считать совпадающими. Эти состояния объединяют в группы; число состояний в группе называют статистическим весом g_i . Статистический вес может рассматриваться как вероятность состояния с энергией ϵ_i . Его называют также вырожденностью энергетического уровня. Для вычисления термодинамической вероятности W вместо уравнения (IV, 1) получаем

$$W = g_1^{N_1} g_2^{N_2} \dots g_n^{N_n} \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!} \quad (\text{IV, 40})$$

и вместо (IV, 37) и (IV, 36) имеем

$$N_i = \frac{N}{Q} g_i e^{-\epsilon_i/kT}. \quad (\text{IV, 41})$$

и

$$Q = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}. \quad (\text{IV, 42})$$

Сумма по состояниям Q является безразмерной величиной. Значение Q зависит от молекулярного веса вещества, объема, температуры и характера движения молекул (момента инерции молекул, частоты собственных колебаний атомов в молекуле и др.). В случае неидеальных систем Q зависит также от межмолекулярных расстояний и межмолекулярных сил. Сумма по состояниям играет большую роль в статистической термодинамике, так как она связывает между собой микроскопические свойства отдельных молекул, т. е. дискретные уровни энергий, моменты инерции, дипольные моменты и т. п. с макроскопическими свойствами вещества, т. е. с внутренней энергией, энтропией, теплоемкостями и т. п.

Примем, что энергия молекулы аддитивно складывается из отдельных видов энергии, т. е. отдельные формы движения независимы. Для решения большинства задач ограничиваются обычно четырьмя видами энергии. Полная энергия молекулы ϵ_i равна сумме энергий поступательного ϵ_n , вращательного ϵ_v , колебательного ϵ_k и электронного ϵ_z движения:

$$\epsilon_i = \epsilon_n + \epsilon_v + \epsilon_k + \epsilon_z. \quad (\text{IV, 43})$$

Каждому виду движения молекулы можно приписать свой статистический вес. Общий статистический вес молекулы равен

$$g_i = g_n \cdot g_v \cdot g_k \cdot g_z, \quad (\text{IV, 44})$$

где g_n , g_v , g_k , g_z — статистические веса соответственно вращательного, колебательного и электронного движения молекулы. Статистический вес поступательного движения равен единице.

Вероятность каждого состояния в сумме по состояниям в соответствии с уравнениями (IV, 42) — (IV, 44) определяется как произведение вероятностей:

$$g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} g_v e^{-\frac{\epsilon_v}{kT}} g_k e^{-\frac{\epsilon_k}{kT}} g_z e^{-\frac{\epsilon_z}{kT}}. \quad (\text{IV, 45})$$

Для получения суммы по состояниям нужно члены уравнения (IV, 45) сложить по всем значениям ϵ_n , ϵ_v , ϵ_k и ϵ_z :

$$Q = \sum_n \sum_v \sum_k \sum_z e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} g_v e^{-\frac{\epsilon_v}{kT}} g_k e^{-\frac{\epsilon_k}{kT}} g_z e^{-\frac{\epsilon_z}{kT}}. \quad (\text{IV, 46})$$

Но сумма произведений равна произведению сумм, поэтому

$$Q = Q_n Q_v Q_k Q_z, \quad (\text{IV, 47})$$

где

$$Q_n = \sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}; \quad Q_v = \sum g_v e^{-\frac{\epsilon_v}{kT}}; \quad (\text{IV, 48})$$

$$Q_k = \sum g_k e^{-\frac{\epsilon_k}{kT}}; \quad Q_z = \sum g_z e^{-\frac{\epsilon_z}{kT}}, \quad (\text{IV, 49})$$

Q_n , Q_v , Q_k и Q_z — суммы по состояниям, связанные с поступательным, вращательным, колебательным и электронным движением

молекул. Три последних вида движения молекулы принято объединять общим названием «внутренние» движения молекулы.

Зависимость термодинамических функций от суммы по состояниям.

Получим выражения для ряда термодинамических функций одного моля идеального газа через суммы по состояниям. Из уравнения (IV, 39) с учетом (II, 140) для изохорного потенциала имеем

$$F = U - TS = -RT \ln Q, \quad (IV, 50)$$

где $R = kN_A$.

Подставляя (IV, 50) в (II, 157), получим уравнение для энтропии:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = R \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v. \quad (IV, 51)$$

Подставляя (IV, 50) и (IV, 51) в (II, 139), получим выражение для внутренней энергии:

$$U = F + TS = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v. \quad (IV, 52)$$

Подставляя уравнение (IV, 52) в (II, 34), получим выражение для мольной теплоемкости при постоянном объеме:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_v. \quad (IV, 53)$$

Подставляя значение F и S из (IV, 50) в уравнение (II, 157), получим для давления:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial v} \right)_T. \quad (IV, 54)$$

Подставляя (IV, 52) и (IV, 54) в (II, 19), получим выражения для энтальпии и теплоемкости C_p [см. уравнение (II, 34)]:

$$H = U + pv = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln v} \right)_T, \quad (IV, 55)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (IV, 56)$$

Подставляя значения F и p из (IV, 50) и (IV, 54) в уравнение (II, 139), получим выражение для изобарного потенциала:

$$G = F + pv = -RT \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln v} \right)_T. \quad (IV, 57)$$

Учитывая, что для одного моля идеального газа $pv = RT$ и что $\ln e = 1$, получим из (IV, 57) соотношение

$$G = F + RT = -RT \ln Q_*, \quad (IV, 58)$$

где

$$Q_* = \frac{Q}{e}. \quad (IV, 59)$$

Из сравнения (IV, 57) и (IV, 58) получаем для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln v} \right)_T = 1. \quad (IV, 60)$$

Таким образом, при помощи уравнений (IV, 50)–(IV, 57) выведена зависимость ряда термодинамических функций от сумм по состояниям. Чтобы рассчитать методом статистической термодинамики термодинамическую функцию, нужно вычислить ее части, соответствующие разным видам движения молекул. Из (IV, 47) следует, что

$$\ln Q = \ln Q_n + \ln Q_v + \ln Q_k + \ln Q_s \quad (\text{IV, 61})$$

и

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial T} = \frac{\partial \ln Q_n}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_v}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_k}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_s}{\partial T}. \quad (\text{IV, 62})$$

Подставляя значения $\ln Q$ из (IV, 61), например, в уравнение (IV, 50), получим

$$F = F_n + F_v + F_k + F_s, \quad (\text{IV, 63})$$

где

$$F_n = -RT \ln Q_n; \quad F_v = -RT \ln Q_v; \quad (\text{IV, 64})$$

$$F_k = -RT \ln Q_k; \quad F_s = -RT \ln Q_s. \quad (\text{IV, 65})$$

Для других термодинамических функций получается аналогичный результат, т. е.

$$x = x_n + x_v + x_k + x_s = \sum x_i; \quad (\text{IV, 66})$$

$$x_i = f(\ln Q_i), \quad (\text{IV, 67})$$

где x — любая термодинамическая функция одного моля вещества; x_i — любая термодинамическая функция, обусловленная данным видом движения молекулы; Q_i — сумма по состояниям, обусловленная данным видом движения молекулы (поступательного, вращательного, колебательного или электронного).

§ 58. Термодинамические функции газов, обусловленные поступательным и электронным движением

Выведем уравнение для суммы по состояниям Q_n , обусловленной поступательным движением. При свободном перемещении частицы ее энергия ϵ_n является кинетической:

$$\epsilon_n = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m}. \quad (\text{IV, 68})$$

Атомы и молекулы обладают корпускулярно-волновой природой, к ним приложимо уравнение де-Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv}; \quad mv = \frac{h}{\lambda}, \quad (\text{IV, 69})$$

отсюда

$$\epsilon_n = \frac{h^2}{2m\lambda^2}, \quad (\text{IV, 70})$$

где m — масса частицы; h — постоянная Планка; λ — длина волны. Если частица движется на прямолинейном участке длиной l , то по

законам волновой механики при свободном линейном движении половина волны должна укладываться целое число раз на отрезке l :

$$\lambda = \frac{2l}{n}, \quad (\text{IV}, 71)$$

где n — целое число.

Подставляя в (IV, 70) равенство (IV, 71), получим

$$\frac{v_n}{kT} = an^2, \quad (\text{IV}, 72)$$

где

$$a = \frac{h^2}{8mkTl^2}. \quad (\text{IV}, 73)$$

Подставляя уравнение (IV, 72) в (IV, 36), имеем

$$Q_{n,1} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-an^2}, \quad (\text{IV}, 74)$$

где $Q_{n,1}$ — сумма по состояниям, обусловленная поступательным движением частицы в одномерном пространстве на отрезке l .

Заменяя приближенно суммирование интегрированием, вместо (IV, 74) с учетом (IV, 73) можно написать:

$$Q_{n,1} = \int_0^{\infty} e^{-an^2} dn = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} l}{h}. \quad (\text{IV}, 75)$$

Если частица движется в замкнутом пространстве, представляющем собой объем одной ячейки, то

$$v = l_x l_y l_z.$$

При этом для частицы массой m

$$Q_{n*} = (Q_{n,1})^3 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} v}{h^3}. \quad (\text{IV}, 76)$$

Если учитывать переходы молекул из одной ячейки в другую, то в выражении для суммы по состояниям (IV, 76) в числителе появится дополнительный множитель $e = 2,718$. Тогда

$$Q_n = Q_{n*} e = \frac{(2\pi MkT)^{3/2} v_M e}{h^3 N_A^{5/2}} \quad (\text{IV}, 77)$$

(M — молекулярный вес газа; v_M — мольный объем). Отсюда

$$\ln Q_n = A + \frac{3}{2} \ln M + \frac{3}{2} \ln T + \ln v_M, \quad (\text{IV}, 78)$$

где

$$A = \ln \frac{(2\pi k)^{3/2} e}{h^3 N_A^{5/2}} = -0,1646, \quad (\text{IV}, 79)$$

где $k = 1,38054 \cdot 10^{-23}$ Дж·град $^{-1}$; $h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек; $N_A = 6,02252 \cdot 10^{23}$ кмоль $^{-1}$.

Выведем уравнение для суммы по состояниям, обусловленной электронным движением в молекуле. Энергию электронов в молекуле можно представить в виде двух слагаемых:

$$\epsilon_s = \epsilon_{0,s} + \epsilon'_s, \quad (\text{IV, 80})$$

где $\epsilon_{0,s}$ — нулевая энергия электронов, т. е. энергия электронов в невозбужденной молекуле при абсолютном нуле. Нулевая энергия электронов $\epsilon_{0,s}$ не может быть определена из опыта. В соответствии с уравнением (IV, 49) сумма по состояниям, обусловленная электронным движением, запишется так:

$$Q_s = \sum g_s e^{-\epsilon_s/kT}, \quad (\text{IV, 81})$$

где $g_s = g_0, g_1, g_2, \dots$ — статистические веса электронов на разных электронных уровнях (число подуровней с равной или почти равной энергией).

Подставляя значение ϵ_s из уравнения (IV, 80) в (IV, 81), получим

$$Q_s = e^{-\epsilon_{0,s}/kT} Q'_s, \quad (\text{IV, 82})$$

и

$$Q'_s = \sum g_s e^{-\epsilon'_s/kT} = g_0 + g_1 e^{-\epsilon'_1/kT} + \dots, \quad (\text{IV, 83})$$

где Q'_s — эффективная сумма по состояниям, обусловленная электронным движением (без учета энергии электронов в невозбужденной молекуле).

Поскольку энергии $\epsilon'_1, \epsilon'_2, \dots$ сравнительно велики, можно при температурах ниже 2000°C с допустимой погрешностью пренебречь вторым и последующими членами ряда в (IV, 83).

Заменяя $\frac{\epsilon_{0,s}}{kT} = \frac{N_A \epsilon_{0,s}}{N_A kT} = \frac{U_{0,s}}{RT}$, получим из уравнений (IV, 82)

и (IV, 83) соотношения:

$$Q'_s = g_0; \quad Q_s = g_0 e^{-U_{0,s}/RT}; \quad (\text{IV, 84})$$

$$\ln Q_s = -\frac{U_{0,s}}{RT} + \ln g_0, \quad (\text{IV, 85})$$

где $U_{0,s}$ — нулевая внутренняя энергия электронов одного моля идеального газа при абсолютном нуле.

Статистический вес электронов g_0 на нормальном невозбужденном уровне молекулы для большого числа двухатомных газов равен единице ($g_0=1$); для молекулярного кислорода $g_0=3$ и т. д.

Сумму по состояниям, обусловленную электронным движением молекул, принято включать в сумму по состояниям, связанную с поступательным движением:

$$Q = Q_n Q_s.$$

При этом из равенств (IV, 78) и (IV, 85) получаем

$$\ln Q_{n, \varepsilon} = \ln Q_n + \ln Q_\varepsilon = A + \frac{3}{2} \ln M + \frac{3}{2} \ln T + \ln v_M + \ln g_0 - \frac{U_{0, \varepsilon}}{RT}; \quad (IV, 86)$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q_{n, \varepsilon}}{\partial T} \right)_v = \frac{U_{0, \varepsilon}}{RT^2} + \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T}; \quad \left(\frac{\partial \ln Q_{n, \varepsilon}}{\partial \ln v} \right)_T = 1. \quad (IV, 87)$$

Подставляя значения соответствующих величин из уравнений (IV, 86) и (IV, 87) в (IV, 51)–(IV, 53), (IV, 55)–(IV, 57), получим выражения для термодинамических функций, обусловленных поступательным и электронным движением молекул в идеальном газе ($H_{0, \varepsilon} = U_{0, \varepsilon}$ при $T=0$):

$$U_n - U_{0, \varepsilon} = \frac{3}{2} RT; \quad H_n - H_{0, \varepsilon} = \frac{5}{2} RT; \quad (IV, 88)$$

$$C_{v, n} = \left(\frac{\partial U_n}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R; \quad C_{p, n} = \left(\frac{\partial H_n}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} R; \quad (IV, 89)$$

$$\frac{G_n - H_{0, \varepsilon}}{T} = \frac{F_n - U_{0, \varepsilon}}{T} + R = \\ = R \left(-7,8622 - \frac{3}{2} \ln M - \frac{5}{2} \ln T + \ln p - \ln g_0 \right); \quad (IV, 90)$$

$$S_n = - \left(\frac{\partial F_n}{\partial T} \right)_v = R \left(\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln p + 10,3622 + \ln g_0 \right), \quad (IV, 91)$$

где мольный объем v_M идеального газа в (IV, 86) выражен через давление $v_M = RT/p$, откуда

$$\ln v_M = 9,0258 + \ln T - \ln p, \quad (IV, 92)$$

где $[v_M] = \text{м}^3/\text{кмоль}$; $[p] = \text{н}/\text{м}^2$.

Функции $\frac{G_n - H_{0, \varepsilon}}{T}$ и $\frac{F_n - U_{0, \varepsilon}}{T}$ в выражении (IV, 90) соответ-

ственно называются приведенным изобарным и приведенным изохорным потенциалами поступательного движения.

Термодинамические функции в уравнениях (IV, 88)–(IV, 91) представляют собой полные термодинамические функции для одноатомного идеального газа, так как у атомов имеются только движения поступательное и электронное.

§ 59. Термодинамические функции газов, обусловленные вращательным движением молекул

Молекулы двух- и многоатомных газов совершают не только поступательное движение, но они также вращаются, атомы в них колеблются, а при высоких возбуждениях наблюдаются электронные переходы.

Рассмотрим вращательное движение двухатомной несимметричной молекулы типа HCl, причем полагаем, что молекула является жестким ротатором, т. е. размеры ее постоянны. Энергия вращения ϵ_n такой молекулы определяется по уравнению

$$\epsilon_n = \frac{h^2}{8\pi^2 I} i(i+1), \quad (\text{IV, 93})$$

где i — вращательное квантовое число, принимающее значение 0, 1, 2, 3, ...; I — момент инерции молекулы. Для двухатомной молекулы $I = \mu r^2$, где μ — приведенная масса молекулы; r — среднее расстояние между атомами.

Статистический вес вращательного движения молекулы g_n при данном вращательном квантовом числе i , как следует из квантовой механики, равен

$$g_n = 2i + 1. \quad (\text{IV, 93a})$$

Подставляя в уравнение (IV, 48) значения ϵ_n и g_n из (IV, 93) и (IV, 93a) и приближенно заменяя суммирование интегрированием, получаем выражение для суммы по состояниям, обусловленной вращательным движением несимметричной двухатомной молекулы:

$$Q_n = \int_0^\infty (2i+1) e^{-\frac{h^2 i(i+1)}{8\pi^2 I kT}} di = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I. \quad (\text{IV, 94})$$

Для симметричных двух- и многоатомных молекул нужно учитывать наличие симметрии в строении, из-за чего часть энергетических уровней выпадает. Поэтому в уравнение (IV, 94) вводится число симметрии σ , равное числу неразличимых состояний, получающихся при вращении молекулы на 360° . Например, для симметричных молекул O_2 , CO_2 , C_2H_2 $\sigma=2$, так как при вращении на 360° вокруг их оси симметрии они два раза принимают одинаковое положение; для пирамидальных молекул NH_3 , $AsCl_3$ и других $\sigma=3$, так как при вращении молекул вокруг оси симметрии их пространственное положение будет повторяться через каждые 120° ; для правильной тетраэдрической молекулы CH_4 $\sigma=12$, так как вращение вокруг каждой из четырех осей тетраэдра дает три совпадающих положения. Для многоатомных молекул учитывают также различие моментов инерции I вокруг трех координатных осей. Таким образом, для симметричных двухатомных молекул (Cl_2 , O_2 , H_2 и др.) уравнение (IV, 94) принимает вид ($\sigma=2$)

$$Q_n = \frac{1}{2} \cdot \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I. \quad (\text{IV, 95})$$

Для линейных многоатомных молекул с осевой симметрией (CO_2 , C_2H_2 , HCN и др.)

$$Q_n = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I. \quad (\text{IV, 96})$$

Для тетраэдрических молекул (CCl_4 , CH_4 и др.)

$$Q_n = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} I^{3/2}. \quad (\text{IV, 97})$$

Для многоатомных несимметричных, нелинейных молекул

$$Q_{\text{в}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}, \quad (\text{IV, 98})$$

где I_A, I_B, I_C — моменты инерции молекулы относительно трех координатных осей.

Получим выражение для термодинамических функций, обусловленных вращением молекул.

Подставляя в уравнение (IV, 52) значение $Q_{\text{в}}$ из (IV, 94), (IV, 95) или (IV, 96), получим для внутренней энергии вращательного движения для линейных молекул

$$U_{\text{в}} = H_{\text{в}} = RT. \quad (\text{IV, 99})$$

В уравнении (IV, 99) $U_{\text{в}} = H_{\text{в}}$, так как в (IV, 55) согласно выражениям (IV, 96) — (IV, 98)

$$(\partial \ln Q_{\text{в}} / \partial \ln v)_T = 0.$$

Подставляя в уравнение (IV, 51) значения $Q_{\text{в}}$ из (IV, 96) и (IV, 98), получим равенства для энтропии вращательного движения для двухатомных и линейных многоатомных молекул:

$$S_{\text{в}} = R (\ln T + \ln I - \ln \sigma + 105,5) \text{ [дж/моль} \cdot \text{град]} \quad (\text{IV, 100})$$

и для многоатомных нелинейных молекул:

$$S_{\text{в}} = R \left(\frac{3}{2} \ln T + \frac{1}{2} \ln (I_A I_B I_C) - \ln \sigma + 158,9 \right) \text{ [дж/моль} \cdot \text{град]}. \quad (\text{IV, 101})$$

Для приведенного изобарного и изохорного потенциалов, обусловленных вращательным движением, из (IV, 50) и (IV, 56) получаем

$$\frac{G_{\text{в}}}{T} = \frac{F_{\text{в}}}{T} = -R \ln Q_{\text{в}}. \quad (\text{IV, 102})$$

§ 60. Термодинамические функции газов, обусловленные колебательным движением и другими видами движения молекул

Термодинамические свойства газов, обусловленные колебательным движением, рассчитываются следующим образом. Колебательное движение двухатомной молекулы рассматривается как движение гармонического осциллятора, энергия которого определяется по уравнению

$$\epsilon_{\kappa} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0, \quad (\text{IV, 103})$$

где v — колебательное квантовое число, принимающее значение 0, 1, 2, 3, ...; ν_0 — собственная частота колебаний гармонического осциллятора. Из уравнения (IV, 103) видно, что при квантовом числе $v=0$ остается некоторая минимальная колебательная энергия.

Это означает, что при абсолютном нуле в молекуле совершаются колебательные движения. Энергия колебательного движения равна

$$\epsilon_k = \epsilon_{0,k} + \epsilon'_k; \quad \epsilon_{0,k} = \frac{1}{2} h\nu_0; \quad \epsilon'_k = v h\nu_0, \quad (\text{IV}, 104)$$

где $\epsilon_{0,k}$ — нулевая энергия колебательного движения; $\epsilon'_k = \epsilon_k - \epsilon_{0,k}$; ϵ'_k определяется из спектральных данных.

Учитывая, что у большинства молекул статистический вес всех колебательных уровней равен единице ($g_k = 1$), получим из уравнений (IV, 48), (IV, 49) и (IV, 104) соотношения:

$$Q_k = \sum e^{-(\epsilon_{0,k} + \epsilon'_k)/kT} = e^{-\epsilon_{0,k}/kT} Q'_k \quad (\text{IV}, 105)$$

и

$$Q'_k = \sum e^{-\epsilon'_k/kT} = \sum e^{-\frac{h\nu_0}{kT} v} = \sum e^{-\frac{\theta}{T} v}, \quad (\text{IV}, 106)$$

где $\theta = h\nu_0/k$ — характеристическая температура; Q_k — сумма по состояниям; Q'_k — эффективная сумма по состояниям, обусловленная колебательным движением молекулы.

Учитывая, что при $x < 1$ сумма геометрической прогрессии

$$1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \frac{1}{1-x},$$

получим из (IV, 106) при $x = e^{-\frac{\theta}{T}}$

$$Q'_k = \frac{1}{1 - e^{-\theta/T}}; \quad \ln Q'_k = -\ln(1 - e^{-\theta/T}) \quad (\text{IV}, 107)$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln Q'_k}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1}. \quad (\text{IV}, 108)$$

Учитывая, что

$$\frac{\epsilon_{0,k}}{kT} = \frac{N_A \epsilon_{0,k}}{N_A kT} = \frac{U_{0,k}}{RT},$$

получим из (IV, 105), (IV, 107) и (IV, 108) соотношения

$$\ln Q_k = -\frac{U_{0,k}}{RT} + \ln Q'_k \quad (\text{IV}, 109)$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln Q_k}{\partial T} \right)_v = \frac{U_{0,k}}{RT^2} + \left(\frac{\partial \ln Q'_k}{\partial T} \right)_v; \quad \left(\frac{\partial \ln Q_k}{\partial \ln v} \right)_T = 0, \quad (\text{IV}, 110)$$

где $U_{0,k}$ — внутренняя энергия гармонического осциллятора при абсолютном нуле.

Подставляя выражения (IV, 109), (IV, 108) и (IV, 110) в (IV, 52), получим

$$U_{\kappa} - U_{0,\kappa} = H_{\kappa} - H_{0,\kappa} = R \frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1}. \quad (\text{IV, 111})$$

Энтальпия и внутренняя энергия, обусловленная колебательным движением, равны между собой, так как производная $\left(\frac{\partial \ln Q_{\kappa}}{\partial \ln v}\right)_T$ согласно (IV, 110) равна нулю. Поэтому также $U_{0,\kappa} = H_{0,\kappa}$.

Для теплоемкости гармонического осциллятора получим уравнение

$$C_{v,\kappa} - C_{p,\kappa} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = R \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta}{T}}}{(e^{\theta/T} - 1)^2}. \quad (\text{IV, 112})$$

Подставляя уравнения (IV, 109), (IV, 107) и (IV, 110) в (IV, 50) и (IV, 57), получим выражение для приведенного изобарного и изохорного потенциалов колебательного движения гармонического осциллятора:

$$\frac{G_{\kappa} - H_{0,\kappa}}{T} = \frac{F_{\kappa} - U_{0,\kappa}}{T} = R \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right). \quad (\text{IV, 113})$$

Для энтропии из уравнений (IV, 51) и (IV, 107)–(IV, 110) получим соотношение

$$S_{\kappa} = -\left(\frac{\partial G_{\kappa}}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial F_{\kappa}}{\partial T}\right)_v = -R \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right) + R \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1}. \quad (\text{IV, 114})$$

Уравнения (IV, 111)–(IV, 114) выражают термодинамические функции колебательного движения двухатомных молекул в идеальном газе.

Для многоатомной молекулы, состоящей из n атомов, число колебательных степеней свободы, m определяется для линейной молекулы по уравнению

$$m = 3n - 5$$

и для нелинейной

$$m = 3n - 6.$$

Многоатомную молекулу рассматривают как совокупность гармонических осцилляторов с характеристическими температурами $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots, \theta_m$. Поэтому и сумма по состояниям колебательного движения многоатомной молекулы определяется уравнением

$$Q_{\kappa} = \sum_{\kappa} Q_{\kappa} = \sum_{\kappa} \frac{1}{1 - e^{-\theta_{\kappa}/T}}; \quad (\text{IV, 115})$$

суммирование производится по всем колебательным степеням свободы молекулы.

Соответственно для термодинамических функций колебательного движения многоатомных молекул вместо уравнений (IV, 111)–(IV, 114) получим выражения:

$$U_k - U_{k,0} = H_k - H_{0,k} = R \sum_{\theta}^m \frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1}; \quad (\text{IV, 116})$$

$$C_{v,k} = C_{p,k} = R \sum_{\theta}^m \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2}; \quad (\text{IV, 117})$$

$$\frac{G_k - H_{0,k}}{T} - \frac{F_k - U_{0,k}}{T} = R \sum_{\theta}^m \ln(1 - e^{-\theta/T}); \quad (\text{IV, 118})$$

$$S_k = -R \sum_{\theta}^m \ln(1 - e^{-\theta/T}) + R \sum_{\theta}^m \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1}. \quad (\text{IV, 119})$$

Кроме перечисленных видов движения молекулы, в некоторых случаях приходится еще учитывать дополнительные эффекты: внутреннее вращение, эффект изотопии и др.

В некоторых сложных молекулах нужно принимать во внимание вращение одной группы атомов относительно другой. Внутреннее вращение может быть свободным, когда оно не связано с преодолением энергетических барьеров, и заторможенным. Свободное внутреннее вращение рассчитывается при помощи дополнительных вращательных степеней свободы. Расчет заторможенного внутреннего вращения более сложен.

Изотопный состав вещества (эффект изотопии) влияет на расчеты энтропии и изобарного или изохорного потенциалов, так как при смещении изотопов нужно принимать во внимание энтропию смещения изотопов. Эффект изотопии нужно учитывать, например, при расчете процессов разделения и перераспределения изотопов.

§ 61. Константы равновесия химических реакций

Рассмотрим гипотетическую реакцию, протекающую между газами при $p=1$ атм и абсолютном нуле. Обозначим через ΔU_0° изменение внутренней энергии и через ΔH_0° — изменение энтальпии. Энтальпия одного моля идеального газа определяется по уравнению

$$H = U + pV = U + RT.$$

При абсолютном нуле

$$U_0^\circ = H_0^\circ \text{ и } \Delta U_0^\circ = \Delta H_0^\circ. \quad (\text{IV, 120})$$

Разделив левую и правую части равенства

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ - \Delta H_0^\circ + \Delta H_0^\circ$$

на T , получим

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = \Delta \left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^\circ}{T}. \quad (\text{IV, 121})$$

Зависимость между стандартным изобарным потенциалом ΔG° химической реакции и константой равновесия K_p описывается уравнением

$$\ln K_p = - \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta G^\circ}{T}. \quad (\text{IV, 122})$$

Подставляя значение $\Delta G^\circ/T$ из уравнения (IV, 121) в (IV, 122), получим

$$\ln K_p = - \frac{1}{R} \left[\Delta \left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^\circ}{T} \right]. \quad (\text{IV, 123})$$

Для расчета константы равновесия K_p необходимо иметь значения приведенного изобарного потенциала $(G^\circ - H_0^\circ)/T$ при разных температурах для всех веществ, участвующих в реакции, и тепловой эффект реакции ΔH_0° при абсолютном нуле.

Приведенный стандартный изобарный потенциал данного газа равен сумме приведенных стандартных изобарных потенциалов поступательного (вместе с электронным), вращательного и колебательного движения молекул*, вычисленных по (IV, 90), (IV, 102) и (IV, 118):

$$\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} = \frac{G_n^\circ - H_{0,n}^\circ}{T} + \frac{G_a^\circ}{T} + \frac{G_k^\circ - H_{0,k}^\circ}{T} = -R \ln Q_n Q_z Q_v Q_k. \quad (\text{IV, 124})$$

Изменение энтальпии ΔH_0° рассматриваемой реакции может быть вычислено несколькими способами: 1) по опытному значению K_p для данной реакции и по известным значениям $(G^\circ - H_0^\circ)/T$ для всех реагентов при данной температуре [см. уравнение (IV, 123)]; 2) по изменению энтальпии ΔH_T° реакции при температуре T и по значениям $H_T^\circ - H_0^\circ$ для всех реагентов:

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - \Delta (H_T^\circ - H_0^\circ), \quad (\text{IV, 125})$$

где ΔH_T° определяют при 298°K по стандартным теплотам образования. Значение $H_T^\circ - H_0^\circ$ вычисляют суммированием поступательной, вращательной и колебательной энтальпий, определенных по уравнениям (IV, 88), (IV, 99) и (IV, 116):

$$H_T^\circ - H_0^\circ = (H_n^\circ - H_{0,n}^\circ) + H_a^\circ + (H_k^\circ - H_{0,k}^\circ) = \frac{7}{2} RT + \sum_{i=1}^m R \frac{\theta_i}{e^{\theta_i/T} - 1}. \quad (\text{IV, 126})$$

* При расчете константы равновесия химической реакции спин ядра и эффект изотопии не учитываются.

Точность расчетов констант равновесия при помощи статистической термодинамики выше, чем при помощи классической термодинамики. Это объясняется тем, что приведенные изобарные потенциалы при разных температурах определяются по спектральным данным с высокой точностью.

Константу равновесия K_p реакции для идеальных газов можно выразить непосредственно через суммы по состояниям. Подставляя значение G из уравнения (IV, 58) в (IV, 122), получим

$$\ln K_p = \Delta \ln Q_*, \quad (\text{IV, 127})$$

Подставляя выражения для Q_s и Q_k из уравнений (IV, 82) и (IV, 105) в (IV, 47) и учитывая соотношение (IV, 59), получим

$$Q_* = Q'_* e^{-\frac{\Delta U_0^*}{RT}}, \quad (\text{IV, 128})$$

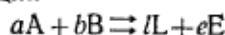
$$Q'_* = Q_{n,*} Q_{b,*} Q'_{k,*} \quad \text{и} \quad U_0^* = U_{0,n,*} + U_{0,b,*}; \quad (\text{IV, 129})$$

где U_0^* — нулевая энергия молекулы.

Подставляя значение Q_* из уравнения (IV, 128) в (IV, 127) и учитывая соотношение (IV, 120), получим

$$\ln K_p = \Delta \ln Q'_* - \frac{\Delta H_0^*}{RT}. \quad (\text{IV, 130})$$

Для химической реакции



выражение (IV, 130) для константы равновесия K_p примет вид

$$K_p = \frac{(Q'_{*,L})^l (Q'_{*,E})^e}{(Q'_{*,A})^a (Q'_{*,B})^b} e^{-\frac{\Delta H_0^*}{RT}}. \quad (\text{IV, 131})$$

§ 62. Статистика Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака

Согласно статистике Больцмана для идеального газа

$$N_i = \frac{g_i}{\frac{1}{\lambda} e^{e_i/kT}}, \quad (\text{IV, 132})$$

где $\lambda = N_A/Q$; Q — сумма по состояниям, которая является функцией массы частицы, мольного объема газа и температуры. При этом

$$\lambda \ll e^{e_i/kT}. \quad (\text{IV, 133})$$

Принятое в классической статистике представление о различимости частиц является эмпирическим допущением, которое оправдывается опытом при применении ее к идеальным газам. Применение статистики Больцмана к фотонному и электронному газам приводит к ряду несоответствий между теорией и опытными данными*. Для правильного решения задачи о распределении энергии излучения раскаленного тела по участкам его спектра Бозе и Эйнштейн применили к фотонному газу другой способ подсчета микросостояний, в основу которого положили

* Фотонный газ — это поток лучистой энергии. Электронный газ — это электроны в металлах.

представление о неразличимости частиц фотонного газа. По статистике Бозе — Эйнштейна, обмен местами двух фотонов между двумя фазовыми ячейками не дает нового микросостояния. Эта статистика приводит к другому уравнению для функции распределения фотонов по энергиям:

$$N_i = \frac{g_i}{\frac{1}{\lambda'} e^{e_i/kT} - 1}, \quad (IV, 134)$$

где g_i — статистический вес; $e_i = e_0, e_1, e_2, \dots$ — энергии частиц; λ' — функция массы частицы, мольного объема газа и температуры (функция λ' отличается от λ в уравнении (IV, 132)).

Статистике Бозе — Эйнштейна подчиняются частицы, подобные фотонам, которые имеют спин, равный единице, или другому целому числу. В этой статистике распределение отличается преобладанием частиц с малой энергией; с увеличением энергии e_i наблюдается резкое уменьшение числа частиц N_i . Если выполняется условие

$$\lambda' \ll e^{e_0/kT}, \quad (IV, 135)$$

где e_0 — минимальное значение энергии частицы (при $T=0$), то из формулы (IV, 134) получаем

$$N_i = \lambda' g_i e^{-e_i/kT}. \quad (IV, 136)$$

Если имеется один моль газа, то $\sum N_i = N_A$. Подставляя в это соотношение уравнение (IV, 136) и учитывая (IV, 42), получим

$$\lambda' = \frac{N_A}{Q}. \quad (IV, 137)$$

Из (IV, 137) и (IV, 136) получим закон распределения Больцмана. Таким образом, при выполнении условия (IV, 135), которое справедливо для идеального газа, статистика Бозе — Эйнштейна дает те же результаты, что и статистика Больцмана. Для фотонов можно написать условие $\lambda' \gg e^{e_0/kT}$. Поэтому для фотонного газа (излучения) нужно применять статистику Бозе — Эйнштейна.

Ферми и Дирак предложили статистику для частиц, подобных электронам, которые подчиняются принципу Паули и обладают спином $+1/2$ или $-1/2$. По статистике Ферми — Дирака, функция распределения электронов в электронном газе имеет вид

$$N_i = \frac{g_i}{\frac{1}{\lambda''} e^{e_i/kT} + 1}, \quad (IV, 138)$$

где λ'' — функция массы частицы, мольного объема электронного газа и температуры. При выполнении условия (IV, 135) статистика Ферми — Дирака приводит к тому же закону распределения частиц по энергиям, что и статистика Больцмана.

Для электронов в металлах справедливо условие

$$\lambda'' \gg e^{e_0/kT},$$

обратное условию (IV, 135). Поэтому к электронному газу в металлах необходимо применять статистику Ферми — Дирака.

А. ОСНОВНОЙ ЗАКОН ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ
УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА — КЛАУЗИУСА.
ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 63. Основные понятия и определения.

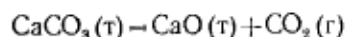
Условие равновесия компонента в двух фазах гетерогенной системы

Система, состоящая из нескольких фаз, называется гетерогенной. Фазой называется совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам и отграниченных от других частей поверхностью. Жидкие и твердые фазы называются конденсированными. Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз, называется гетерогенным или фазовым.

Вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее, называется составной частью или компонентом системы. Например, в водном растворе хлорида натрия H_2O и NaCl представляют собой компоненты.

Если в равновесной системе протекают реакции, то количества компонентов зависят друг от друга, и состав фаз можно определить по концентрациям не всех, а лишь части веществ. Наименьшее число компонентов, через которое выражается состав любой фазы, называется числом независимых компонентов данной системы. Число независимых компонентов равняется общему числу компонентов равновесной системы минус число уравнений, связывающих концентрации этих компонентов.

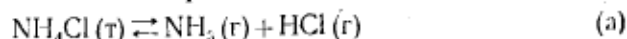
В смеси, состоящей из газообразных водорода, гелия и аргона, между которыми нет химического взаимодействия, число независимых компонентов равно числу компонентов, т. е. трем. В равновесной системе, образованной из произвольных количеств CaCO_3 , CaO и CO_2 , число независимых компонентов может быть меньше трех, так как при определенной температуре возможна реакция



в ходе которой устанавливается равновесие. При этом состав любой фазы может быть выражен двумя компонентами, так как число независимых компонентов равно $3 - 1 = 2$, где 3 — число компонентов; 1 — число связывающих их уравнений.

Константа равновесия этой гетерогенной реакции $K_p = p_{\text{CO}_2}$, где p_{CO_2} — давление CO_2 в газовой фазе. Поэтому содержание CO_2 в газовой фазе при данной температуре — постоянная величина и CO_2 не является независимым компонентом. Если известны исходные массы $\text{CaCO}_3(\text{т})$ и $\text{CaO}(\text{т})$, температура и объем системы, то количество образовавшегося $\text{CO}_2(\text{г})$ и его давление в газовой фазе может быть вычислено.

Если трехкомпонентная система, состоящая из NH_4Cl , NH_3 и HCl , образована разложением NH_4Cl



то произведение концентраций $\text{NH}_3(\text{г})$ и $\text{HCl}(\text{г})$ в газовой фазе согласно закону действия масс будет величина постоянная:

$$[\text{NH}_3][\text{HCl}] = K_p \quad (\text{V, 1})$$

Кроме того, концентрации HCl и NH_3 равны между собой:

$$[\text{NH}_3] = [\text{HCl}] \quad (\text{V, 2})$$

В этой системе — один независимый компонент. Если известно количество исходного $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{т})$, температура и объем системы, то количество компонентов $\text{NH}_3(\text{г})$ и $\text{HCl}(\text{г})$ может быть определено по уравнениям (V, 1) и (V, 2). Число независимых компонентов равно $3 - 2 = 1$, где 3 — число компонентов, 2 — число связывающих их уравнений.

Получим условие равновесия компонента в двух фазах. Общее условие равновесия в любой системе, выраженное через химические потенциалы компонентов, имеет вид

$$\sum \mu_i dn_i = 0.$$

Пусть в многокомпонентной равновесной системе компонент 1 переходит из фазы α в фазу β . Тогда изменения числа молей dn_i всех компонентов, кроме первого, равны нулю и

$$\mu_1^{(\alpha)} dn_1^{(\alpha)} + \mu_1^{(\beta)} dn_1^{(\beta)} = 0. \quad (\text{V, 3})$$

Если обозначить $dn_1^{(\alpha)} = -dn$ (так как dn молей компонента 1 уходят из фазы α), то $dn_1^{(\beta)} = dn$. Следовательно, $-\mu_1^{(\alpha)} dn + \mu_1^{(\beta)} dn = 0$. Отсюда $\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)}$.

В общем случае для i -го компонента будем иметь*

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} \quad (\text{V, 4})$$

и

$$d\mu_i^{(\alpha)} = d\mu_i^{(\beta)}. \quad (\text{V, 5})$$

* При изменении внешних условий (p или T) на бесконечно малую величину химические потенциалы компонента также изменятся на бесконечно малую величину и условие равновесия в этих новых условиях запишется так:

$$\mu_i^{(\alpha)} + d\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} + d\mu_i^{(\beta)}.$$

Учитывая соотношение (V, 4), получим (V, 5).

Таким образом, условием равновесия в гетерогенной системе является равенство химических потенциалов или равенство дифференциалов химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы.

Условие самопроизвольного перехода i -го компонента из фазы α в фазу β :

$$\mu_i^{(\alpha)} > \mu_i^{(\beta)}; d\mu_i^{(\alpha)} > d\mu_i^{(\beta)}. \quad (V, 6)$$

Условие гетерогенного равновесия между двумя конденсированными фазами может быть также выражено через парциальные летучести насыщенного пара компонента. Если фазы α и β являются конденсированными и каждая из них находится в равновесии с парообразной фазой (п), то согласно уравнению (V, 4) имеем

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha, п)}; \mu_i^{(\beta)} = \mu_i^{(\beta, п)}. \quad (V, 7)$$

Если конденсированные фазы α и β находятся в равновесии, то справедливо также соотношение (V, 5). Из (V, 7) и (V, 4) получаем

$$\mu_i^{(\alpha, п)} = \mu_i^{(\beta, п)}. \quad (V, 8)$$

С учетом (II, 177), заменяя химический потенциал через летучесть, из (V, 8) получаем

$$\mu_i^* + RT \ln f_i^{(\alpha)} = \mu_i^* + RT \ln f_i^{(\beta)},$$

отсюда

$$f_i^{(\alpha)} = f_i^{(\beta)}. \quad (V, 9)$$

Если пары подчиняются законам идеальных газов, то парциальные летучести можно заменить парциальными давлениями:

$$p_i^{(\alpha)} = p_i^{(\beta)} \quad (V, 10)$$

Таким образом, условием фазового равновесия для данного компонента в гетерогенной системе может служить равенство парциальных давлений (летучестей) насыщенного пара этого компонента над всеми фазами.

Если равновесие для i -го компонента в гетерогенной системе, состоящей из двух фаз, отсутствует, то условие самопроизвольного перехода i -го компонента из фазы α в фазу β в соответствии с формулами (V, 6) и (II, 177) может быть выражено

$$f_i^{(\alpha)} > f_i^{(\beta)}, \quad (V, 11)$$

или для идеального пара

$$p_i^{(\alpha)} > p_i^{(\beta)}. \quad (V, 12)$$

2 § 64. Основной закон фазового равновесия.

3 Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

Основной закон фазового равновесия, часто называемый правилом фаз Гиббса, является одним из важных применений второго начала термодинамики к изучению превращений в гетерогенных системах, в которых возможны как переходы веществ из одной фазы в другую (агрегатные превращения, растворение твердых веществ, перераспределение твердого вещества между двумя растворителями и др.), так и химические реакции.

Пусть система состоит из Φ фаз и содержит K независимых компонентов, которые присутствуют во всех фазах. В равновесной системе температура и давление, а также химические потенциалы каждого компонента во всех фазах одинаковы.

Состояние каждой фазы определяется температурой, давлением и концентрациями всех независимых компонентов. Для определения состава любой фазы, содержащей K независимых компонентов, достаточно указать содержание $(K-1)$ независимых компонентов. Для описания состояния Φ фаз системы требуется $\Phi(K-1)$ переменных по составу и две переменные по температуре и давлению, следовательно, всего $\Phi(K-1)+2$ переменных. Но не все эти переменные являются независимыми друг от друга, так как при равновесии распределение каждого компонента между различными фазами должно удовлетворять условию равенства его химических потенциалов во всех фазах.

Обозначим индексами 1, 2, 3, ..., K — значения химических потенциалов, соответствующих компонентам 1, 2, 3, ..., K ; индексами (1), (2), (3), ..., (Φ) — принадлежность их к соответствующим фазам. Можно составить следующее число уравнений:

$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}; \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(3)}; \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(4)}; \dots, \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(\Phi)}$, т. е. $(\Phi-1)$ уравнений

$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}; \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(3)}; \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(4)}; \dots, \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(\Phi)}$, т. е. $(\Phi-1)$ уравнений

.....

$\mu_K^{(1)} = \mu_K^{(2)}; \mu_K^{(1)} = \mu_K^{(3)}; \mu_K^{(1)} = \mu_K^{(4)}; \dots, \mu_K^{(1)} = \mu_K^{(\Phi)}$, т. е. $(\Phi-1)$ уравнений.

Общее число полученных уравнений составит $(\Phi-1)K$. Эти уравнения связывают химические потенциалы компонентов и, следовательно, уменьшают число независимых переменных, характеризующих систему, на $(\Phi-1)K$.

Обозначив через S число независимых переменных или число степеней свободы, получим

$$S = \Phi(K-1) + 2 - (\Phi-1)K$$

или

$$S = K - \Phi + 2. \quad (V, 13)$$

Соотношение (V, 13) называется основным законом фазового равновесия или уравнением Гиббса: число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую влияют только темпе-

ратура и давление, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс два.

Число степеней свободы характеризует вариантность системы, т. е. число независимых переменных (давление, температура и концентрация компонентов), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались прежними.

Из основного закона фазового равновесия следует, что число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается при росте числа фаз. При $C=0$ в равновесии находится наибольшее число фаз для данной системы.

При классификации систем их принято разделять по числу фаз на однофазные, двухфазные и т. д., по числу компонентов — на однокомпонентные, двухкомпонентные, трехкомпонентные и т. д.; по числу степеней свободы — на безвариантные ($C=0$), одновариантные ($C=1$), двухвариантные ($C=2$), трехвариантные ($C=3$) и т. д.

Если на равновесие в системе, кроме температуры и давления, могут влиять другие внешние факторы, например, электрические и магнитные поля, поле тяготения и т. п., то в уравнении (V, 13) число внешних факторов будет больше двух. Обозначив через n число внешних факторов, влияющих на равновесие в данной системе, получим

$$C = K - \Phi + n. \quad (V, 14)$$

С другой стороны, в некоторых системах изменения давления или температуры практически не влияют на равновесие. Так, небольшое изменение давления не влияет на равновесие в конденсированных системах. При этом число степеней свободы уменьшается на единицу и уравнение (V, 14) приобретает вид

$$C = K - \Phi + 1. \quad (V, 15)$$

4 Равновесие чистого вещества в двух фазах однокомпонентной системы. Рассмотрим закономерности, связанные с превращением одной фазы чистого вещества в другую. Сюда можно отнести плавление, испарение, кипение, возгонку и переход твердого тела из одной полиморфной модификации в другую. На основе соотношения (II, 149) (для обратимых процессов) и уравнения (II, 166) можно написать выражения для химического потенциала (одного моля) чистого вещества в первой и второй фазах:

$$\begin{aligned} d\mu^{(1)} &= -S^{(1)}dT + v^{(1)}dp, \\ d\mu^{(2)} &= -S^{(2)}dT + v^{(2)}dp. \end{aligned} \quad (V, 16)$$

При равновесии между фазами выполняется условие $d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$ и из уравнения (V, 16) получаем

$$\frac{\Delta S}{\Delta v} = \frac{dp}{dT}, \quad (V, 17)$$

где $\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)}$; $\Delta v = v^{(2)} - v^{(1)}$.

Для обратимых изотермных переходов $\Delta S = L/T$, где L — теплота фазового перехода; T — температура фазового перехода. Подставляя значение ΔS в (V, 17), получим выражение

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta v}, \quad (V, 18)$$

называемое уравнением Клапейрона — Клаузиуса.

Рассмотрим сначала применение уравнения Клапейрона — Клаузиуса к переходу между конденсированными фазами. Для этого (V, 18) перепишем в таком виде:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta v}{L}. \quad (V, 19)$$

Для процесса плавления в уравнении (V, 19) dT/dp — изменение температуры плавления при изменении давления на единицу; T — температура плавления, °K; L — теплота плавления; $\Delta v = v_{\text{ж}} - v_{\text{т}}$ — изменение объема в процессе плавления.

Знак производной dT/dp зависит от знака изменения объема при плавлении. Если $\Delta v > 0$ и $v_{\text{ж}} > v_{\text{т}}$, то $dT/dp > 0$. Если при плавлении объем жидкой фазы больше твердой, то с увеличением давления температура плавления повышается. Если $\Delta v < 0$, то с увеличением давления температура плавления понижается. Таким свойством обладает только небольшое число веществ: вода, висмут и некоторые другие.

Учитывая сравнительно слабую зависимость температуры перехода между конденсированными фазами от давления, можно написать:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T\Delta v}{L}. \quad (V, 20)$$

Для процессов испарения и сублимации уравнение Клапейрона — Клаузиуса (V, 19) удобно представить в другом виде. Учитывая, что $v_{\text{г}} \gg v_{\text{ж}}$, приращение объема

$$\Delta v = v_{\text{г}} - v_{\text{ж}} \quad (V, 21)$$

можно считать практически равным объему пара и заменить $\Delta v \approx v_{\text{г}}$. Для моля идеального пара или газа

$$v_{\text{г}} = RT/p. \quad (V, 22)$$

С учетом соотношений (V, 21) и (V, 22) уравнение (V, 20) принимает вид

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2}, \quad \left(\frac{d \ln p}{dT} = \frac{1}{RT^2} \right) \quad (V, 23)$$

где L — мольная теплота испарения.

Поскольку L , R , T всегда положительны, то производная $d \ln p/dT$ также всегда положительна, т. е. с ростом температуры давление насыщенного пара над жидкостью всегда увеличивается.

В узком интервале температур можно принять приближенно величину L постоянной; при этом интегрирование выражения (V, 23) дает

$$\lg p = C - \frac{L}{2,3R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (\text{V, 24})$$

где C — константа интегрирования.

Из уравнения (V, 24) видно, что зависимость $\lg p$ от $1/T$ имеет линейный характер. По тангенсу угла наклона прямой на графике в координатах $\lg p - 1/T$ можно вычислить теплоту испарения (или сублимации).

Интегрируя (V, 23) в пределах от p_1 до p_2 и соответственно от T_1 до T_2 , получим

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{L}{2,3R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}. \quad (\text{V, 25})$$

При интегрировании уравнения (V, 23) в широком интервале температур величину L нельзя считать постоянной.

Подставляя выражение (II, 75) в (V, 23) и интегрируя, получим уравнение для вычисления давления насыщенного пара над жидкостью в широком интервале температур:

$$\lg p = \frac{1}{2,3R} \left[2,3\Delta a \lg T + \frac{1}{2} \Delta b T + \frac{1}{6} \Delta c T^2 + \frac{1}{12} \Delta d T^3 + 2\Delta c \frac{1}{T^2} - \frac{B}{T} + I \right], \quad (\text{V, 26})$$

где I — постоянная интегрирования, которая называется химической постоянной; B — постоянная интегрирования.

5 § 65. Однокомпонентные гетерогенные системы. Диаграмма состояния воды

В однокомпонентных системах фазы состоят из одного вещества в различных агрегатных состояниях. Если вещество может давать различные кристаллические модификации, то каждая из них является особой фазой. Так, вода образует шесть различных модификаций льда, сера кристаллизуется в ромбической и моноклинической формах, существует белое и серое олово, известен белый, фиолетовый и черный фосфор. Каждая модификация устойчива в определенном интервале температуры и давления. Согласно (V, 13) при $K=1$ число степеней свободы будет

$$C = 3 - \Phi. \quad (\text{V, 27})$$

Таким образом, число равновесных фаз не может быть больше трех, т. е. могут существовать системы: однофазные, двухфазные и трехфазные.

Диаграмма, выражающая зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий или от ее состава, называется диаграммой состояния или фазовой диаграммой; строится она по опытным данным.

На рис. 27 приведена диаграмма состояния воды в области средних давлений. Три кривые разбивают диаграмму на поля, каждое

из которых отвечает одному из агрегатных состояний воды — пару, жидкости и льду. Кривые отвечают равновесию между соответствующими двумя фазами. Кривая OC характеризует зависимость давления насыщенного пара жидкой воды от температуры и называется кривой испарения; кривая OB — зависимость температуры замерзания воды от внешнего давления и называется кривой плавления; кривая OA — зависимость давления насыщенного пара льда от температуры и называется кривой возгонки. Точка O выражает условия одновременного равновесия между паром, льдом и жидкой водой.

Для однофазной области, обозначенной, например, точкой $1'$, число степеней свободы $C=3-1=2$. Это означает, что в известных пределах можно изменять независимо температуру и давление и это не вызовет изменения числа и вида фаз системы.

В точке 2 на кривой OC число степеней свободы $C=3-2=1$. Это указывает на возможность произвольного изменения или температуры, или давления. При этом вторая переменная должна изменяться в соответствии с первой согласно уравнению Клапейрона — Клаузиуса. Кривая OC описывается уравнением Клапейрона — Клаузиуса (V, 23) для процесса испарения. Кривая OB отвечает уравнению (V, 19) для процесса плавления, а кривая OA , характеризующая процесс возгонки льда, может быть также описана уравнением (V, 23). Кривая OD определяет давление насыщенного пара над переохлажденной водой. Такое состояние неустойчиво, так как переохлажденная вода всегда обладает большим давлением пара, т. е. большим химическим потенциалом, чем лед при той же температуре [см. уравнение (V, 12)]. Переохлажденная вода находится в метастабильном равновесии с паром. При внесении в такую воду нескольких кристалликов льда произойдет быстрое замерзание ее.

В точке O в равновесии сосуществуют три фазы и число степеней свободы $C=3-3=0$, т. е. система безвариантна. Это означает, что фазы воды могут находиться в равновесии только при определенных условиях: $p=4,579$ мм рт. ст. и $t=0,0076^\circ\text{C}$. При атмосферном давлении лед тает при 0°C , т. е. при более низкой температуре, чем в тройной точке. Это объясняется тем, что кривая равновесного сосуществования воды и льда наклонена влево и удельный объем льда больше, чем воды. Поэтому в соответствии с уравнением (V, 19) при давлении 760 мм рт. ст. температура плавления льда ниже, чем при давлении 4,579 мм рт. ст. в тройной точке (см. рис. 27); при этом система двухфазная, так как под давлением больше 4,579 мм рт. ст. парообразная фаза существовать не может.

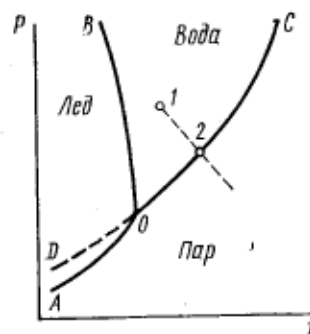


Рис. 27. Диаграмма состояния воды при средних давлениях

$p = 4,579$ мм рт.
 $t = 0,0076^\circ\text{C}$

Если к системе в тройной точке подводить тепло, то оно будет расходоваться на плавление льда, но ни температура, ни давление пара не изменятся до тех пор, пока в системе сосуществуют три фазы, так как $C=0$. Когда же весь лед расплавится, то останутся две равновесные фазы: жидкость и пар; система становится одно-вариантной ($C=1$) и при дальнейшем нагревании процесс пойдет в соответствии с кривой испарения ОС.

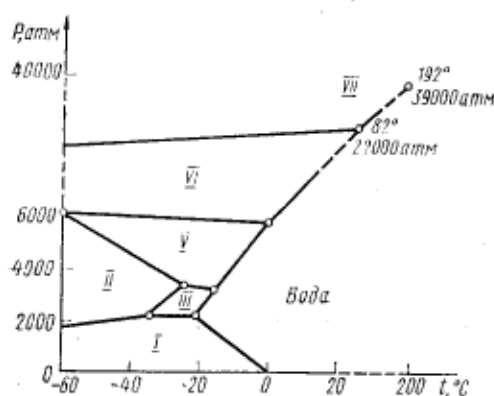


Рис. 28. Диаграмма состояния воды при высоких давлениях

ной точке вызовет образование льда, и пока вся вода не превратится в лед, температура и давление пара будут оставаться постоянными; при дальнейшем охлаждении системы, когда останутся только две фазы (лед и пар), система станет одно-вариантной и процесс конденсации пара пойдет в соответствии с кривой ОА.

На рис. 28 представлена диаграмма состояния воды при высоких давлениях. Лед имеет шесть модификаций I—VII*.

Наименьшей плотностью обладает обычный лед I, устойчивый при невысоких давлениях; его плотность меньше плотности воды, что следует из уравнения Клапейрона — Клаузиуса (V, 19), так как кривая равновесия лед I — жидкая вода наклонена влево, т. е. с повышением давления температура его плавления понижается. Обычный лед обладает очень рыхлой кристаллической структурой, но при высоких давлениях он переходит в более плотные кристаллические модификации. Лед II находится в равновесии только с твердыми фазами I, III, V, остальные же модификации льда — в равновесии как с твердыми фазами, так и с водой. Модификации льдов III—VII обладают большей плотностью, чем жидкая вода; поэтому их кривые плавления в соответствии с уравнением (V, 23) имеют на диаграмме наклон вправо. Плотность льда VI при 0°C почти в 1,5 раза больше, чем льда I.

В рассмотренной диаграмме имеется семь тройных точек, отвечающих безвариантным системам. Каждой из них соответствуют определенные температура и давление.

6 § 66. Моно- и энантиотропные фазовые переходы

Если твердое вещество может образовывать несколько кристаллических полиморфных модификаций, то на диаграмме состояний

* Ранее предполагалось существование модификации лед IV, которая в дальнейшем не подтвердилась.

p — T следует различать моно- и энантиотропные фазовые переходы между ними (рис. 29).

Энантиотропные превращения. Полиморфное превращение, когда данная кристаллическая модификация при изменении внешних условий, например температуры, переходит в другую модификацию и при восстановлении прежних условий возвращается в первоначальную форму, называется энантиотропным превращением. При этом температура взаимного перехода (точка O) обеих полиморфных модификаций расположена ниже их температур плавления (точки O_3 и O_4 на рис. 29, а). Кривая равновесия жидкость — пар CC' расположена выше точки O пересечения кривых AA' и BB' равновесия соответственно α - и β -полиморфных модификаций с паром (см. рис. 29, а).

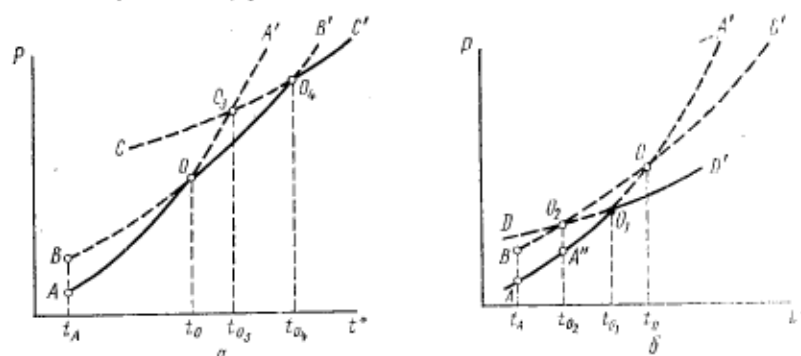


Рис. 29. Диаграмма состояния однокомпонентной системы с энантиотропными (а) и монокотропными (б) фазовыми превращениями

В интервале температур, соответствующих точкам A и O на рис. 29, а, более устойчива α -модификация, так как давление пара на участке AO ниже, чем на участке BO . В интервале температур между точками O и O_4 более устойчивой является β -модификация, которой соответствует кривая BB' . Между точками O_4 и C' устойчивой является жидкая фаза (кривая CC'). Участки кривых, расположенные выше кривой AOO_4C' , соответствуют неустойчивым метастабильным равновесным состояниям (отрезки BO , OA' , CO_4 , O_4B'). При повышении температуры выше t_0 более устойчивой будет β -модификация и α -модификация переходит в β -модификацию. При понижении температуры ниже t_0 происходит обратный переход.

Полиморфное превращение, когда самопроизвольный переход одной метастабильной модификации в другую возможен, а обратный самопроизвольный переход неосуществим, называется монокотропным превращением. При этом точка взаимного перехода обеих полиморфных модификаций расположена выше температуры их плавления O_1 и O_2 (рис. 29, б).

Кривая равновесия жидкость — пар DD' расположена ниже точки O пересечения кривых AA' и BB' равновесия двух полиморфных модификаций с паром. На участке кривой AO_1 устойчива

α -модификация, так как в интервале температур $t_A - t_{O_1}$ давление пара β -модификации (кривая BB') и жидкости (кривая DD') выше, чем α -модификации (кривая AA'). На участке кривой O_1D' устойчивым является жидкое состояние. β -Модификация при всех температурах между точками B и O_2 неустойчива, так как давление пара этой модификации на участке BO_2 выше давления пара α -модификации на участке AA'' при одинаковых температурах. Поэтому метастабильная β -модификация превращается в устойчивую α -модификацию. Обратный процесс невозможен, так как в точке O происходит плавление устойчивой α -модификации при температуре равновесия t_0 обеих модификаций.

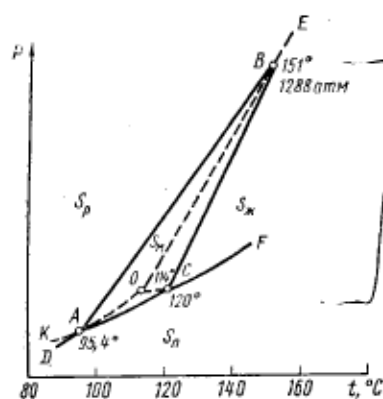


Рис. 30. Диаграмма состояния серы

Примером энантиотропного превращения может служить переход ромбической серы в моноклиническую и обратно. Если ромбическую серу S_ρ нагревать, то выше $95,4^\circ\text{C}$ она будет превращаться в моноклиническую серу S_m ; при $95,4^\circ\text{C}$ обе формы находятся в равновесии. Сера может находиться в четырех фазах: парообразной, жидкой и двух кристаллических, условия существования которых приведены на диаграмме состояния серы, изображенной на рис. 30. На диаграмме имеются четыре области S_ρ , S_m , $S_ж$ и S_n , отвечающие устойчивому существованию четырех фаз серы. На диаграмме имеются четыре тройные точки. В точке A при $95,4^\circ\text{C}$ ромбическая сера S_ρ превращается в моноклиническую серу S_m . Эта точка отвечает безвариантному равновесию трех фаз: двух твердых (S_ρ и S_m) и одной газообразной и называется точкой превращения. В точке C при 120°C моноклиническая сера плавится; здесь осуществляется безвариантное равновесие трех фаз серы: жидкой, твердой S_m и парообразной. В точке B в равновесии с жидкой серой $S_ж$ находятся две ее кристаллические модификации. В точке O сосуществуют перегретая ромбическая сера (кривая OB), переохлажденная жидкая сера (кривая OC) и пар (кривая AO), давление которого выше давления пара, равновесного с моноклинической серой (кривая AC). Такой пар будет пересыщенным относительно пара, равновесного с S_m . В точке O три неустойчивые фазы образуют метастабильную, малоустойчивую систему.

Кривая AB показывает, как изменяется температура превращения $S_\rho \rightleftharpoons S_m$ с изменением давления. Кривая CB характеризует изменение температуры плавления S_m с изменением давления: с повышением давления температура плавления S_m увеличивается и поэтому кривая CB имеет наклон вправо. Из уравнения (V, 19) Клапейрона—Клаузиуса следует, что для процесса плавления величина Δv положительна, т. е. удельный объем жидкой серы больше удельно-

го объема S_M . Кривые DA , AC и CF характеризуют равновесия $S_p - S_n$, $S_M - S_n$ и $S_M - S_p$.

Кривые AO , OC и OB относятся к метастабильным равновесиям. При давлении больше 1288 атм сера ромбическая превращается при нагревании в жидкую фазу, минуя фазу S_M , которая является устойчивой только в области ABC .

Примером монотропного превращения служит бензофенон ($C_{12}H_{10}O$), диаграмма состояния которого представлена на рис. 31.

У бензофенона α -модификация, плавящаяся при $25^\circ C$, всегда метастабильна и может самопроизвольно превращаться только в β -модификацию, плавящуюся при $48^\circ C$, но не обратно. Кривая AC характеризует равновесие между α -модификацией и паром; кривая BD — равновесие между β -модификацией и паром. Обе модификации при атмосферном давлении плавятся соответственно в точках C и D .

Давление пара α -модификации во всей области существования ее кристаллов выше давления пара β -модификации. Поэтому самопроизвольное превращение возможно лишь в направлении от α - к β -модификации. При фазовых переходах сначала образуется менее устойчивая модификация, т. е. процесс идет по ступеням (правило ступеней Оствальда). В рассматриваемом случае при переохлаждении жидкого бензофенона до температуры t_1 (точка E ; давление пара p_E) из него сначала выделяются кристаллы метастабильной α -фазы (точка A ; давление пара p_A), которые затем при дальнейшем охлаждении переходят в кристаллы β -фазы (точка B ; давление пара p_B).

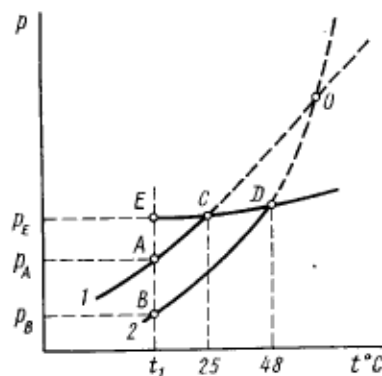


Рис. 31. Диаграмма монотропных превращений бензофенона

Б. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

§ 67. Физико-химический анализ. Термический анализ

Изучение многокомпонентных систем, образующих несколько фаз, производится при помощи физико-химического анализа.

В основе физико-химического анализа лежит изучение зависимости состава системы (или других параметров состояния: температуры, давления) от ее физических свойств (плотности, вязкости, электропроводности и др.). Найденные из опыта зависимости изображаются в виде диаграмм состояния состав — свойство. Для двухкомпонентных систем свойства откладываются обычно на оси ординат, а состав — на оси абсцисс.

Изучение диаграмм состояния позволяет выяснить характер взаимодействия компонентов системы, а также судить о химическом составе и границах существования фаз и др.

Исследование диаграмм основано на принципах непрерывности и соответствия, введенных в химию Н. С. Курнаковым. Согласно принципу непрерывности при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (давление, температура, концентрация), свойства ее отдельных фаз изменяются также непрерывно до тех пор, пока не изменится число или характер ее фаз. При появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы изменяются скачком.

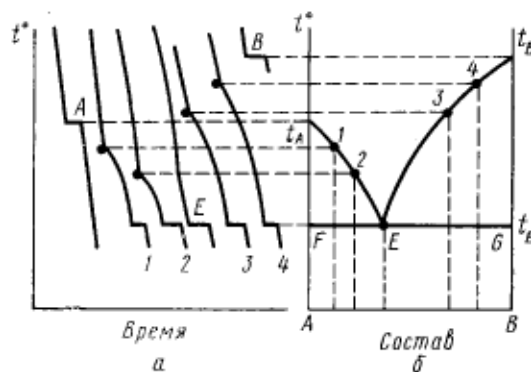


Рис. 32. Построение по кривым охлаждения диаграммы плавкости двухкомпонентной системы

Согласно принципу соответствия каждой фазе или каждому комплексу равновесных фаз соответствует на диаграмме определенный геометрический образ.

Физико-химический анализ является наиболее общим методом исследования превращения веществ и широко применяется в химии и химической технологии. Он получил широкое распространение при изучении гетерогенных систем в металлургии, технологии силикатов, галургии, при перегонках жидкостных смесей, минералогии и других областях науки и техники.

Одним из наиболее распространенных видов физико-химического анализа является термический анализ, который представляет совокупность экспериментальных методов определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз. На рис. 32 показан способ построения диаграммы состояния (диаграммы плавкости) при помощи термического анализа. На рис. 32, а представлены кривые охлаждения расплавов или растворов различного состава. По кривым охлаждения построена диаграмма состояния двухкомпонентной системы (рис. 32, б). К основным типам диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем относятся диаграммы с эвтектикой, с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящими-

ся химическими соединениями, с ограниченной и неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах.

Из основного закона равновесия фаз Гиббса следует, что для двухкомпонентной системы с конденсированными фазами при постоянном давлении число степеней свободы в соответствии с уравнением (V, 15) при $K=2$ равно

$$C=3-\Phi. \quad (V, 28)$$

При этом число равновесных фаз не может быть больше $\Phi=3$ (при $C=0$), а число степеней свободы не может быть больше $C=2$ (при $\Phi=1$). Переменными являются температура и состав фаз.

§ 68. Системы с эвтектикой

Одним из основных типов диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем является диаграмма состояния с эвтектикой, приведенная на рис. 33, а. Такую диаграмму состояния

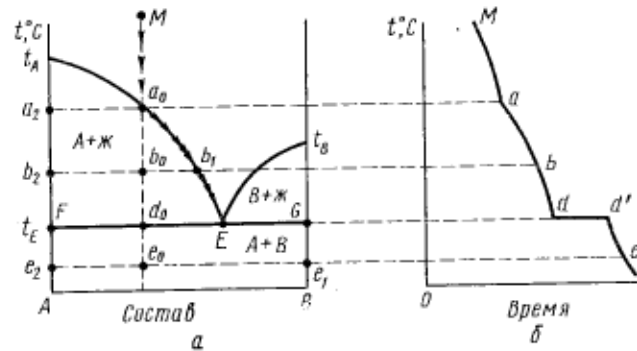


Рис. 33. Диаграмма состояния системы с эвтектикой

дают компоненты А и В, которые в твердом виде не образуют между собой химического соединения или твердого раствора. Диаграмма состояния рассматривается для расплава. Все сказанное о ней справедливо также для раствора.

Температуры плавления чистых компонентов А и В отмечены точками t_A и t_B . Кривая $t_A E$ соответствует составу расплава; каждая точка на ней характеризует равновесие расплава с кристаллами вещества А, т. е. показывает растворимость вещества А в расплаве при данной температуре. Кривая $t_B E$ указывает состав расплава, который при соответствующей температуре находится в равновесии с кристаллами вещества В; каждая точка на кривой $t_B E$ отражает растворимость вещества В в расплаве. Кривые $t_A E$ и $t_B E$ называются линиями ликвидуса.

Точка Е пересечения кривых $t_A E$ и $t_B E$ показывает температуру и состав расплава, который одновременно находится в равновесии с кристаллами вещества А и вещества В. Точка Е называется эвтектической точкой. Расплав, соответствующий точке Е, называется

эвтектическим расплавом, а температура t_E называется эвтектической температурой. Смесь кристаллов веществ А и В, которая одновременно выпадает при температуре t_E , называется твердой эвтектикой. Твердая эвтектика состоит из двух твердых фаз (кристаллов А и В).

Каждая точка на прямой FG показывает состав системы, состоящий из расплава (точка E), и двух твердых фаз: кристаллов А и В. Линия FG называется эвтектической прямой или линией солидуса. Ниже этой прямой жидкая фаза отсутствует.

Линиями ликвидуса $t_A E$ и $E t_B$ и солидуса FG диаграмма делится на четыре площади (рис. 33, а). Площадь выше линии ликвидуса $t_A E t_B$ — одна фаза (расплав). Остальные три площади: $t_A F E$ — расплав + кристаллы А; $t_B G E$ — расплав + кристаллы В; $A F G B$ — смесь кристаллов А и В.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного фигуративной точкой M на диаграмме (см. рис. 33, а). Фигуративной точкой называется любая точка на диаграмме, характеризующая температуру и состав системы в целом.

В точке M имеем двухвариантную систему $\Phi=1$ и $C=3-1=2$, т. е. можно менять произвольно температуру и состав расплава (в определенных пределах), не меняя числа фаз.

При понижении температуры до точки a_0 (точнее до температуры немного ниже точки a_0) начинается выпадение первых кристаллов вещества А. При этом $\Phi=2$ и $C=3-2=1$, т. е. имеем одновариантную систему. Это значит, что можно менять произвольно только температуру, а состав расплава при каждой температуре определяется кривой $t_A E$.

При дальнейшем охлаждении системы продолжается понижение температуры и выпадение кристаллов А из расплава. В результате расплав обогащается компонентом В. В фигуративной точке b_0 система продолжает оставаться двухфазной одновариантной. Для определения состава расплава проводим через точку b_0 горизонтальную линию $b_2 b_1$, которая называется коннодой. По точкам b_2 и b_1 определяют температуру и состав равновесных (сопряженных) фаз: точка b_2 — состав твердой фазы (кристаллы А); точка b_1 — состав расплава.

Кривая охлаждения на рис. 33, б в интервале температур между точками a и d опускается более полого, чем на участке Ma . Это объясняется тем, что при кристаллизации вещества А из расплава выделяется теплота, которая замедляет падение температуры. При дальнейшем охлаждении температура понижается до эвтектической температуры t_E (см. рис. 33, а) и система достигает фигуративной точки d_0 . При этом состав расплава в точке E становится эвтектическим и начинается выпадение твердой эвтектики, т. е. смеси кристаллов А и В.

В точке d_0 (после выпадения первых кристаллов В) находятся в равновесии три фазы: одна жидкая и две твердые ($\Phi=3$) и число степеней свободы равно $C=3-3=0$, т. е. в точке d_0 имеется безвариантная трехфазная двухкомпонентная система. Значение $C=0$ показывает, что три данные фазы могут находиться в равновесии толь-

ко при вполне определенных условиях, когда температура равна эвтектической температуре t_E , а раствор имеет эвтектический состав (точка E). Ни температуру, ни состав расплава нельзя менять произвольно, не меняя числа фаз. Согласно закону фазового равновесия Гиббса кристаллизация эвтектики из раствора должна происходить при постоянной температуре. Кроме того, соотношение масс кристаллов A и B в выпадающей эвтектике должно быть таким же, как и весовое содержание веществ A и B в расплаве эвтектического состава. На кривой охлаждения (см. рис. 33, б) выпадение твердой эвтектики представлено прямой dd' . В связи с тем, что кристаллы A и B при кристаллизации твердой эвтектики выпадают одновременно и у них нет условий для роста, твердая эвтектика имеет мелкокристаллическое строение. Застывший расплав состава e_0 (при температуре ниже t_E) состоит из сравнительно крупных кристаллов A , которые выпадали в интервале температур между точками a_0 и d_0 , и мелкокристаллической смеси кристаллов A и B в твердой эвтектической смеси.

Процесс кристаллизации в фигуративной точке d_0 при температуре t_E заканчивается полным застыванием жидкого расплава. После исчезновения в системе жидкой фазы остаются две твердые фазы (кристаллы A и B ; $\Phi=2$); число степеней свободы становится равным $S=3-2=1$. Это означает, что температура может меняться произвольно, так как состав фаз перестал быть переменным (имеются две твердые фазы из чистых веществ A и B). В точке e_0 продолжается охлаждение двух твердых фаз ($S=1$).

Линия, показывающая изменение состава жидкой фазы от начала процесса охлаждения расплава до ее исчезновения, называется путем кристаллизации. На рис. 33, а путь кристаллизации при охлаждении расплава M изображается кривой Ma_0b_1E .

На рис. 34 представлена диаграмма состояния системы $H_2O - KCl$ с эвтектикой. При $0^\circ C$ растворимость KCl в воде 21,9% (точка a). При $180^\circ C$ и 1 атм насыщенный раствор KCl , содержащий 43,3% соли, закипает, поэтому дальнейший ход кривой EaB обрывается.

При смешении льда (или снега) с кристаллами KCl лед начинает таять, соль растворяется в воде и при достаточном количестве льда и соли образуется трехфазная система, состоящая из льда, кристаллов KCl и раствора KCl . В трехфазной системе число степеней свободы равно $S=3-3=0$. Таким образом, три фазы могут существовать при эвтектической температуре $-11,1^\circ C$ и составе раствора 19,8% KCl . Поэтому пока в системе имеются три фазы, в

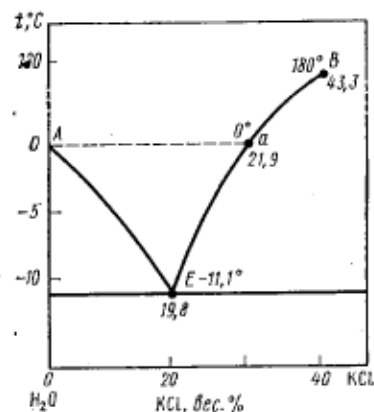


Рис. 34. Диаграмма состояния системы вода — хлорид калия

равновесной смеси поддерживается температура — $11,1^{\circ}\text{C}$. На этом принципе основано применение холодильных смесей.

§ 69. Системы с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями. Правило рычага

Если компоненты А и В могут образовать твердое химическое соединение АВ, плавящееся без разложения, т. е. конгруэнтно, то на диаграмме состояния, приведенной на рис. 35, кривая ликвидуса

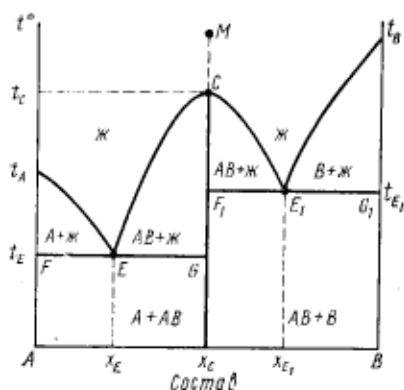


Рис. 35. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

ма состояния представляет собой сочетание двух диаграмм состояния с эвтектикой А—АВ и АВ—В.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного фигуративной точкой М и отвечающего составу конгруэнтно плавящегося химического соединения АВ.

При этом составе число независимых компонентов равно единице, так как система может быть образована из одного химического соединения АВ. При температуре t_C из расплава выпадают кристаллы АВ ($\Phi=2$) и число степеней свободы $S=1+2-1=0$, т. е. система безвариантна и кристаллизуется при постоянной температуре.

Твердое химическое соединение постоянного состава — это одна фаза, одна кристаллическая решетка, в которой частицы ком-

образует максимум в точке С, когда состав кристаллической фазы совпадает с составом жидкой фазы*. По обе стороны от нее находятся эвтектики Е и E_1 . Если состав системы находится между чистым компонентом А и химическим соединением АВ, то при эвтектической температуре t_E расплав состава x_E сосуществует с кристаллами А и АВ. Если состав системы лежит между химическим соединением АВ и компонентом В, то при температуре, соответствующей эвтектической точке E_1 , расплав состава x_{E_1} сосуществует с кристаллами АВ и В. Таким образом, рассматриваемая диаграм-

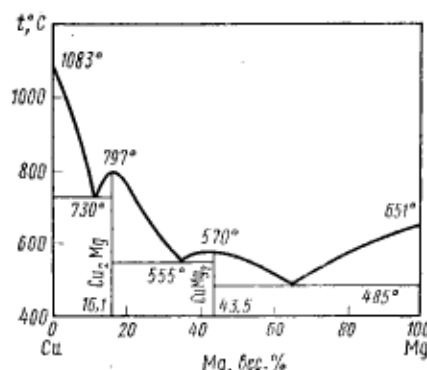


Рис. 36. Диаграмма состояния системы медь — магний

* В общем случае состав твердого химического соединения может быть A_mB_n . В дальнейшем химическое соединение будет обозначаться АВ.

понентов правильно чередуются, причем соотношение между компонентами в кристаллической решетке повсюду одно и то же.

На рис. 36 приведена диаграмма состояния системы магний — медь с двумя конгруэнтно плавящимися соединениями, на которой имеются два максимума на кривой ликвидуса. Максимум при 570°C отвечает соединению CuMg_2 , а максимум при 797°C — соединению Cu_2Mg . Диаграмму этой системы можно представить в виде диаграмм состояния с эвтектикой для трех систем: $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{Mg}$; $\text{Cu}_2\text{Mg} - \text{CuMg}_2$; $\text{CuMg}_2 - \text{Mg}$.

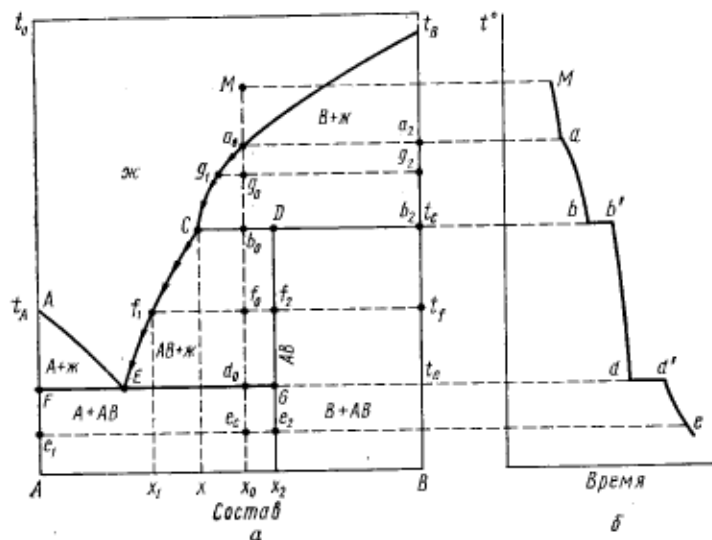


Рис. 37. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся incongruently

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, на которой компоненты A и B могут образовать соединение AB, плавящееся incongruently, т. е. с разложением, приведена на рис. 37. Incongruently плавящееся химическое соединение AB устойчиво только ниже температуры t_C . Поэтому при малейшем повышении температуры выше t_C это твердое соединение распадается и образуются две фазы: кристаллы компонента B и расплав состава x (точка C).

При охлаждении расплава состава M в точке a_0 , находящейся на линии ликвидуса CB, начнется выделение кристаллов компонента B. В интервале температур между точками a_0 и b_0 система является двухфазной и одновариантной: $C = 3 - 2 = 1$.

В точке b_0 при температуре t_C начинается и продолжается кристаллизация соединения AB, состав которого соответствует x_2 (точка D). При этом в равновесии находятся три фазы: расплав, кристаллы AB и B; причем число степеней свободы равно нулю: $C = 3 - 3 = 0$, что указывает на постоянство температуры t_C , состава раствора x (точка C) и состава химического соединения x_2 (точка D).

Чтобы состав расплава не изменялся, одновременно с кристаллизацией АВ ранее выпавшие кристаллы В должны растворяться, поддерживая постоянным содержание компонента В в расплаве. Точка С называется перитектикой (или переходной), температура t_c — перитектической температурой и расплав — перитектическим расплавом. В перитектической точке, так же как и в эвтектической точке, в равновесии находятся расплав и две твердые фазы. Однако процессы при охлаждении трехфазной системы существенно различаются. В эвтектической точке одновременно выпадают две твердые фазы, а в перитектической точке одна твердая фаза выпадает, а другая растворяется. На кривой охлаждения при перитектической температуре наблюдается горизонтальный участок (линия bb' на рис. 37, б).

Процесс охлаждения в точке b_0 (рис. 37, а) заканчивается растворением всех ранее выпавших кристаллов В. Остается двухфазная система, состоящая из расплава и кристаллов АВ. Число степеней свободы $S=3-2=1$. Температура при охлаждении двухфазной системы понижается и из расплава выпадают кристаллы АВ. При этом каждой температуре соответствует определенный состав расплава (кривая CE). Дальнейшее охлаждение расплава (фигуративные точки f_0, d_0, e_0) описывается диаграммой состояния А—АВ с эвтектикой.

Диаграмма состояния позволяет не только определить число равновесных фаз и их состав, но и соотношение между массами различных фаз при помощи так называемого правила рычага. Фигуративной точке f_0 соответствует система, содержащая x_0 вес. % компонента В. Эта система состоит из двух фаз: кристаллов АВ и расплава, в которых содержание компонента В составляет соответственно x_1 и x_2 вес. %. Общий материальный баланс можно представить в виде уравнения

$$P_0 = P_1 + P_2, \quad (V, 29)$$

где P_0 — масса всей системы; P_1 и P_2 — массы кристаллов АВ и расплава соответственно.

Материальный баланс компонента В можно описать уравнением

$$P_0 \frac{x_0}{100} = P_1 \frac{x_1}{100} + P_2 \frac{x_2}{100}. \quad (V, 30)$$

Исключая P_0 из уравнений (V, 29) и (V, 30), получаем соотношение

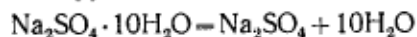
$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{x_0 - x_1}{x_2 - x_0}, \quad (V, 31)$$

называемое правилом рычага.

Решая совместно уравнения (V, 31) и (V, 29), можно найти две неизвестные величины P_1 и P_2 , если заданы P_0, x_1 и x_2 .

Примером диаграммы состояния с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением может служить диаграмма состояния $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 38). Кривая E_1B характеризует зависимость растворимости $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ от температуры. Из рис. 38 видно, что растворимость $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в воде с повышением температуры

растет до перитектической температуры $32,4^\circ$, при которой декагидрат разлагается по уравнению



После разложения декагидрата в равновесии находятся безводный сульфат натрия и насыщенный раствор. При дальнейшем повышении температуры концентрация Na_2SO_4 в растворе уменьшается в соответствии с кривой BC . Это объясняется тем, что растворение Na_2SO_4 в воде сопровождается выделением тепла. Поэтому с ростом температуры его растворимость согласно принципу подвижного равновесия Ле-Шателье — Брауна понижается.

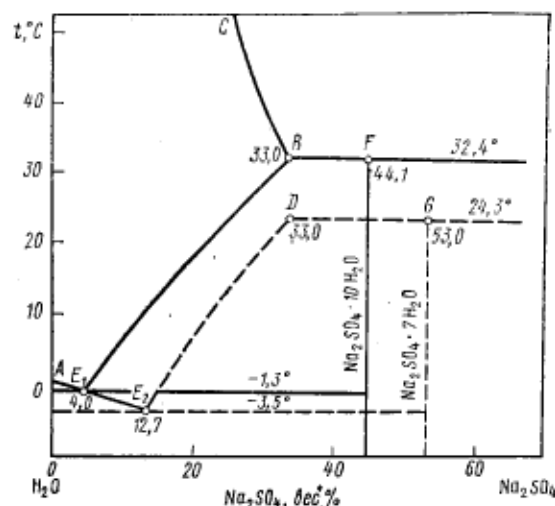


Рис. 38. Диаграмма состояния системы вода — сульфат натрия

Кривая E_2D описывает зависимость растворимости неустойчивого гептагидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который может существовать в области температур от $-3,5$ до $24,3^\circ$. Гептагидрат при всех температурах является метастабильной фазой. Он образуется в результате пересыщения растворов и легко переходит в устойчивые фазы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или Na_2SO_4 .

§ 70. Системы с твердыми растворами, компоненты которых взаимно неограниченно и ограниченно растворимы

Твердыми растворами называются однородные системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов. Различают твердые растворы двух типов: внедрения и замещения. В твердых растворах внедрения частицы (атомы, молекулы или ионы) одного компонента размещаются между узлами кристаллической решетки другого компонента. Растворы внедрения получаются, например, при

растворении в металлах неметаллов — бора, углерода, водорода, азота.

В твердых растворах замещения частицы (атомы или ионы) одного компонента замещают в узлах кристаллической решетки частицы другого компонента (изоморфизм*). В твердых растворах замещения тип решетки и число атомов сохраняются, но изменяются ее объем и плотность. Для образования твердых растворов замещения необходимо выполнение ряда условий. Например, для соединений

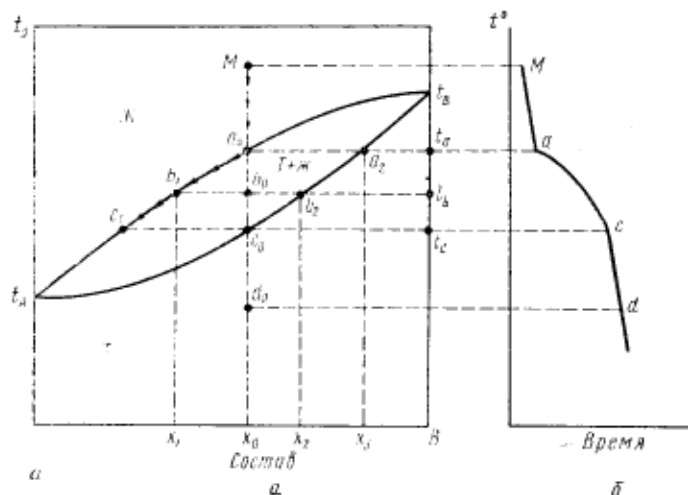


Рис. 39. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии:
а — без эвтектических точек; б — кривая охлаждения

с ионными кристаллическими решетками требуется аналогия химического строения компонентов, равенство знаков зарядов ионов, возможная близость радиусов ионов, сходство симметрии и размеров кристаллических ячеек. Частицы двух изоморфных компонентов замещают друг друга в узлах кристаллической решетки совершенно хаотично.

Твердые растворы могут получаться как из химических соединений (например, K_2SO_4 и Rb_2SO_4 ; $KMnO_4$ и $KClO_4$), так из простых веществ (например, Cu и Au ; Ag и Pt). К твердым растворам относятся бертоллиды, кристаллическая структура которых отличается от кристаллических структур исходных компонентов.

Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов А и В в жидком и твердом состояниях представлена на рис. 39. Ниже линии солидуса $t_A c_0 f_B$ находится область существования твердых растворов; выше линии ликвидуса $t_A a_0 f_B$ расположена

* Изоморфизмом называется свойство атомов или ионов химических соединений замещать друг друга в кристаллической решетке.

область жидких растворов; между линиями солидуса и ликвидуса находится область равновесного сосуществования жидких и твердых растворов. Рассмотрим охлаждение расплава, обозначенного фигуративной точкой M . При температуре t_a в точке a_0 начинается кристаллизация твердого раствора и образуется двухфазная система, состоящая из расплава состава x_0 , находящегося в равновесии с твердым раствором состава x_2 . В интервале температур от t_a до t_c число степеней свободы равно единице ($C=3-2=1$) и каждой температуре соответствуют определенные составы жидкого и твердого раствора. Например, система состава x_0 в фигуративной точке b_0 .

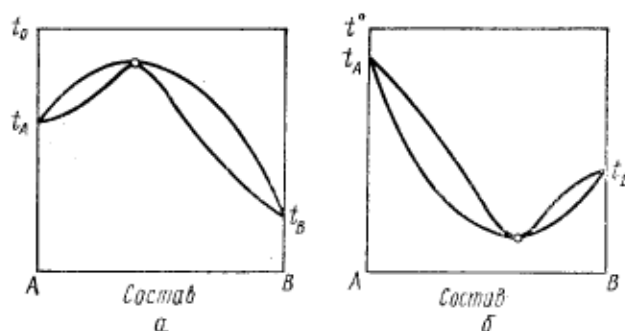


Рис. 40. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью в твердом виде с экстремальными точками с максимумом (а) и минимумом (б)

состоит из двух фаз: жидкого раствора состава x_1 (точка b_1) и твердого раствора состава x_2 (точка b_2).

Согласно правилу рычага для фигуративной точки b_0

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{x_2 - x_0}{x_0 - x_1}, \quad (V, 32)$$

$$P_1 + P_2 = P_0, \quad (V, 33)$$

где P_0 — масса расплава; P_1 и P_2 — массы расплава и твердого раствора. Полное затверждение расплава произойдет при температуре t_c ; при этом состав x_0 твердого раствора (точка c_0) соответствует составу x_0 исходного расплава a_0 . Так как на диаграмме состояния нет точек, в которых в равновесии находились бы три фазы и число степеней свободы было бы равно нулю, то на кривой охлаждения (рис. 39, б) нет горизонтальных участков. Путь кристаллизации изображается кривой $Ma_0b_1c_1$.

На рис. 40, а и б представлен другой тип диаграммы состояния с неограниченной растворимостью в твердом состоянии. В экстремальной точке составы жидкого и твердого растворов совпадают.

Различают диаграммы состояния с ограниченной растворимостью 1-го и 2-го типов. Систему с двумя твердыми растворами, устойчивыми при всех температурах, можно описать диаграммами состояния 1-го типа (рис. 41).

Кривые $t_A E$ и $t_B E$ (линии ликвидуса) изображают состав расплавов, которые находятся в равновесии с твердыми растворами. Кривые $t_A D$ и $t_B C$ (линии солидуса) указывают состав твердых растворов, которые находятся в равновесии с соответствующими расплавами. Площадь $t_A D F$ соответствует твердому раствору α и

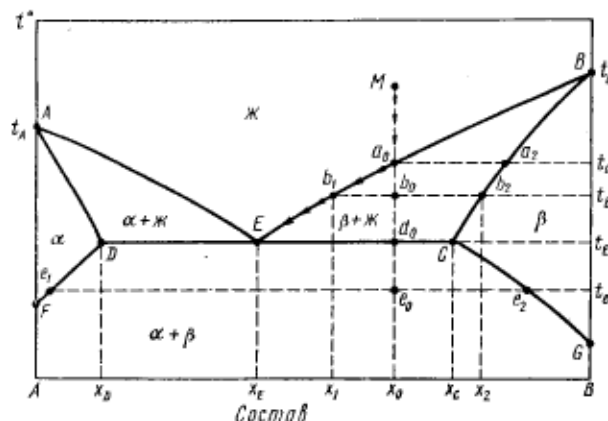


Рис. 41. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (1-й тип)

площадь $t_B C G$ — твердому раствору β . Кривые $D F$ и $C G$ указывают составы двух равновесных твердых растворов.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, характеризуемого фигуративной точкой M на рис. 41. В интервале температур от t_A до t_E имеем двухфазные одновариантные системы ($C-3-2=1$).

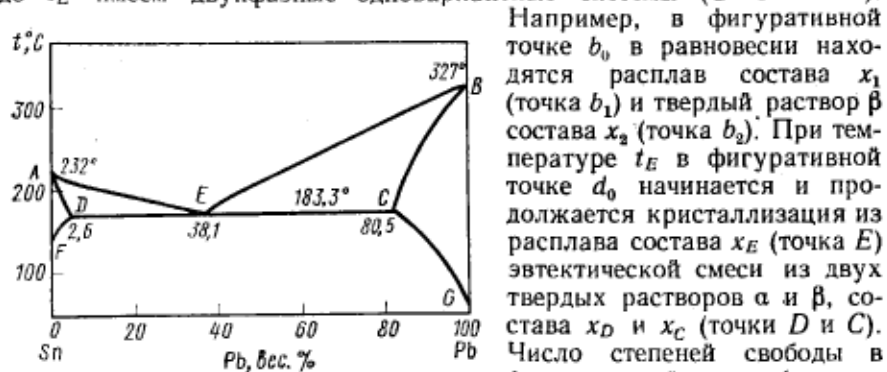


Рис. 42. Диаграмма состояния системы олово — свинец

Например, в фигуративной точке b_0 в равновесии находятся расплав состава x_1 (точка b_1) и твердый раствор β состава x_2 (точка b_2). При температуре t_E в фигуративной точке d_0 начинается и продолжается кристаллизация из расплава состава x_E (точка E) эвтектической смеси из двух твердых растворов α и β , состава x_D и x_C (точки D и C). Число степеней свободы в фигуративной точке d_0 равно нулю ($C-3-3=0$) и поэтому все условия (температура

и состав трех фаз) остаются постоянными, пока в равновесии находятся три фазы. После застывания расплава остаются два равновесных твердых раствора (α и β) и температура понижается ($C-3-2=1$). При температуре t_e фигуративной точке e_0 соответ-

ствуется равновесие твердого раствора α (точка e_1) и твердого раствора β (точка e_2). Путь кристаллизации изображается кривой Ma_0b_1E .

На рис. 42 приведена диаграмма состояния системы олово — свинец с ограниченной растворимостью в твердом состоянии.

Для систем с диаграммой состояния 2-го типа один из твердых растворов устойчив только до определенной температуры (рис. 43).

При охлаждении расплава (см. рис. 43), характеризуемого фигуративной точкой M_1 , до температуры t_a (точка a_0) из него начнут выделяться кристаллы твердого раствора β (точка a_1). При дальней-

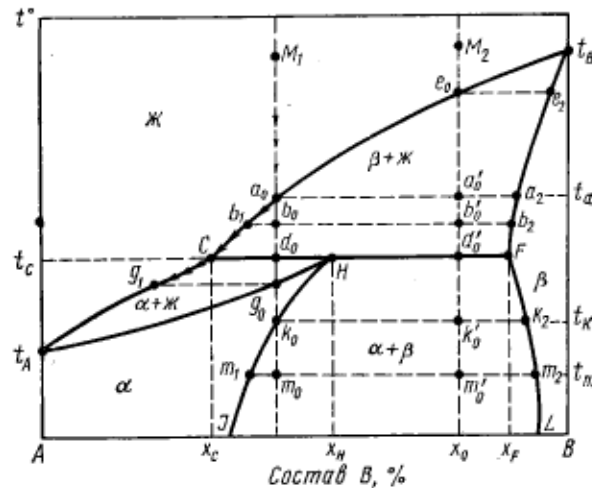


Рис. 43 Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (2-й тип)

шем охлаждении системы состав твердого раствора изменяется по кривой — a_2F , а состав расплава по кривой — a_0C . При температуре t_c (и ниже) твердый раствор α состава x_H становится устойчивым (точка H). Поэтому при охлаждении системы до температуры t_c начинают выпадать кристаллы твердого раствора α . Число степеней свободы в трехфазной системе равно нулю ($\Phi=3, C=0$); температура t_c и состав трех фаз x_C, x_H, x_F должны оставаться постоянными (точки C, H, F). Для поддержания постоянного состава x_C расплава в процессе кристаллизации твердого раствора α (состав x_H) ранее выпавшие кристаллы твердого раствора β (состав x_F) должны растворяться. Прямая CF — перитектическая прямая; температура t_c — перитектическая температура.

Процесс закончится исчезновением β -кристаллов ($\Phi=2; C=1$). При дальнейшем охлаждении двухфазной системы (расплав и твердый раствор α) продолжается понижение температуры и кристаллизация твердого раствора α . Состав расплава меняется по кривой Cg_1 и состав твердого раствора α — по кривой Hg_0 . В точке g_0 весь расплав закристаллизуется. Далее от точки g_0 до точки k_0 следует

охлаждение твердого раствора ($\Phi=1$; $C=2$). Любая фигуративная точка в области *IHFL* характеризует сосуществование двух равновесных твердых растворов. Например, точка m_0 при температуре t_m отвечает системе, состоящей из твердого раствора α (точка m_1) и твердого раствора β (точка m_2). С понижением температуры состав двух равновесных твердых растворов меняется по кривым *HI* и *FL*.

Если охлаждать расплав, отвечающий фигуративной точке M_2 , то при температуре t_c (точка d_0) β -кристаллы превращаются в α -кристаллы ($\Phi=3$; $C=0$) так же, как в точке d_0 ; но жидкая фаза исчезнет раньше, чем растворятся кристаллы β . Ниже точки d_0 система состоит из двух равновесных твердых растворов.

§ 71. Системы с ограниченной растворимостью в жидкой фазе. Сложные диаграммы состояния

Многие жидкости обладают ограниченной взаимной растворимостью и в некотором интервале температур и состава образуются два жидких слоя (две фазы).

На рис. 44 приведена диаграмма состояния системы анилин — вода, компоненты которой обладают ограниченной взаимной растворимостью. Кривая *AB* показывает зависимость состава водного слоя от температуры, а кривая *BC* — зависимость состава анилинового слоя от температуры. С ростом температуры увеличивается взаимная растворимость анилина в воде и воды в анилине. Когда оба слоя становятся одинаковыми по составу, кривые сливаются в точке *B* (при $167,5^\circ$). Температура, выше которой обе жидкости смешиваются в любых соотношениях, называется верхней критической температурой растворимости. Конноды a_1a_2 и b_1b_2 соединяют фигуративные точки равновесных (сопряженных) слоев. За пределами кривой *ABC* находится область однофазных систем, внутри кривой *ABC* — область расслаивания. Например, система, обозначенная фигуративной точкой a_0 , разделяется на два слоя, составы которых отвечают точкам a_1 и a_2 ($\Phi=2$; $C=1$).

Если кривая, ограничивающая область расслаивания, проходит через минимум, что наблюдается, например, у системы вода — триэтиламин, то температура t_k называется нижней критической температурой растворимости.

Имеются также системы, обладающие верхней и нижней критическими температурами растворимости. На рис. 45 приведена диа-

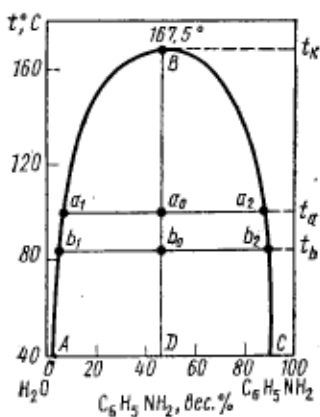


Рис. 44. Диаграмма состояния системы вода — анилин

грамма взаимной растворимости системы вода — никотин, где ограниченная растворимость наблюдается только в определенном интервале температур от 60 до 208°.

Существование верхней и нижней критических температур растворимости объясняется при помощи принципа подвижного равновесия Ле-Шателье — Брауна. Если жидкая двухфазная система нагревается и взаимное растворение фаз сопровождается поглощением тепла, то с повышением температуры растворимость увеличивается и должна существовать верхняя критическая температура растворимости. Если, наоборот, растворение сопровождается выделением теплоты, то это приводит к появлению нижней критической температуры растворимости. Если при изменении температуры теплота растворения меняет знак, то это приводит к появлению верхней и нижней критических температур растворимости.

Критическую точку растворимости на кривой расслаивания можно определить, пользуясь правилом прямолинейного диаметра Алексева, согласно которому середины коннод, соединяющих фигуративные точки сопряженных растворов, лежат на прямой линии, проходящей через верхнюю или нижнюю критическую точку растворимости. Это правило приближенное и соблюдается, если состав выражается в весовых процентах.

Многие двухкомпонентные системы имеют сложные диаграммы состояния, которые представляют собой комбинацию из нескольких простых диаграмм.

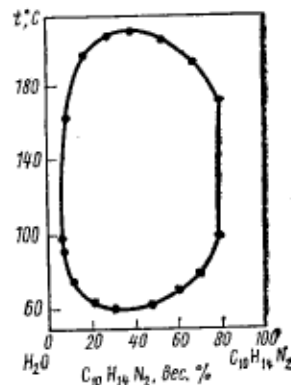


Рис. 45. Диаграмма состояния системы вода — никотин

В. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

§ 72. Графическое представление состава тройных систем

В трехкомпонентной системе переменными величинами являются давление, температура и две концентрации. Обычно исследование трехкомпонентных конденсированных систем ведут при постоянном давлении. Зависимость свойств системы от трех переменных можно изобразить в виде пространственной диаграммы, которая представляет собой трехгранную прямоугольную призму. Основанием призмы служит равносторонний треугольник, характеризующий состав тройной системы, а высотой — температура. Вершины равностороннего треугольника соответствуют чистым веществам А, В и С (рис. 46). Все точки, расположенные внутри треугольника, выражают составы трехкомпонентных систем. Процентное содержание каждого из компонентов в системе тем больше, чем ближе расположена данная точка к соответствующей вершине.

Для определения состава при помощи треугольника концентраций из данной точки на каждую из сторон треугольника опускают перпендикуляры (треугольник Гиббса). Этот способ предложен Гиббсом. Он основан на том, что сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на его стороны, есть величина постоянная, равная высоте треугольника, которую принимают за 100%. Так, например, точка *P* треугольника Гиббса соответствует составу *A* 50%, *B* 20%, *C* 30%.

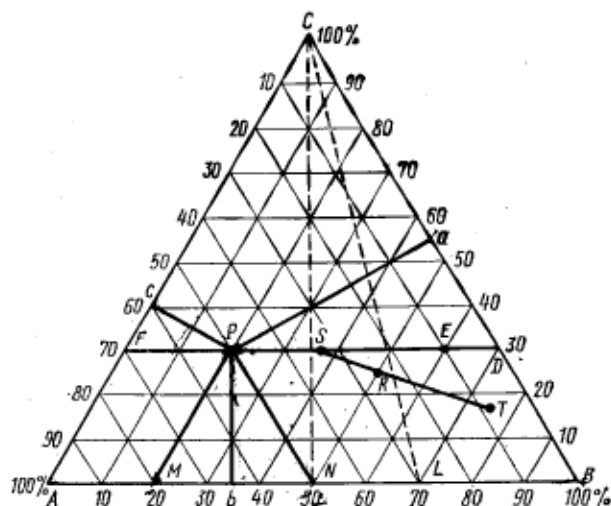


Рис. 46. Равносторонний треугольник концентраций

По способу Розебума состав тройной системы, представленной какой-либо точкой внутри треугольника концентраций, определяют по трем отрезкам на одной из его сторон (треугольник Розебума). Для этого через данную точку проводят прямые, параллельные двум сторонам треугольника. При этом третья сторона треугольника разбивается на три отрезка, по длине которых судят о составе трехкомпонентной системы в данной точке. Длину стороны равностороннего треугольника принимают за 100%. Например, для точки *P* на рис. 46 отрезки *AM*, *MN* и *NC* на стороне *AB* дают соответственно содержание компонентов *B*, *C* и *A* равное 20, 30 и 50%.

Далее для изображения состава трехкомпонентной системы будет использоваться треугольник Розебума. Каждая точка на стороне треугольника Розебума соответствует составу двухкомпонентной системы. Фигуративные точки на боковой стороне призмы (пространственной диаграммы) характеризуют двухкомпонентную диаграмму. Несмотря на наглядность, пространственные диаграммы мало пригодны для практических целей. Поэтому пользуются изотермными проекциями пространственной диаграммы состояния на основание призмы при разных температурах.

Отметим три свойства линий (проекций) внутри тереугольника Розебума. Любая прямая, проходящая через одну из вершин тереугольника, обладает тем свойством, что все точки ее отвечают постоянному соотношению содержания компонентов, характеризующимся двумя другими вершинами тереугольника. Так, прямая CN отвечает одинаковому содержанию компонентов A и B , а прямая CL — соотношению компонентов A и B , равному 3:7.

Прямая, проходящая параллельно одной из сторон тереугольника Розебума, обладает тем свойством, что все точки ее отвечают постоянному содержанию компонента, характеризующего вершиной тереугольника против этой стороны. Так, например, точки P и E , расположенные на прямой FD , параллельной основанию AB тереугольника, соответствуют одному и тому же содержанию компонента C , равному 30%. Если две равновесные фазы характеризуются на тереугольнике концентраций точками S и T , то фигуративная точка R расположена всегда на прямой (конноде), соединяющей эти точки. К точкам R , T и S приложимо правило рычага [см. уравнение (V, 31)]:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{(RT)}{(RS)}; \quad P_1 + P_2 = P_0, \quad (V, 34)$$

где P_1 и P_2 — количества сопряженных фаз в точках S и T ; P_0 — количество исходной системы в точке R .

§ 73. Трехкомпонентные жидкие системы

Рассмотрим тройную систему, состоящую из трех жидких компонентов A , B и C . Пусть компоненты A и C , а также B и C неограниченно растворимы друг в друге; компоненты A и B обладают ограниченной взаимной растворимостью. Если смешать компоненты A и B , то при определенных составах их образуются два жидких слоя. Составы этих слоев при температуре t_1 изображаются на изотермной проекции точками a и b на стороне AB тереугольника Розебума (рис. 47, б). Добавляемый к этой двухкомпонентной системе компонент C распределяется между двумя слоями, в результате чего образуются два равновесных сопряженных трехкомпонентных раствора. Прибавляя разные количества компонента C , можно получить ряд тройных сопряженных растворов. Соединяя плавной линией точки тереугольной диаграммы, соответствующие составам сопряженных растворов, получим бинодальную кривую $ak'a$. Эта кривая делит тереугольник Розебума на гомогенную и гетерогенную области. Любая смесь трех компонентов A , B , C , состав которой представляется фигуративной точкой x внутри гетерогенной области, распадается на два равновесных сопряженных тройных раствора, составы которых изображаются точками a' и a'' . При добавлении компонента C возрастает взаимная растворимость компонентов A и B . В результате этого составы тройных сопряженных растворов все меньше отличаются друг от друга и в конечном итоге может быть

достигнута точка k' , в которой составы обоих растворов становятся одинаковыми; точка k' называется критической точкой.

Состав сопряженных фаз, соответствующих фигуративной точке x внутри бинальной кривой, может быть приближенно определен по правилу Тарасенкова, которое устанавливает, что продолжения всех коннод пересекаются практически в одной точке D (см. рис. 47, б). Это правило позволяет графически определить состав фаз. Точка пересечения коннод D для некоторых систем не соблюдается.

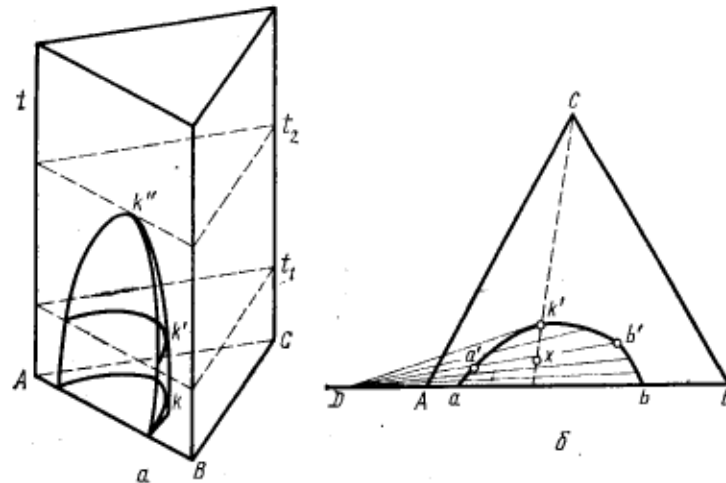


Рис. 47. Диаграмма состояния тройной жидкой системы:
а — пространственная диаграмма; б — изотермная проекция при температуре t_1

Проведя из точки D на рис. 47, б касательную к бинадали $aa'b'b$, получим критическую точку k' .

При добавлении третьего компонента к смеси двух ограниченно смешивающихся жидкостей всегда наблюдается повышение взаимной растворимости этих двух жидкостей. Напротив, если третий компонент растворим только в одном из компонентов системы $A-B$, взаимная растворимость в системе снижается.

При повышении температуры взаимная растворимость компонентов изменяется и при достижении критической температуры k' система становится гомогенной при любом составе (рис. 47, а).

В полной диаграмме состояния трехкомпонентной жидкой системы гомогенная и гетерогенная области разделяются шлемообразной бинальной поверхностью. Кривая $kk'k''$ представляет собой геометрическое место критических точек различных изотерм для различных температур.

В трехкомпонентной жидкой системе ограниченная взаимная растворимость может наблюдаться в двух парах компонентов. Так, например, на рис. 48, а представлена изотермная проекция диаграммы состояния трехкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов для двух пар жидкостей: $A-C$ и $C-B$; ком-

поненты А и В смешиваются между собой неограниченно. На изотермной проекции наблюдаются две бинодальные кривые ak_1c и $c'k_2b'$ с двумя критическими точками k_1 и k_2 .

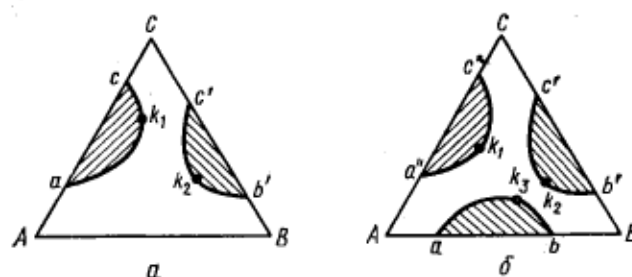


Рис. 48. Изотермные проекции тройной жидкой системы:
а — с двумя парами ограниченно смешивающихся жидкостей;
б — с тремя парами ограниченно смешивающихся жидкостей

На рис. 48, б приведена изотермная проекция диаграммы состояния с тремя парами ограниченно смешивающихся жидкостей.

§ 74. Трехкомпонентная система с тройной эвтектикой

Для трехкомпонентной конденсированной системы ($K=3$) основной закон фазового равновесия при разных температурах выражается уравнением

$$C=3-\Phi+1=4-\Phi.$$

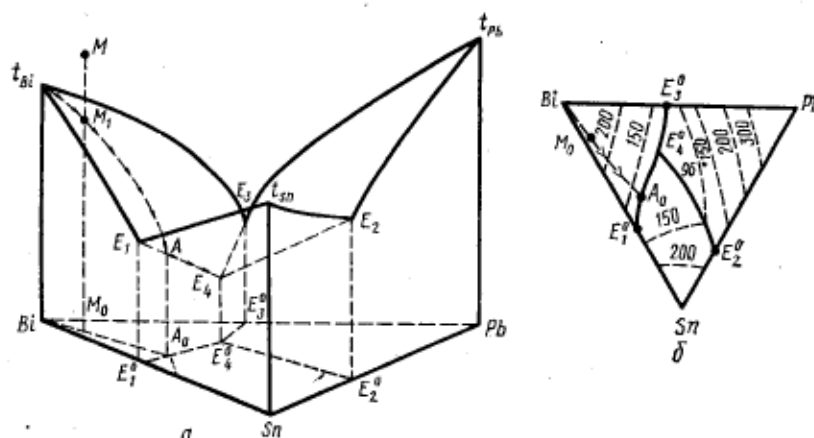


Рис. 49. Диаграмма состояния системы олово — висмут — свинец с тройной эвтектикой:

а — пространственная диаграмма; б — изотермные проекции при разных температурах

При постоянной температуре

$$C=3-\Phi.$$

Примером простейшей трехкомпонентной системы с жидкими и твердыми фазами и тройной эвтектикой может служить система $\text{Bi} - \text{Sn} - \text{Pb}$ (рис. 49, а). Температуры плавления чистых металлов отложены на ребрах призмы.

На боковых сторонах призмы представлены двухкомпонентные диаграммы состояния с эвтектикой: $\text{Bi} - \text{Sn}$, $\text{Sn} - \text{Pb}$ и $\text{Bi} - \text{Pb}$. В рассматриваемой трехкомпонентной системе имеется также тройная

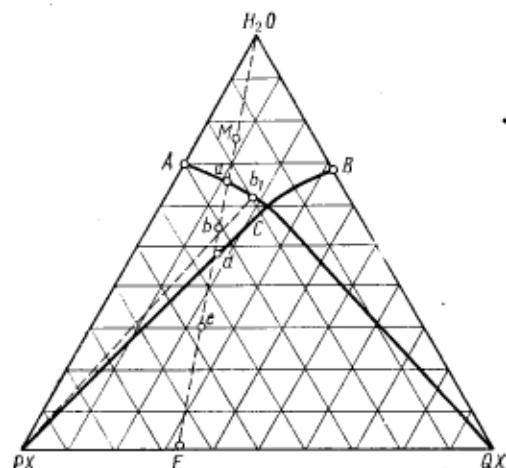


Рис. 50. Диаграмма растворимости двух солей с одноименным ионом

призмы, получим ряд изотермных проекций, позволяющих судить о рельефе поверхности ликвидуса и изучать процесс выделения различных фаз при кристаллизации расплавов (рис. 49, б). Точки E_1^0 , E_2^0 , E_3^0 характеризуют составы соответствующих двойных эвтектик. Точка E_4^0 отвечает составу тройной эвтектики.

При охлаждении расплава $\text{Bi} - \text{Sn} - \text{Pb}$, характеризуемого на изотермной проекции фигуративной точкой M_0 (см. рис. 49, б), начнут выделяться кристаллы Bi . При дальнейшем охлаждении расплава его состав будет изменяться по прямой $M_0 A_0$; при этом соотношение концентраций Sn и Pb в нем будет постоянным. В точке A_0 из расплава наряду с кристаллами Bi выделяются кристаллы Sn ($\Phi = 3$). Число степеней свободы равно единице ($C - 4 - 3 = 1$). Каждой температуре соответствует расплав определенного состава. Далее путь кристаллизации пойдет по линии $A_0 E_4^0$. В тройной эвтектике E_4^0 сосуществуют кристаллы всех трех компонентов и расплав. Система состоит из четырех фаз и безвариантна ($C - 4 - 4 = 0$). Все факторы, определяющие состояние системы (температура и состав фаз), остаются постоянными до тех пор, пока имеются четыре фазы. Когда весь расплав закристаллизуется и останутся три твердые фазы, температура системы снова будет понижаться. Путь кристаллизации $M_0 A_0 E_4^0$ заканчивается в точке E_4^0 .

Рассмотрим фазовое равновесие в трехкомпонентной системе вода — две соли с одноименным ионом*. На рис. 50 представлена изотермная проекция диаграммы состояния этой системы. Соли не образуют с водой гидратов и двойных солей, комплексных соединений или твердых растворов. Вершины треугольника Розебума отвечают чистым компонентам H_2O , PX и QX . Точка A показывает концентрацию соли PX в насыщенном водном растворе, а точка B — концентрацию соли QX в насыщенном водном растворе этой же соли. Кривая AC характеризует растворимость соли PX в водных растворах соли QX разного состава, а кривая BC — растворимость соли QX в водных растворах соли PX . В точке C раствор насыщен обеими солями. Любая точка на поле между вершиной H_2O и кривой ACB отвечает ненасыщенным растворам солей. Любая точка на поле $AC(PX)$ представляет собой двухфазную систему, состоящую из раствора двух солей и твердой соли PX . Любая точка на поле $CB(QX)$ — система, состоящая из раствора двух солей и твердой соли QX . Область $(PX)C(QX)$ соответствует трехфазным системам: в ней сосуществуют насыщенный обеими солями раствор состава C и кристаллы PX и QX . Если взять ненасыщенный раствор, отвечающий фигуративной точке M , и постепенно испарять воду, то по мере удаления воды количественное соотношение между солями в системе остается постоянным. В связи с этим фигуративные точки, отвечающие составам систем в процессе выпаривания, будут лежать на прямой (H_2O) E . В точке a начнут выделяться кристаллы соли PX . Для определения состава раствора, соответствующего фигуративной точке b , проводим конноду через вершину треугольника PX и точку b до пересечения с точкой b_1 на кривой AC .

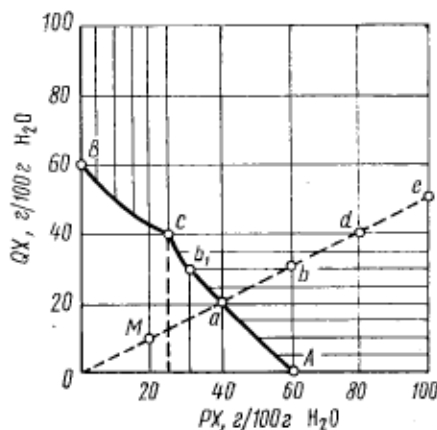


Рис. 51. Диаграмма растворимости двух солей

В фигуративной точке d раствор становится насыщенным по отношению к обеим солям; состав этого раствора изображается точкой C . Последующее выпаривание воды вызовет кристаллизацию второй соли QX . Состав раствора остается постоянным (точка C), так как при наличии трех фаз число степеней свободы на изотермной проекции равно нулю ($\Phi=3$; $C=K-\Phi=3-3=0$). В точке e

* Если в двух солях катионы и анионы различны, то система четырехкомпонентная. Соли PX и QY могут обмениваться ионами



Общее число компонентов — пять (вода и четыре соли). Между четырьмя солями существует равновесие (а), и число независимых компонентов четыре.

система состоит из раствора состава S и смеси кристаллов PX и QX . После полного удаления воды в точке E получается смесь сухих солей PX и QX , причем соотношение весовых количеств этих солей равно соотношению отрезков $(QX)E$ и $(PX)E$.

Пользуясь треугольной диаграммой, можно рассчитать составы систем, отвечающих всем фигуративным точкам и составам сопряженных фаз. Кроме того, можно вычислить количество испарившейся воды и количество выделившихся кристаллов солей в каждой фигуративной точке.

Диаграмма состояния раствора двух солей с одноименным ионом может быть также представлена в прямоугольной системе координат (рис. 51). По осям координат откладываются относительные содержания компонентов. При таком способе изображения состава точки, отвечающие чистым компонентам PX и QX , лежат в бесконечности. В точке S раствор насыщен одновременно обеими солями.

Рассмотрим испарение воды при постоянной температуре из насыщенного раствора двух солей, характеризуемого на диаграмме состояния точкой M (см. рис. 51). Фигуративная точка будет перемещаться по прямой OMe , так как соотношение масс обеих солей в системе не меняется. В точке a начинается кристаллизация соли PX ; в точке b в равновесии с кристаллами PX находится раствор состава b_1 ; в точке d начинается кристаллизация второй соли QX ($\Phi=3$) и состав раствора характеризуется точкой C . При дальнейшем испарении раствора продолжается выпадение кристаллов двух солей. Состав раствора не меняется, так как число степеней свободы согласно основному закону равновесия фаз равно нулю ($C=K - \Phi=3-3=0$).

Если соли образуют с водой гидраты или двойные соли, комплексные соединения или твердые растворы, то тройные диаграммы растворов двух солей в воде имеют более сложный вид.

ГЛАВА VI

УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ

А. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

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

В жидких растворах различают растворитель и растворенное вещество. Растворителем называют жидкий компонент раствора, который имеется в избытке по сравнению с другими компонентами. Остальные компоненты, которые находятся в растворе в меньшем количестве, называются растворенными веществами. Растворяемые вещества могут быть в твердом, жидком и газообразном состояниях.

Жидкости и жидкие растворы обладают элементами кристаллической структуры; они имеют промежуточную структуру между газом и твердым веществом. В жидкостях сохраняется так называемый ближний порядок в расположении молекул, который имеет статистический характер. Молекулы в жидкости, как и в газе, находятся в хаотическом тепловом движении. Каждая молекула окружена другими молекулами, находящимися в среднем во времени, на некоторых преимущественных расстояниях от нее. Для более удаленных молекул эти преимущественные расстояния постепенно исчезают.

Между молекулами (атомами, ионами) в жидкости и растворе действуют физические (ван-дер-ваальсовы) и химические силы. Под действием химических сил в растворах образуются соединения разной прочности. Так, например, в классических опытах Д. И. Менделеева по измерению удельного веса растворов спирта в воде было доказано существование в растворе нескольких соединений спирта с водой.

В XIX в. развивались две крайние теории растворов: химическая, в которой все свойства растворов пытались объяснить образованием в них различных химических соединений (Д. И. Менделеев и др.), и физическая, в которой растворенное вещество рас-

считалось как газ, который заполняет инертный растворитель (Вант-Гофф, Аррениус и др.).

В современной теории растворов признается важность как физических, так и химических сил между молекулами (атомами, ионами) в растворе.

Основным вопросом термодинамической теории растворов является установление зависимости равновесных свойств растворов от состава и свойств его компонентов.

§ 75. Парциальные молярные величины и их значение в термодинамике растворов

Чтобы установить зависимость равновесных свойств раствора от состава и свойств компонентов, пользуются парциальными молярными величинами.

Рассмотрим какое-нибудь экстенсивное (зависящее от количества раствора) термодинамическое свойство $x_{\text{общ}}$ раствора. К термодинамическим свойствам относятся изобарный потенциал $G_{\text{общ}}$, энтальпия $H_{\text{общ}}$, энтропия $S_{\text{общ}}$, объем $v_{\text{общ}}$, теплоемкость $C_{p, \text{общ}}$ и др.

Для двухкомпонентного раствора, состоящего из растворителя и растворенного вещества, его экстенсивное свойство $x_{\text{общ}}$ зависит от числа молей n_1 растворителя, числа молей n_2 растворенного вещества, давления p и температуры T :

$$x_{\text{общ}} = f(p, T, n_1, n_2).$$

Учитывая, что экстенсивное свойство раствора $x_{\text{общ}}$ является функцией состояния, возьмем полный дифференциал от этого выражения при постоянстве p и T :

$$dx_{\text{общ}} = \left(\frac{\partial x_{\text{общ}}}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial x_{\text{общ}}}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} dn_2. \quad (\text{VI, 1})$$

Обозначим

$$\bar{x}_i = \left(\frac{\partial x_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad (\text{VI, 2})$$

Тогда

$$dx_{\text{общ}} = \bar{x}_1 dn_1 + \bar{x}_2 dn_2, \quad (\text{VI, 3})$$

где $\bar{x}_i$ — парциальная молярная величина или свойство i -го компонента в растворе. Парциальной молярной величиной i -го компонента раствора называется отношение бесконечно малого изменения свойства раствора при добавлении к нему бесконечно малого количества i -го компонента при постоянстве давления, температуры и числа молей n_j других компонентов.

В другой форме парциальной молярной величиной i -го компонента раствора называется изменение данного экстенсивного свойства раствора при добавлении одного моля i -го компонента к большому количеству раствора при постоянстве давления и температуры. Большое количество раствора указывается для того, чтобы добавление одного моля i -го компонента практически не изменяло состава

раствора. Для чистого вещества парциальная мольная величина равна свойству чистого вещества:

$$\bar{x}_i = x_i^0. \quad (\text{VI}, 4)$$

Термодинамическим свойствам раствора $G_{\text{общ}}, H_{\text{общ}}, S_{\text{общ}}, V_{\text{общ}}$ и т. п. соответствуют парциальные мольные величины i -го компонента: $\bar{G}_i$ — парциальный мольный изобарный потенциал; $\bar{H}_i$ — парциальная мольная энтальпия; $\bar{S}_i$ — парциальная мольная энтропия; $\bar{v}_i$ — парциальный мольный объем и т. п.

Среди парциальных мольных величин наибольшее значение имеет парциальный мольный изобарный потенциал $\bar{G}_i$, который тождествен химическому потенциалу:

$$\mu_i = \bar{G}_i.$$

Практическое значение парциальных мольных величин состоит в том, что между ними сохраняются по форме те же термодинамические соотношения, что и между обычными термодинамическими величинами.

Например, если от изобарного потенциала в уравнении (II, 139) взять производную по числу молей n_i при постоянстве p, T и n_j , получаем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j}. \quad (\text{VI}, 5)$$

Учитывая выражение (VI, 2), вместо (VI, 5) можно написать

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i, \quad (\text{VI}, 6)$$

где μ_i — химический потенциал i -го компонента; $\bar{H}_i$ — парциальная мольная энтальпия i -го компонента; $\bar{S}_i$ — парциальная мольная энтропия i -го компонента.

Таким образом, при помощи парциальных мольных величин можно применить к растворам весь математический аппарат химической термодинамики.

Проинтегрируем уравнение (VI, 3) при постоянстве состава раствора. Оба компонента добавляются к раствору небольшими порциями и в таком соотношении, чтобы состав раствора не менялся. Тогда парциальные мольные величины будут оставаться постоянными. При этом

$$x_{\text{общ}} = \bar{x}_1 n_1 + \bar{x}_2 n_2. \quad (\text{VI}, 7)$$

Постоянная интегрирования в уравнении (VI, 7) равна нулю, так как при $n_1 = 0$ и $n_2 = 0$ свойство раствора $x_{\text{общ}}$ тоже равно нулю.

Затем продифференцируем уравнение (VI, 7), полагая, что $n_1, n_2, \bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ — переменные величины:

$$dx_{\text{общ}} = (\bar{x}_1 dn_1 + \bar{x}_2 dn_2) + (n_1 d\bar{x}_1 + n_2 d\bar{x}_2). \quad (\text{VI}, 8)$$

Из сравнения выражений (VI, 8) и (VI, 3) получаем

$$n_1 d\bar{x}_1 + n_2 d\bar{x}_2 = 0. \quad (\text{VI}, 9)$$

Разделим обе части уравнений (VI, 7) и (VI, 9) на $n_1 + n_2$. Учтывая, что

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{и} \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

где N_1 и N_2 — мольные доли растворителя и растворенного вещества соответственно, получим*:

$$x = N_1 \bar{x}_1 + N_2 \bar{x}_2 \quad (\text{VI, 10})$$

и

$$N_1 d\bar{x}_1 + N_2 d\bar{x}_2 = 0, \quad (\text{VI, 12})$$

где $x = \frac{x_{\text{общ}}}{n_1 + n_2}$ — свойство одного моля раствора.

Соотношение (VI, 12) называется уравнением Гиббса — Дюгема. Из уравнения (VI, 12) можно вычислить парциальную мольную величину одного компонента, зная парциальную мольную величину другого компонента:

$$d\bar{x}_2 = -\frac{N_1}{N_2} d\bar{x}_1; \quad \bar{x}_2 = \bar{x}_2^\circ - \int_{\bar{x}_1^\circ}^{\bar{x}_1} \frac{N_1}{N_2} d\bar{x}_1. \quad (\text{VI, 13})$$

Особенно важное значение имеет уравнение Гиббса — Дюгема, когда в качестве парциальной мольной величины рассматривается химический потенциал:

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0. \quad (\text{VI, 14})$$

Свойство одного моля раствора $x_{\text{ад}}$ называется аддитивным, если оно складывается из свойств x_1° и x_2° компонентов пропорционально их содержанию в растворе, т. е.

$$x_{\text{ад}} = N_1 x_1^\circ + N_2 x_2^\circ, \quad (\text{VI, 15})$$

где x_1° — свойство одного моля растворителя; x_2° — свойство одного моля растворенного вещества.

Подставляя $N_1 = 1 - N_2$, получим

$$x_{\text{ад}} = x_1^\circ + (x_2^\circ - x_1^\circ) N_2. \quad (\text{VI, 16})$$

Из уравнений (VI, 16) и (VI, 15) видно, что зависимость $x_{\text{ад}}$ от N_2 линейная, так как коэффициенты x_1° и $(x_2^\circ - x_1^\circ)$ или x_1° и x_2° — постоянные величины. В уравнении (VI, 12) зависимость x от N_2 нелинейная, поскольку коэффициенты $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ изменяются от состава

* Для раствора из i компонентов суммирование нужно сделать по всем i компонентам:

$$x = \sum_i N_i \bar{x}_i; \quad \sum_i N_i d\bar{x}_i = 0. \quad (\text{VI, 11})$$

ва. Поэтому свойство раствора в общем случае представляет собой неаддитивную величину.

Отклонение свойства раствора от аддитивности называется изменением свойства раствора. Из уравнений (VI, 12) и (VI, 15) получаем

$$\Delta x = N_1 \Delta \bar{x}_1 + N_2 \Delta \bar{x}_2, \quad (\text{VI, 17})$$

где Δx — изменение свойства раствора; $\Delta \bar{x}_1$ — изменение парциального мольного свойства растворителя; $\Delta \bar{x}_2$ — изменение парциального мольного свойства растворенного вещества.

Парциальные мольные величины могут определяться графическими способами. Наиболее простой из них — метод отрезков. Для определения парциальных мольных величин обоих компонентов строится график в координатах $x - N_2$ (рис. 52). Затем при заданном составе (например, в точке A) проводят касательную к кривой. Пересечение этой касательной с осями ординат в точках B и C при $N_2=0$ и $N_2=1$ дает значения парциальных мольных величин $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$.

Парциальные мольные величины можно определить также по зависимости свойства раствора $x_{\text{общ}}$ от числа молей i -го компонента при постоянстве давления и температуры. Угловой коэффициент касательной к кривой на графике в координатах $x_{\text{общ}} - n_i$ равен парциальной мольной величине $\bar{x}_i$.

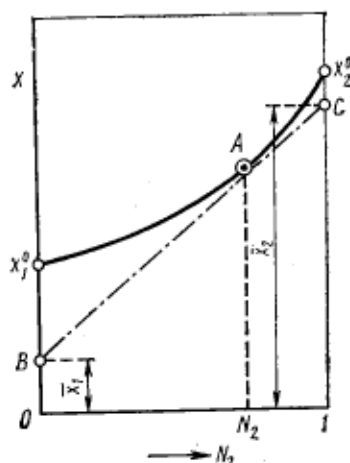


Рис. 52. Определение парциальных мольных величин методом отрезков

§ 76. Зависимость равновесных свойств раствора от химического потенциала и других парциальных мольных величин

Рассмотрим следующие равновесные свойства раствора: 1) давление пара компонента (растворителя или растворенного вещества) над раствором; 2) понижение температуры замерзания раствора; 3) повышение температуры кипения раствора; 4) растворимость; 5) осмотическое давление; 6) распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями.

Установим зависимость этих свойств растворов от химического потенциала и других парциальных мольных величин.

1. Давление пара компонента над раствором. Условие равновесия i -го компонента в растворе μ_i и паре μ_i^* выражается равенством химических потенциалов:

$$\mu_i = \mu_i^*.$$

Если пар i -го компонента подчиняется законам идеальных газов, то согласно (II, 174)

$$d\mu_i' = d\mu_i = RT d \ln p_i. \quad (VI, 18)$$

Отсюда получаем выражение для зависимости парциального давления компонентов от химического потенциала:

$$d \ln p_1 = \frac{d\mu_1}{RT}, \quad d \ln p_2 = \frac{d\mu_2}{RT}, \quad (VI, 19)$$

где p_1 — парциальное давление пара растворителя над раствором; p_2 — парциальное давление пара растворенного вещества над раствором.

2. Понижение температуры замерзания раствора. При температуре замерзания (или плавления) растворитель в растворе находится в равновесии с чистым твердым растворителем. Это равновесие характеризуется равенством химического потенциала μ_1 растворителя в растворе и химического потенциала μ_1^* чистого твердого растворителя. При этом химический потенциал растворителя в растворе при постоянном давлении — функция температуры замерзания и состава, а химический потенциал твердого растворителя — функция температуры замерзания:

$$\mu_1(N_1, T_s) = \mu_1^*(T_s). \quad (VI, 20)$$

Возьмем полный дифференциал от обеих частей равенства (VI, 20):

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{T, p} dN_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T_s}\right)_{N_1, p} dT_s = \left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial T_s}\right)_p dT_s. \quad (VI, 21)$$

По аналогии с общим термодинамическим выражением (II, 156) можно написать соотношение между парциальными мольными величинами растворителя:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T_s}\right)_p = -\bar{S}_1 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial T_s}\right)_p = -S_1^*, \quad (VI, 22)$$

где $\bar{S}_1$ — парциальная мольная энтропия растворителя в растворе данного состава; S_1^* — энтропия одного моля чистого растворителя. Подставляя выражение (VI, 22) в (VI, 21), получим

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{T, p} dN_1 = \Delta \bar{S}_1 dT_s, \quad (VI, 23)$$

где $\Delta \bar{S}_1 = \bar{S}_1 - S_1^*$ — изменение парциальной мольной энтропии растворителя при образовании раствора. В соответствии с уравнением (II, 113) можно далее заменить:

$$\Delta \bar{S}_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{пл, 1}}{T_s}, \quad (VI, 24)$$

где $\Delta \bar{H}_{пл, 1} = \bar{H}_1 - \bar{H}_1^*(T)$ — изменение парциальной мольной энтальпии растворителя при образовании раствора из твердого растворителя или дифференциальная теплота растворения твердого растворителя в растворе данного состава при температуре замерзания.

Подставляя уравнение (VI, 24) в (VI, 23), получим *

$$\frac{dT_3}{dN_1} = \frac{T_3}{\Delta \bar{H}_{пл, 1}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{T, p} \quad (VI, 25)$$

3. Повышение температуры кипения раствора. При температуре кипения раствора растворитель находится в равновесии с чистым паром растворителя при его давлении, равном внешнему давлению (которое обычно принимается равным 1 атм). Растворенное вещество считаем нелетучим. Это равновесие выражается равенством химического потенциала μ_1 растворителя в растворе и химического потенциала μ_1^0 пара растворителя при температуре кипения:

$$\mu_1(N_1, T_k) = \mu_1^0(T_k), \quad (VI, 26)$$

отсюда получаем [см. (VI, 21) — (VI, 24)]

$$\frac{dT_k}{dN_1} = \frac{T_k}{\Delta \bar{H}_{конд, 1}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{T, p}, \quad (VI, 27)$$

где $\Delta \bar{H}_{конд, 1}$ — изменение парциальной мольной энтальпии растворителя при образовании раствора из пара растворителя или дифференциальная теплота растворения газообразного растворителя в растворе данного состава при температуре кипения.

4. Растворимость. Равновесие твердого растворенного вещества с раствором при данной температуре (и постоянном давлении) характеризуется равенством химического потенциала μ_2 растворенного вещества в растворе и химического потенциала μ_2^0 чистого твердого растворенного вещества:

$$\mu_2(N_2, T) = \mu_2^0(T). \quad (VI, 28)$$

В результате аналогичных преобразований получаем

$$\frac{dN_2^{нас}}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{пл, 2}}{T \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right)_{T, p}} \quad (VI, 29)$$

где $\Delta \bar{H}_{пл, 2}$ — дифференциальная теплота растворения твердого вещества в растворе данного состава.

5. Осмотическое давление. Осмос — это самопроизвольное проникновение растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой, через которую может поступать растворитель, но не может проходить растворенное вещество. Осмотическое давление π равно избыточному внешнему давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратился осмос и в системе установилось равновесие.

Раствор и растворитель, разделенные полупроницаемой перегородкой, можно рассматривать как две фазы. Равновесие растворителя по обе стороны от полупроницаемой перегородки выражается

* Здесь и далее, учитывая слабое влияние давления на равновесие в растворах, пишем вместо частной производной $(\partial T_3 / \partial N_1)_p$ полную производную dT_3 / dN_1 и т. д.

равенством его химического потенциала μ_1 в растворе (к которому приложено дополнительное давление π) и химического потенциала чистого растворителя μ_1^0 :

$$\mu_1(N_1, \pi) = \mu_1^0. \quad (\text{VI, 30})$$

Возьмем полный дифференциал от обеих частей равенства (VI, 30); учитывая, что $d\mu_1^0 = 0$, получим (при $T = \text{const}$):

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{\pi, T} dN_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \pi}\right)_{N_1, T} d\pi = 0. \quad (\text{VI, 31})$$

По аналогии с общим термодинамическим уравнением (II, 156) можно написать соотношение между парциальными молярными величинами растворителя:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \pi}\right)_{N_1, T} = \bar{v}_1, \quad (\text{VI, 32})$$

где $\bar{v}_1$ — парциальный молярный объем растворителя.

Отсюда для зависимости осмотического давления от состава раствора и химического потенциала растворителя получаем выражение

$$\frac{d\pi}{dN_1} = -\frac{1}{\bar{v}_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{\pi, T}. \quad (\text{VI, 33})$$

6. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Равновесие при распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями описывается равенством химических потенциалов растворенного вещества в том и другом растворителе:

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}. \quad (\text{VI, 34})$$

§ 77. Идеальные, предельно разбавленные и неидеальные растворы

Различают идеальные, предельно разбавленные и неидеальные растворы.

Идеальные растворы. Идеальным раствором называется раствор, образование которого из компонентов (в том же агрегатном состоянии) не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема, а изменение энтропии равно изменению энтропии при смешении идеальных газов:

$$\Delta H = 0; \quad \Delta v = 0; \quad \Delta S = \Delta S_{\text{ид}}. \quad (\text{VI, 35})$$

Термодинамические свойства идеального раствора выражают через парциальные молярные величины.

Изменения свойств ΔH , Δv и $\Delta S_{\text{ид}}$ одного моля раствора связаны с изменениями соответствующих парциальных молярных величин [см. уравнение (VI, 10)]:

$$\Delta H = N_1 \Delta \bar{H}_1 + N_2 \Delta \bar{H}_2; \quad (\text{VI, 36})$$

$$\Delta v = N_1 \Delta \bar{v}_1 + N_2 \Delta \bar{v}_2; \quad (\text{VI}, 37)$$

$$\Delta S_{\text{ид}} = N_1 \Delta \bar{S}_{\text{ид}, 1} + N_2 \Delta \bar{S}_{\text{ид}, 2}. \quad (\text{VI}, 38)$$

Изменение энтропии при образовании одного моля идеального раствора (энтропия смешения) согласно (II, 128) выражается уравнением

$$\Delta S_{\text{ид}} = -N_1 R \ln N_1 - N_2 R \ln N_2. \quad (\text{VI}, 39)$$

Из равенств (VI, 35) — (VI, 39) получаем

$$\Delta \bar{H}_1 = 0; \quad \Delta \bar{v}_1 = 0; \quad \Delta \bar{S}_{\text{ид}, 1} = -R \ln N_1; \quad (\text{VI}, 40)$$

$$\Delta \bar{H}_2 = 0; \quad \Delta \bar{v}_2 = 0; \quad \Delta \bar{S}_{\text{ид}, 2} = -R \ln N_2. \quad (\text{VI}, 41)$$

В идеальном растворе энергия взаимодействия различных молекул равна энергии взаимодействия однородных молекул, а объемы молекул всех компонентов равны между собой. Таким образом в идеальном растворе, в отличие от идеального газа, между молекулами существует взаимодействие.

Физические свойства раствора зависят от его термодинамических свойств.

Так как энергия взаимодействия всех молекул в растворе одинакова, то распределение их в пространстве будет равномерным, поэтому изменение энтропии при смешении компонентов идеального раствора не будет отличаться от энтропии смешения идеальных газов. Вследствие этого и тепловой эффект образования идеального раствора из жидких компонентов будет равен нулю. При образовании идеального раствора его объем не меняется, так как объем молекул всех компонентов одинаков.

Растворы, близкие по свойствам к идеальным растворам, существуют в действительности. Они образуются из веществ, близких по своей природе: смеси изотопов, смеси изомеров, смеси соседних гомологов в рядах органических соединений, смеси органических веществ с разными замещающими функциональными группами и т. п. Получим простое соотношение между химическим потенциалом компонента идеального раствора и его составом. Для изменения химического потенциала компонента при образовании раствора в соответствии с уравнением (VI, 6) можно написать:

$$\Delta \mu_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i. \quad (\text{VI}, 42)$$

Для идеального раствора, учитывая соотношения (VI, 40) и (VI, 41), получим из уравнения (VI, 42)

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln N_1; \quad d\mu_1 = RT d \ln N_1; \quad (\text{VI}, 43)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{p, T} = \frac{RT}{N_1}; \quad (\text{VI}, 44)$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln N_2; \quad d\mu_2 = RT d \ln N_2; \quad (\text{VI}, 45)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2}\right)_{p,T} = \frac{RT}{N_2}, \quad (\text{VI, 46})$$

где μ_1^* и μ_2^* — химические потенциалы чистого растворителя и чистого растворенного вещества соответственно.

Если компонент — жидкое вещество, то его (дифференциальная) теплота растворения в идеальном растворе равна нулю. Если же компонент — твердое вещество, то его теплота растворения будет равна его теплоте плавления, так как по закону Гесса растворение твердого вещества в растворе можно представить процессом, состоящим из двух стадий: плавления твердого тела и растворения полученного жидкого вещества в идеальном растворе. При растворении газообразного вещества в идеальном растворе теплота растворения равна его теплоте конденсации или его теплоте испарения с обратным знаком:

$$\Delta \bar{H}_{\text{пл}, 1} = L_{\text{пл}, 1}; \quad \Delta \bar{H}_{\text{конд}, 1} = -L_{\text{исп}, 1}, \quad (\text{VI, 47})$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{пл}, 2} = L_{\text{пл}, 2}; \quad \Delta \bar{H}_{\text{конд}, 2} = -L_{\text{исп}, 2}, \quad (\text{VI, 48})$$

где $L_{\text{пл}, 1}$ — теплота плавления растворителя; $L_{\text{пл}, 2}$ — теплота плавления растворенного вещества; $L_{\text{исп}, 1}$ — теплота испарения растворителя; $L_{\text{исп}, 2}$ — теплота испарения растворенного вещества.

Предельно разбавленные растворы. Предельно разбавленным раствором называется раствор, в котором концентрация растворенного вещества бесконечно мала.

В соответствии с термодинамическим определением в любом неидеальном предельно разбавленном растворе растворитель подчиняется законам идеальных растворов, а растворенное вещество не подчиняется. Отсюда следует, что в предельно разбавленных растворах для растворителя можно пользоваться всеми уравнениями, которые справедливы для идеальных растворов.

Неидеальные растворы. Все растворы, которые не подчиняются термодинамическим закономерностям идеальных и предельно разбавленных растворов, объединяются под общим названием — неидеальные растворы.

Равновесные свойства неидеальных растворов определяют термодинамическим путем при помощи эмпирического метода активности, предложенного Льюисом.

Согласно уравнениям (II, 196) и (II, 195) химические потенциалы компонентов раствора связаны с их активностями соотношениями:

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln a_1; \quad d\mu_1 = RT d \ln a_1, \quad (\text{VI, 49})$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln a_2; \quad d\mu_2 = RT d \ln a_2, \quad (\text{VI, 50})$$

где μ_1^* и μ_2^* — стандартные химические потенциалы.

§ 78. Давление насыщенного пара компонента над раствором.
Уравнения Рауля и Генри.
Растворимость газов

Установим зависимость давления насыщенного пара растворителя и растворенного вещества от состава раствора и свойств чистых компонентов для идеальных, предельно разбавленных и неидеальных растворов. Для этого воспользуемся общей зависимостью давления насыщенного пара компонента раствора от химического потенциала и выразим в ней химический потенциал через состав для разных типов растворов.

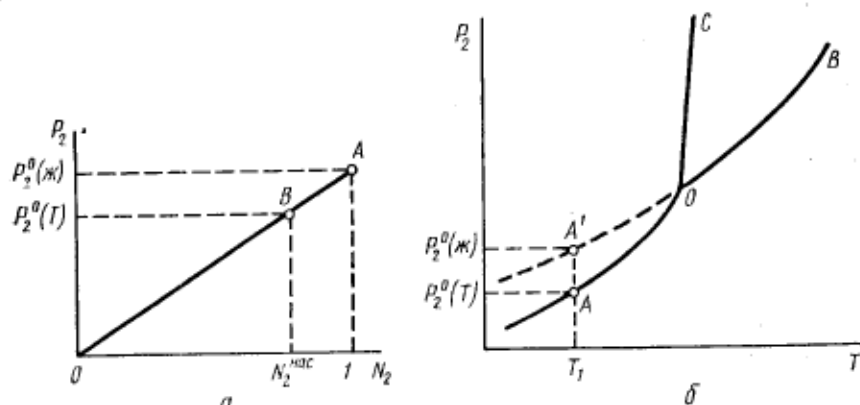


Рис. 53. Зависимость парциального давления пара растворенного вещества от его мольной доли (а) и температуры (б) для идеального раствора

Идеальные растворы. Подставляя в уравнения (VI, 19) выражения для химического потенциала компонента идеального раствора из (VI, 43) или (VI, 45), получим

$$d \ln p_i = d \ln N_i. \quad (\text{VI, 51})$$

Интегрируя (VI, 51) в пределах от p_i^0 до p_i и от $N_i=1$ до N_i , находим

$$\ln \frac{p_i}{p_i^0} = \ln N_i, \quad (\text{VI, 52})$$

отсюда

$$p_i = p_i^0 N_i, \quad (\text{VI, 53})$$

$$p_2 = p_2^0 N_2, \quad (\text{VI, 54})$$

где p_1^0 — давление пара над жидким растворителем; p_2^0 — давление пара над чистым жидким растворенным веществом.

Выражения (VI, 53) и (VI, 54) называются законом Рауля или уравнениями Рауля. Равновесное парциальное давление пара компонента в идеальном растворе пропорционально мольной доле этого компонента в растворе. Зависимость парциального давления пара компонента от состава имеет вид прямой (рис. 53, а). Для твердо-

го растворенного вещества p_2° в уравнении (VI, 54) представляет собой давление насыщенного пара над переохлажденной жидкостью при той же температуре (точка A' , рис. 53, б).

Уравнение Рауля позволяет установить зависимость давления пара над чистым твердым растворенным веществом от его растворимости в идеальном растворе.

В насыщенном идеальном растворе парциальное давление пара растворенного вещества над раствором $p_{2 \text{ нас}}$ равно давлению насыщенного пара над твердым веществом p_2° (т). При этом из уравнения Рауля получаем (см. рис. 53, а)

$$p_2^\circ(\text{т}) = p_2^\circ(\text{ж}) N_{2 \text{ нас}} \quad (\text{VI, 55})$$

где $N_{2 \text{ нас}}$ — растворимость вещества в идеальном растворе, мол. доли.

Предельно разбавленные растворы. В предельно разбавленном растворе уравнение Рауля применимо к растворителю. По этому уравнению можно определить молекулярный вес M_2 нелетучего растворенного вещества, если известно давление пара растворителя над разбавленным раствором. Преобразуя уравнение (VI, 53), имеем:

$$\frac{p_1^\circ - p_1}{p_1^\circ} = 1 - N_1 \quad \text{или} \quad \frac{\Delta p_1}{p_1^\circ} = N_2, \quad (\text{VI, 56})$$

где $\Delta p_1/p_1^\circ$ — относительное понижение давления пара растворителя над раствором.

Учитывая, что

$$n_1 = \frac{G_1}{M_1}, \quad n_2 = \frac{G_2}{M_2} \quad (\text{VI, 57})$$

и

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}, \quad (\text{VI, 58})$$

получим из уравнения (VI, 56) выражение для определения молекулярного веса растворенного вещества

$$M_2 = M_1 \frac{G_2}{G_1} \cdot \frac{1}{(\Delta p_1/p_1^\circ)}, \quad (\text{VI, 59})$$

где M_1 — молекулярный вес растворителя; G_1 — количество растворителя, г; G_2 — количество растворенного вещества, г.

К растворенному веществу в предельно разбавленном растворе формула Рауля не применима. Однако из уравнения Гиббса — Дюгема для химического потенциала (VI, 14) можно вывести зависимость парциального давления пара растворенного вещества над предельно разбавленным раствором от состава раствора. Подставляя в уравнение (VI, 14) значения $d\mu_1$ и $d\mu_2$ из (VI, 43) и (VI, 19), получим

$$d \ln p_2 = - \frac{N_1}{N_2} d \ln N_1.$$

Учитывая, что $N_1 = 1 - N_2$ и $dN_1 = -dN_2$, после небольших преобразований имеем

$$d \ln p_2 = d \ln N_2. \quad (\text{VI, 60})$$

После интегрирования (VI, 60) получим

$$\ln p_2 = \ln N_2 + \ln K_2$$

где $\ln K_2$ — постоянная интегрирования, откуда

$$p_2 = K_2 N_2. \quad (\text{VI, 61})$$

Выражение (VI, 61) называется законом или уравнением Генри. Из закона Генри следует, что парциальное давление пара растворенного вещества над предельно разбавленным раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества в этом растворе. Постоянная K_2 определяется экстраполяцией опытных данных:

$$K_2 = \lim_{N_2 \rightarrow 0} \left| \frac{p_2}{N_2} \right|. \quad (\text{VI, 62})$$

Растворимость газов. Уравнение Генри (VI, 61) имеет большое практическое значение для изучения растворимости газов в растворах. Если растворенное вещество — газ, то N_2 в уравнении (VI, 61) представляет собой растворимость газа в растворе при давлении p_2 . Из уравнения Генри следует, что в предельно разбавленных растворах растворимость газов пропорциональна их парциальному давлению над раствором. На практике концентрацию газа принято выражать не в мольных долях, а в объемных единицах.

Константа $1/K_2$ называется также коэффициентом растворимости газа $K_{\text{раст}}$, который равен объему газа (см^3), растворенному в 1 см^3 растворителя и приведенному к 1 атм и температуре $t^\circ \text{C}$.

Константа $1/K_2$ называется коэффициентом поглощения газа $K_{\text{погл}}$, который равен объему газа (см^3), растворенному в 1 см^3 растворителя и приведенному к 1 атм и 0°C , откуда следует, что

$$K_{\text{раст}} = K_{\text{погл}} \frac{273}{T}.$$

Неидеальные растворы. Для неидеальных растворов в уравнение (VI, 19) нужно подставить выражение для химического потенциала (VI, 49) или (VI, 50), тогда

$$d \ln p_i = d \ln a_i. \quad (\text{VI, 63})$$

После интегрирования (VI, 63) получим

$$\ln p_i = \ln a_i + \ln K_i,$$

где $\ln K_i$ — постоянная интегрирования. Для растворителя и растворенного вещества получим соответственно:

$$p_1 = K_1 a_1; \quad p_2 = K_2 a_2. \quad (\text{VI, 64})$$

Если оба компонента — взаимно растворимые жидкости, то за стандартное состояние выбирают чистое вещество. При этом уравнения для давления пара над раствором имеют вид:

$$p_1 = p_1^0 a_1; \quad p_2 = p_2^0 a_2. \quad (\text{VI, 65})$$

§ 79. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов

Разница между температурами замерзания растворителя и раствора называется понижением температуры замерзания; разница между температурами кипения раствора и растворителя называется повышением температуры кипения:

$$\Delta T_3 = T_{3,1} - T_3; \Delta T_k = T_k - T_{k,1}, \quad (\text{VI, 66})$$

где $T_{3,1}$ — температура замерзания растворителя; T_3 — температура замерзания раствора; ΔT_3 — понижение температуры замерзания; $T_{k,1}$ — температура кипения растворителя; T_k — температура кипения раствора; ΔT_k — повышение температуры кипения.

Чтобы установить для разных типов растворов зависимость температуры замерзания и температуры кипения от состава и свойств чистых компонентов, используем выражения для химического потенциала в идеальных, предельно разбавленных и неидеальных растворах.

Идеальные растворы. Подставляя в выражение (VI, 25) значения $(d\mu_1/dN_1)_{p,T}$ и $\Delta \bar{H}_{пл,1}$ из (VI, 44) и (VI, 47), получим для идеального раствора

$$\frac{dT_3}{d \ln N_1} = - \frac{RT_3^2}{L_{пл,1}}, \quad (\text{VI, 67})$$

где $dT_3/d \ln N_1 > 0$. Следовательно, с уменьшением мольной доли N_1 растворителя (с увеличением мольной доли $N_2 = 1 - N_1$ растворенного вещества) температура замерзания раствора понижается.

Разделив переменные N_1 и T_3 в (VI, 67) и проинтегрировав в пределах от 1 до N_1 и от $T_{3,1}$ до T_3 , получим зависимость понижения температуры замерзания идеального раствора от его состава (считая $L_{пл,1} = \text{const}$):

$$\Delta T_3 = - \frac{2,3RT_{3,1}T_3}{L_{пл,1}} \lg N_1, \quad (\text{VI, 68})$$

где $L_{пл,1}$ — теплота плавления чистого растворителя; N_1 — мольная доля растворителя в растворе.

Уравнение (VI, 68) справедливо для понижения температуры замерзания идеальных растворов, если в твердую фазу выделяется чистый растворитель*.

* Если при охлаждении идеального раствора растворитель выделяется в виде идеального твердого раствора, то получаем выражение

$$\Delta T_3 = - \frac{2,3RT_{3,1}T_3}{L_{пл,1}} \lg \frac{N_1(\text{ж})}{N_1(\text{т})}, \quad (\text{VI, 69})$$

где $N_1(\text{ж})$ — мольная доля растворителя в жидком растворе; $N_1(\text{т})$ — мольная доля растворителя в твердом растворе. При этом температура замерзания раствора может быть выше температуры замерзания чистого растворителя, если $N_1(\text{ж}) > N_1(\text{т})$.

Подставляя в уравнение (VI, 27) значения $(d\mu_1/dN_1)_{p,T}$ и $\Delta H_{\text{конд},1}$ из (VI, 44) и (VI, 47), получим выражение в дифференциальной форме для повышения температуры кипения идеального раствора:

$$\frac{dT_K}{d \ln N_1} = - \frac{RT_K^2}{L_{\text{исп},1}}, \quad (\text{VI, 70})$$

где $\frac{dT_K}{d \ln N_1} < 0$. С увеличением мольной доли N_2 растворенного вещества (с уменьшением N_1) температура кипения раствора повышается.

Деля переменные N_1 и T_K и интегрируя в пределах от 1 до N_1 и от $T_{K,1}$ до T_K , получим (считая $L_{\text{исп},1} \approx \text{const}$)

$$\Delta T_K = - \frac{2,3RT_{K,1}T_K}{L_{\text{исп},1}} \lg N_1, \quad (\text{VI, 71})$$

где $T_{K,1}$ — температура кипения чистого растворителя; $L_{\text{исп},1}$ — теплота испарения чистого растворителя; T_K — температура кипения раствора. Как видно из уравнения (VI, 71), ΔT_K — положительно (так как $-\lg N_1 > 0$) и раствор кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель.

Предельно разбавленные растворы. В предельно разбавленных (неидеальных) растворах уравнения (VI, 68) и (VI, 71) справедливы для растворителя. Учитывая сильное разбавление растворов, в уравнениях (VI, 68) и (VI, 71) можно внести ряд упрощений.

1. Приближенно полагают $T_3 \approx T_{3,1}$ и $T_K \approx T_{K,1}$, при этом

$$T_{3,1}T_3 \approx T_{3,1}^2 \text{ и } T_{K,1}T_K \approx T_{K,1}^2. \quad (\text{VI, 72})$$

2. Разлагают $\ln N_1$ в ряд, ограничиваясь первым членом разложения (так как N_2 очень мало):

$$-\ln N_1 = -\ln(1 - N_2) \approx N_2. \quad (\text{VI, 73})$$

3. Приближенно считают число молей раствора равным числу молей растворителя:

$$\frac{1000}{M_1} + m \approx \frac{1000}{M_1},$$

при этом

$$N_2 \approx \frac{mM_1}{1000}, \quad (\text{VI, 74})$$

где m — моляльность раствора.

Подставляя значения N_2 из (VI, 74) в (VI, 73), получаем

$$-\ln N_1 \approx \frac{mM_1}{1000}. \quad (\text{VI, 74a})$$

Подставляя (VI, 72) и (VI, 74a) в уравнения (VI, 68) или (VI, 71), получим:

$$\Delta T_3 = K_3 m; \quad (\text{VI, 75})$$

$$K_3 = \frac{RT_{3,1}^2 M_1}{L_{\text{исп},1} 1000}; \quad (\text{VI, 76})$$

$$\Delta T_k = K_k m; \quad (VI, 77)$$

$$\Delta K_k = \frac{RT_{k,1}^2 M_1}{L_{исп,1} 1000}, \quad (VI, 78)$$

где K_3 — криоскопическая постоянная; K_k — эбулиоскопическая постоянная. Криоскопическая постоянная численно равна понижению температуры замерзания 1 М раствора и эбулиоскопическая постоянная равна повышению температуры кипения 1 М раствора. Фактически отклонение от законов идеальных растворов для растворителя в неидеальных растворах наблюдается уже при меньших концентрациях. Поэтому более правильно определять значение криоскопической и эбулиоскопической постоянных как предел, к которому стремится отношение $\Delta T_3/m$ или $\Delta T_k/m$ при $m \rightarrow 0$:

$$K_3 = \lim_{m \rightarrow 0} \left| \frac{\Delta T_3}{m} \right|; \quad K_k = \lim_{m \rightarrow 0} \left| \frac{\Delta T_k}{m} \right|. \quad (VI, 79)$$

В выражениях (VI, 76) для K_k и (VI, 78) для K_3 входят свойства только растворителя ($T_{3,1}$; $L_{пл,1}$; $T_{к,1}$; $L_{исп,1}$; M_1). Это означает, что криоскопическая постоянная K_3 и эбулиоскопическая постоянная K_k для данного растворителя зависят от его природы, но не зависят от природы растворенного вещества. Например, для воды $K_3 = 1,86$ и $K_k = 0,52$; для бензола $K_3 = 5,12$ и $K_k = 2,6$.

Из уравнений (VI, 75) и (VI, 77) следует, что понижение температуры замерзания ΔT_3 и повышение температуры кипения ΔT_k в предельно разбавленных растворах пропорциональны концентрации растворенного вещества и не зависят от его природы. Из уравнений (VI, 75) и (VI, 77) можно определить молекулярный вес растворенного вещества по опытным данным. Подставляя выражения (VI, 74), (VI, 58) и (VI, 57) в уравнения (VI, 75) и (VI, 77), получим:

$$M_2 = K_3 \frac{G_2 1000}{G_1 \Delta T_3}; \quad M_2 = K_k \frac{G_2 1000}{G_1 \Delta T_k}, \quad (VI, 80)$$

где G_1 — навеска растворителя; G_2 — навеска растворенного вещества.

Неидеальные растворы. Подставляя выражение (VI, 49) в (VI, 25) и (VI, 27), получим уравнения для зависимости температуры замерзания T_3 и температуры кипения T_k неидеального раствора от активности растворителя в дифференциальной форме:

$$\frac{dT_3}{d \ln a_1} = \frac{RT_3^2}{\Delta \bar{H}_{пл,1}}; \quad (VI, 81)$$

$$\frac{dT_k}{d \ln a_1} = \frac{RT_k^2}{\Delta \bar{H}_{конд,1}}. \quad (VI, 82)$$

Для интегрирования уравнений (VI, 81) и (VI, 82) нужно знать из опыта зависимость активности растворителя и дифференциальных теплот растворения растворителя от состава раствора N_1 . Зависи-

мость давления пара растворителя над раствором и температуры замерзания и кипения раствора от концентрации приведена на рис. 54. С увеличением концентрации растворенного вещества в растворе давление пара растворителя при данной температуре T понижается (точки B, B', B''); температура замерзания раствора понижается (точки O, O', O''); температура кипения раствора повышается (точки A, A', A'').

Для идеальных и предельно разбавленных растворов между давлением пара растворителя над раствором, понижением температуры замерзания и повышением температуры кипения существует математическая зависимость. Исключая $d \ln N_1$ из уравнений (VI, 51), (VI, 67) и (VI, 70), получим [учитывая, что $\frac{dT}{T^2} = -d\left(\frac{1}{T}\right)$]

соотношение между p_1 , T_z и T_k в дифференциальной форме:

$$R d \ln p_1 = -L_{пл,1} d\left(\frac{1}{T_z}\right) = -L_{исп,1} d\left(\frac{1}{T_k}\right). \quad (\text{VI, 83})$$

Исключая $\ln N_1$ из (VI, 51), (VI, 68) и (VI, 71), получим соотношение между p_1 , T_z и T_k в интегральной форме:

$$-2,3R \lg \frac{p_1}{p_1^0} = L_{пл,1} \frac{\Delta T_z}{T_{z,1} T_z} = L_{исп,1} \frac{\Delta T_k}{T_{k,1} T_k}. \quad (\text{VI, 84})$$

Исключая m из уравнений (VI, 75), (VI, 77) и (VI, 56) с учетом (VI, 74), получим более простое соотношение между тремя равновесными свойствами, справедливое только для предельно разбавленных растворов:

$$\frac{\Delta p_1}{p_1^0} \cdot \frac{1000}{M_1} = \frac{\Delta T_z}{K_z} = \frac{\Delta T_k}{K_k}. \quad (\text{VI, 85})$$

§ 80. Растворимость твердых веществ в растворах

Растворимость измеряется концентрацией растворенного вещества в растворе, которое находится в равновесии с этим веществом в твердой фазе.

Подставляя $(d\mu_2/dN_2)_{p,T}$ и $\Delta \bar{H}_{пл,2}$ из уравнений (VI, 46) и (VI, 48) в (VI, 29), получим зависимость растворимости в идеальном растворе от температуры:

$$\frac{d \ln N_2^{нас}}{dT} = \frac{L_{пл,2}}{RT^2}. \quad (\text{VI, 86})$$

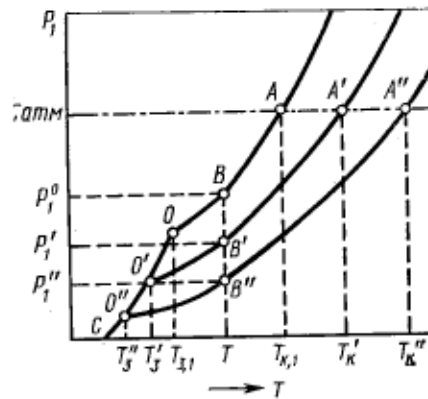


Рис. 54. Зависимость давления пара растворителя над раствором и температуры кипения и замерзания раствора от концентрации растворенного вещества:

OA — чистый растворитель; O'A' — разбавленный раствор; O''A'' — концентрированный раствор

Выражение (VI, 86) называется уравнением Шредера, из которого видно, что с ростом температуры растворимость твердых тел в идеальном растворе увеличивается, так как

$$d \ln N_2^{\text{нас}} / dT > 0.$$

Интегрируя уравнение (VI, 86) в пределах от 1 до N_2 и от $T_{\text{пл},2}$ до T (считая $L_{\text{пл},2} = \text{const}$), получим

$$\lg N_2^{\text{нас}} = - \frac{L_{\text{пл},2} (T_{\text{пл},2} - T)}{2,3R T_{\text{пл},2} T}. \quad (\text{VI, 87})$$

Из уравнения (VI, 87) следует, что растворимость твердого тела в идеальном растворе $N_2^{\text{нас}}$ не зависит от природы растворителя; она тем больше, чем меньше теплота плавления $L_{\text{пл},2}$ этого вещества и чем меньше разность $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл},2}}\right)$. Проинтегрируем уравнение (VI, 86) с постоянной интегрирования

$$\lg N_2^{\text{нас}} = \text{const} - \frac{L_{\text{пл},2}}{2,3R} \times \frac{1}{T}, \quad (\text{VI, 88})$$

где const — постоянная интегрирования.

Из уравнения (VI, 88) следует, что зависимость $\lg N_2^{\text{нас}}$ от $1/T$ имеет линейный характер. Из углового коэффициента этой прямой на графике можно определить теплоту плавления вещества. Экстраполяция прямой на графике до $\lg N_2^{\text{нас}} = 0$ позволяет определить температуру плавления растворенного вещества.

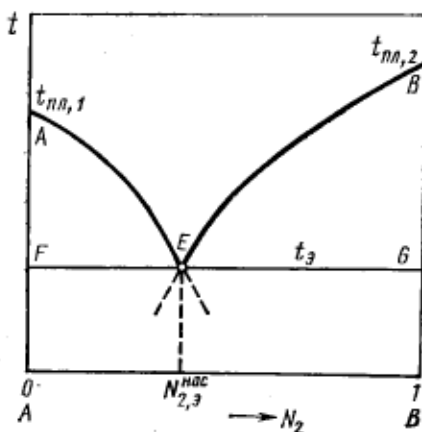


Рис. 55. Диаграмма состояния двойной системы с эвтектикой, подчиняющейся законам идеальных растворов

Если жидкая фаза обладает свойствами идеального раствора, а компоненты раствора не образуют между собой твердого раствора, то получается диаграмма состояния с эвтектикой (рис. 55). При этом линия ликвидуса BE выражается уравнением (VI, 87), а линия ликвидуса AE — уравнением

$$\lg N_1^{\text{нас}} = - \frac{L_{\text{пл},1} (T_{\text{пл},1} - T)}{2,3R T_{\text{пл},1} T}. \quad (\text{VI, 89})$$

Из системы уравнений (VI, 87) и (VI, 89) можно определить состав и температуру эвтектики идеального раствора, если известны свойства чистых компонентов.

Неидеальные растворы. Получим зависимость растворимости вещества в неидеальном растворе от температуры. Для этого берем

производную (при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$) от выражения (VI, 50) по $\lg N_2$ и подставляем ее в (VI, 29):

$$\frac{d \ln N_2^{\text{рас}}}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{пл},2}}{RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln N_2} \right)_{p,T}}. \quad (\text{VI, 90})$$

Для интегрирования уравнения (VI, 90) требуется знать зависимость активности и дифференциальной теплоты растворения твердого вещества от состава.

§ 81. Осмотическое давление растворов

Рассмотрим зависимость осмотического давления от состава и свойств чистых компонентов.

Идеальные растворы. Подставляя уравнение (VI, 43) в (VI, 33) и учитывая соотношение (VI, 40) для парциального молярного объема ($\bar{v} = v_1^0$), получим

$$\frac{d\pi}{d \ln N_1} = - \frac{RT}{v_1^0}. \quad (\text{VI, 91})$$

Интегрируя выражение (VI, 91) в пределах от 0 до π и от 1 до N_1 , получим зависимость осмотического давления идеального раствора от состава

$$\pi = - \frac{2,3RT}{v_1^0} \lg N_1, \quad (\text{VI, 92})$$

где v_1^0 — молярный объем чистого растворителя.

Осмотическое давление связано с другими равновесными свойствами раствора, например, с давлением пара растворителя над раствором. Из уравнений (VI, 91) и (VI, 51) получаем:

$$RT d \ln p_1 = - v_1^0 d\pi \quad (\text{VI, 93})$$

и

$$RT \ln p_1/p_1^0 = - v_1^0 \pi. \quad (\text{VI, 94})$$

Предельно разбавленные растворы. Уравнение (VI, 92) справедливо также для предельно разбавленных растворов. Используя соотношение (VI, 73) и полагая $v_1^0 = v$ (v — молярный объем раствора), получим

$$\pi = cRT, \quad (\text{VI, 95})$$

где $c = \frac{N_2}{v}$ — концентрация раствора, моль/л.

Выражение (VI, 95) называется уравнением Вант-Гоффа. Из сравнения уравнений (VI, 95) и (II, 7) следует, что осмотическое давление разбавленного раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество на стенки сосуда, если бы оно в виде идеального газа при той же температуре занимало объем, равный

объему раствора (закон Вант-Гоффа). Однако растворенное вещество в растворе не оказывает дополнительного давления на стенки сосуда. Осмотическое давление проявляется только на границе между раствором и растворителем, разделенных полупроницаемой перегородкой.

Если известно осмотическое давление в разбавленном растворе, можно определить молекулярный вес растворенного вещества. Выразим молярную концентрацию c через весовые количества растворителя G_1 и растворенного вещества G_2 :

$$c = \frac{1000 \rho_1 G_2}{M_2 G_1}. \quad (\text{VI, 96})$$

Подставляя (VI, 96) в (VI, 95), получим

$$M_2 = \frac{RT G_2 \cdot 1000 \rho_1}{G_1 \pi}, \quad (\text{VI, 97})$$

где ρ_1 — плотность растворителя, g/cm^3 .

В предельно разбавленных растворах уравнение (VI, 94) можно упростить, полагая $v_1^* \approx v$ и разлагая в ряд

$$\ln p_1/p_1^* = \ln(1 - \Delta p_1/p_1^*) \approx -\Delta p_1/p_1^*.$$

При этом получим

$$RT \frac{\Delta p_1}{p_1^*} = v \pi. \quad (\text{VI, 98})$$

Неидеальные растворы. Получим зависимость осмотического давления неидеального раствора от состава. Если от уравнения (VI, 49) взять производную по N_1 и подставить ее в (VI, 33), то имеем

$$\frac{d\pi}{dN_1} = -\frac{RT}{v_1} \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial N_1} \right)_{\pi, T}. \quad (\text{VI, 98a})$$

Для интегрирования уравнения (VI, 98a) нужно знать зависимость активности растворителя a_1 и парциального молярного объема растворителя v_1 от состава раствора.

§ 82. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Экстракция

В системе, состоящей из двух несмешивающихся растворителей, растворенное вещество определенным образом распределяется между ними. В такой системе один или оба раствора неидеальные.

В системе из двух растворов оба растворителя всегда, хотя бы в небольшой степени, взаимно растворяются друг в друге*. Поэтому

* Если растворители полностью не растворимы друг в друге, то химический потенциал одного растворителя в другом согласно уравнению (VI, 49) равен $-\infty$ и равновесие между ними не может осуществиться.

можно говорить только о двух практически несмешивающихся растворителях, если их взаимная растворимость очень мала.

Равновесие растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями характеризуется равенством его химических потенциалов в обеих фазах. Выражая химические потенциалы растворенного вещества в обоих растворителях через активности из уравнения (VI, 50), получим

$$\mu_2^{*(1)} + RT \ln a_2^{(1)} = \mu_2^{*(2)} + RT \ln a_2^{(2)}, \quad (\text{VI, 99})$$

где $a_2^{(1)}$ и $a_2^{(2)}$ — активности растворенного вещества (компонента 2) в двух несмешивающихся растворителях; $\mu_2^{*(1)}$ и $\mu_2^{*(2)}$ — стандартные химические потенциалы растворенного вещества в 1-м и 2-м растворителях; они зависят от температуры, природы растворенного вещества и растворителя.

После небольших преобразований уравнения (VI, 99) получим:

$$K = \frac{a_2^{(2)}}{a_2^{(1)}}; \quad (\text{VI, 100})$$

$$\ln K = \frac{1}{RT} (\mu_2^{*(1)} - \mu_2^{*(2)}). \quad (\text{VI, 101})$$

Из выражения (VI, 100) следует, что отношение активностей растворенного вещества при равновесном распределении его между двумя несмешивающимися растворителями при данной температуре есть величина постоянная. Это соотношение называется коэффициентом распределения. Из уравнения (VI, 101) следует, что коэффициент распределения не зависит от активностей растворенного вещества в обоих растворителях, но зависит от температуры, природы растворенного вещества и от растворителя.

Выражая активности растворенного вещества в обоих растворителях через коэффициенты активностей, получим вместо уравнения (VI, 100)

$$K = \frac{f_2^{(2)} c_2^{(2)}}{f_2^{(1)} c_2^{(1)}}, \quad (\text{VI, 102})$$

отсюда

$$K' = \frac{c_2^{(2)}}{c_2^{(1)}}; \quad (\text{VI, 103})$$

$$K' = K \frac{f_2^{(1)}}{f_2^{(2)}}, \quad (\text{VI, 104})$$

где $f_2^{(1)}$ и $f_2^{(2)}$ — коэффициенты активности растворенного вещества в 1-м и 2-м растворителях; $c_2^{(1)}$ и $c_2^{(2)}$ — концентрации растворенного вещества в 1-м и 2-м растворителях соответственно; K' — формальный коэффициент распределения, который зависит от концентрации растворенного вещества в обоих растворителях.

При разбавлении раствора коэффициенты активности приближаются к единице, а их соотношение становится приблизительно постоянным. Поэтому в разбавленных растворах формальный коэффициент распределения практически не зависит от концентрации.

Если растворенное вещество в одном из растворителей диссоциирует или ассоциирует, то уравнение (VI, 104) не оправдывается даже в разбавленном растворе. Если растворенное вещество во втором растворителе диссоциирует ($AB \rightleftharpoons A + B$), причем степень диссоциации близка к единице, то вместо выражения (VI, 104) имеем

$$K'' = K' K_a^{(2)} = \frac{(c_2^{(2)})^2}{c_2^{(1)}}, \quad (\text{VI, 105})$$

где $K_a^{(2)}$ — константа диссоциации растворенного вещества во 2-м растворителе.

Если молекулы растворенного вещества во 2-м растворителе ассоциированы и образуют двойные молекулы ($2AB \rightleftharpoons (AB)_2$), причем степень ассоциации близка к единице, то вместо (VI, 104) получим

$$K''' = \frac{K'}{(2K_{\text{асс}})^{1/2}} = \frac{(c_2^{(2)})^{1/2}}{c_2^{(1)}}, \quad (\text{VI, 106})$$

где $K_{\text{асс}}$ — константа ассоциации растворенного вещества во 2-м растворителе.

Все отклонения от законов идеальных растворов формально учитываются коэффициентами активности. Поэтому если известны активности распределяемого компонента в двух растворителях, то уравнением (VI, 100) можно пользоваться также и при диссоциации или ассоциации молекул в растворе.

Экстракция. На распределении вещества между двумя несмешивающимися растворителями основан метод, называемый экстракцией. Экстракцией называется извлечение растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя (экстрагента), практически несмешивающегося с первым. Экстракция широко применяется для извлечения составных частей из сложных природных и технических растворов, в аналитической химии и т. п.

Для достаточно полного извлечения растворенного вещества проводят экстракцию несколько раз. Более эффективно экстрагировать вещество несколько раз небольшими порциями экстрагента, чем один раз таким же общим количеством экстрагента.

Вычислим весовое количество g_n , которое останется в растворе (1) после n экстракций одинаковыми объемами экстрагента. Пусть начальное количество компонента (2) в исходном растворе (1) составляет g_0 и после первой экстракции осталось g_1 ; тогда при установлении равновесия между двумя растворителями для константы равновесия получим из (VI, 103) уравнение

$$K = \frac{c_2^{(2)}}{c_2^{(1)}} = \frac{g_0 - g_1}{g_1} \cdot \frac{v_1}{v_2}; \quad g_1 = g_0 \frac{v_1}{v_1 + Kv_2}, \quad (\text{VI, 107})$$

где v_1 — объем экстрагируемого раствора; v_2 — объем экстрагента.

После второй экстракции

$$K = \frac{g_1 - g_2}{g_2} \cdot \frac{v_1}{v_2}; \quad g_2 = g_1 \frac{v_1}{v_1 + Kv_2} = g_0 \left(\frac{v_1}{v_1 + Kv_2} \right)^2, \quad (\text{VI, 108})$$

где g_2 — количество вещества, которое осталось в растворе (1) после второй экстракции. После n экстракций в первом растворе останется вещества

$$g_n = g_0 \left(\frac{v_1}{v_1 + Kv_2} \right)^n. \quad (\text{VI, 109})$$

При экстракции одним общим объемом количество вещества g' , которое останется в экстрагируемом растворе согласно уравнению (VI, 107), будет равно

$$g' = g_0 \frac{v_1}{v_1 + Knv_2}. \quad (\text{VI, 110})$$

Из уравнений (VI, 109) и (VI, 110) следует, что экстрагирование n раз более эффективно, чем проведение одной экстракции тем же общим объемом экстрагента*.

Это связано с тем, что при каждой новой экстракции исследуемый раствор приводится в контакт со свежей порцией экстрагента. В химической технологии многократную экстракцию заменяют экстракцией в противотоке. Пусть, например, экстрагируемый раствор поднимается в вертикальной колонне снизу вверх, а экстрагент с большей плотностью мелкими каплями проходит через слой раствора сверху вниз. Между экстрагентом и экстрагируемым раствором в каждом слое устанавливается состояние, близкое к равновесному. При этом в верхней части колонны капли свежего экстрагента, встречаясь с экстрагируемым раствором, извлекают из него последние остатки вещества. А в нижней части колонны капли экстрагента встречаются со свежими порциями раствора и концентрация экстрагируемого вещества в экстрагенте достигает максимального значения.

§ 83. Определение активности и коэффициента активности

Равновесные свойства неидеальных растворов зависят от активности растворителя или растворенного вещества. Рассмотрим несколько способов определения активности или коэффициента активности

* Для доказательства этого утверждения сделаем разложение в биномиальный ряд выражения

$$\left(1 + K \frac{v_2}{v_1} \right)^n = 1 + Kn \frac{v_2}{v_1} + \frac{n(n-1)}{1 \cdot 2} K^2 \frac{v_2^2}{v_1^2} \dots \quad (\text{VI, 111})$$

С учетом уравнения (VI, 111) равенство (VI, 109) можно переписать в виде

$$g_n = g_0 \frac{v_1}{v_1 + Knv_2 + \frac{n(n-1)}{1 \cdot 2} K^2 \frac{v_2^2}{v_1} \dots}. \quad (\text{VI, 112})$$

Из сравнений (VI, 112) и (VI, 110) видно, что $g_{(n)} < g'$.

растворителя и растворенного вещества в неидеальных растворах. Активность зависит от выбора стандартного состояния.

1. Вычисление активности летучего растворенного вещества по парциальному давлению его пара.

Из уравнений (VI, 65) получаем:

$$a_2^I = \frac{p_2}{p_2^\circ}; \quad (\text{VI, 113})$$

$$\gamma_2^I = \frac{a_2^I}{N_2}, \quad (\text{VI, 114})$$

где p_2 и p_2° — давление пара растворенного вещества над раствором и над чистым (жидким) веществом соответственно; γ_2^I — коэффициент активности. Индекс I указывает номер

выбранного стандартного состояния.

Для определения коэффициента активности твердого растворенного вещества целесообразно выбрать второе стандартное состояние. Для этого преобразуем уравнение (VI, 64):

$$\frac{p_2}{N_2} = K_2 \gamma_2^{II} = y, \quad (\text{VI, 115})$$

где y — вспомогательная расчетная величина.

При $N_2 \rightarrow 0$

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left| \frac{p_2}{N_2} \right| = \lim_{\gamma_2^{II} \rightarrow 1} |K_2 \gamma_2^{II}| = K_2 = y_0. \quad (\text{VI, 116})$$

Рис. 56. Зависимость активности пропанола (2) и воды (1) от состава раствора в смеси пропанола — вода

Из (VI, 115) и (VI, 116) получим:

$$\gamma_2^{II} = \frac{y}{K_2} = \frac{y}{y_0}; \quad a_2^{II} = \gamma_2^{II} N_2. \quad (\text{VI, 117})$$

Значение y_0 при $N_2 \rightarrow 0$ находят графическим способом*.

На рис. 56 представлена зависимость a_2^I от N_2 для системы вода (1) — пропанол (2) при 50°. Активности a_2^I вычислены по парциальным давлениям пропанола и воды над летучими жидкими смесями разного состава при 50° по уравнению (VI, 115). Свойства

* Если растворенное вещество — жидкость, неограниченно смешивающаяся с растворителем, то его активность можно определять при обоих стандартных состояниях:

$$\frac{a_2^I}{a_2^{II}} = \frac{K_2}{p_2^\circ}, \quad (\text{VI, 118})$$

где K_2 — коэффициент в уравнении Генри; p_2° — давление пара над чистым жидким веществом; a_2^I и a_2^{II} — активности.

системы пропанол — вода заметно отклоняются от свойств идеальной жидкой смеси, которая на рис. 56 представлена пунктирными диагоналями.

2. Определение активности растворенного вещества по давлению пара растворителя. Подставляя в уравнение Гиббса — Дюгема (VI, 13) равенства (VI, 49), получим*

$$d \ln a_2 = - \frac{N_1}{N_2} d \ln a_1. \quad (\text{VI, 118})$$

Интегрирование (VI, 118) дает**

$$\lg a_2 = \lg a_2' + \int_{a_1'}^{a_1} \frac{N_1}{N_2} (-\lg a_1), \quad (\text{VI, 119})$$

где a_1' и a_2' — активности растворителя и растворенного вещества соответственно при составе раствора N_2' ; эти активности должны быть известны.

Активность растворителя a_1 определяют по давлению пара растворителя над растворами разного состава по уравнению (VI, 65). Интеграл в уравнении (VI, 119) вычисляют графическим способом.

3. Определение активности растворенного вещества по коэффициенту распределения. Подставляя выражение (II, 198) в (VI, 100), получим

$$K \frac{\gamma_2^{(2)}}{\gamma_2^{(1)}} = \frac{N_2^{(1)}}{N_2^{(2)}} = y, \quad (\text{VI, 121})$$

где K — коэффициент распределения; $N_2^{(1)}$, $N_2^{(2)}$ — концентрация растворенного вещества в первом и втором растворителях, мол. доля; $\gamma_2^{(1)}$, $\gamma_2^{(2)}$ — коэффициенты активности растворенного вещества в первом и втором растворителях.

При $N_2^{(1)} \rightarrow 0$ и $N_2^{(2)} \rightarrow 0$ получаем

$$\lim |y| = \lim \left| K \frac{\gamma_2^{(2)}}{\gamma_2^{(1)}} \right| \rightarrow K = y_0, \\ N_2^{(1)} \rightarrow 0; \quad \gamma_2^{(1)} \rightarrow 1; \\ N_2^{(2)} \rightarrow 0; \quad \gamma_2^{(2)} \rightarrow 1. \quad (\text{VI, 122})$$

* Вместо уравнения (VI, 118) можно интегрировать уравнение Гиббса — Дюгема, выраженное через коэффициенты активности:

$$d \ln \gamma_2 = - \frac{N_1}{N_2} d \ln \gamma_1. \quad (\text{VI, 120})$$

** Нельзя интегрировать уравнение (VI, 118) в пределах от $a_1' = 1$ до a_1 и от $a_2' = 0$ до a_2 ; во-первых, при $a_2' = 0$ $\lg a_2' = -\infty$ и по уравнению (VI, 119) нельзя получить значение $\lg a_2$; во-вторых, при $-\lg a_1' = 0$ $\frac{N_1}{N_2} = \infty$ и невозможно вычислить интеграл в уравнении (VI, 119).

Значение y_0 находят графической экстраполяцией. Значения $\gamma_2^{(2)}$ определяют из выражения

$$\gamma_2^{(2)} = \frac{y_0}{y} \gamma_2^{(1)}. \quad (\text{VI, 123})$$

По этому способу, чтобы определить активности или коэффициент активности растворенного вещества во втором растворителе, нужно знать активности или коэффициенты активности этого вещества в первом растворителе.

Активности и коэффициенты активности растворенного вещества и растворителя можно вычислять также по другим равновесным свойствам раствора: по понижению температуры замерзания, по повышению температуры кипения, по растворимости, по осмотическому давлению и др. Недостатком определения активности по этим равновесным свойствам раствора является то, что они зависят не только от химического потенциала, но и от других парциальных мольных величин (парциальной мольной энтальпии, парциального мольного объема компонента и др.), которые нужно находить из опыта.

Б. ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКИХ ЛЕТУЧИХ СМЕСЕЙ

§ 84. Закономерности общего давления пара летучих смесей.

Два закона Коновалова

Летучим жидким веществом называют жидкость, которая при данной температуре имеет достаточно высокое давление пара. Летучими смесями называют растворы, когда оба компонента — летучие жидкости. К летучим смесям относятся продукты переработки нефти (бензин, керосин и пр.), каменного угля и др.

Летучие смеси разделяют на компоненты при помощи перегонки. Перегонка летучих смесей широко применяется для получения чистых жидкостей из их природных или технических смесей и т. п.

Перегонка основана на закономерностях общего давления пара, который находится в равновесии с раствором. Полагаем, что оба компонента неограниченно взаимно растворимы друг в друге и что смесь паров над раствором подчиняется законам идеальных газов; давление насыщенного пара чистого второго компонента при данной температуре выше, чем первого компонента: $p_2^0 > p_1^0$.

Подставляя выражения (VI, 19) в уравнение Гиббса — Дюгема (VI, 14), получим

$$N_1 d \ln p_1 + N_2 d \ln p_2 = 0, \quad (\text{VI, 124})$$

где p_1 и p_2 — парциальные давления паров 1-го и 2-го компонентов над жидкой летучей смесью; N_1 и N_2 — содержание 1-го и 2-го компонентов в жидкой летучей смеси. Выражение (VI, 124) называется

уравнением Дюгема — Маргулеса. Учитывая, что по закону Дальтона

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{N'_1}{N'_2}, \quad (\text{VI, 125})$$

преобразуем уравнение (VI, 124) к виду

$$\frac{dp_1}{dN_2} = -\frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{N'_1}{N'_2} \cdot \frac{dp_2}{dN_2}, \quad (\text{VI, 126})$$

где N'_1 и N'_2 — содержание 1-го и 2-го компонентов в паре, находящемся в равновесии с жидкой летучей смесью.

Общее давление пара p над смесью летучих жидкостей равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$p = p_1 + p_2. \quad (\text{VI, 127})$$

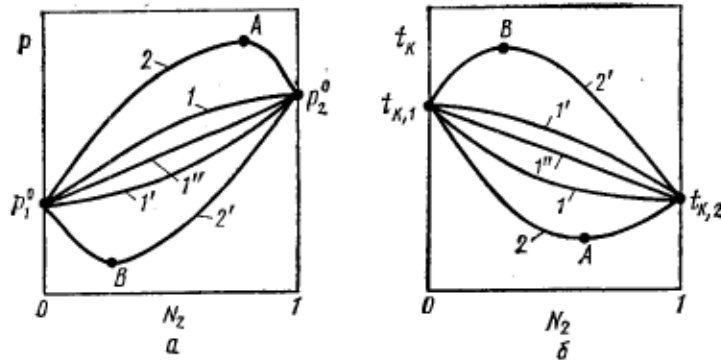


Рис. 57. Зависимость общего давления пара (а) и температуры кипения (б) от состава раствора

Возьмем производную по N_2 от обеих частей уравнения (VI, 127):

$$\frac{dp}{dN_2} = \frac{dp_1}{dN_2} + \frac{dp_2}{dN_2}. \quad (\text{VI, 128})$$

Подставляя выражение (VI, 126) в (VI, 128), получим

$$\frac{dp}{dN_2} = \frac{dp_2}{dN_2} \left(1 - \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{N'_1}{N'_2} \right), \quad (\text{VI, 129})$$

где $\frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{N'_1}{N'_2} = \alpha$; α — коэффициент разделения.

Значение α для данной летучей смеси зависит от ее состава. Чем больше отличается состав жидкой летучей смеси от состава равновесного с ней пара, тем значительно отличается α от единицы и тем легче разделить летучую смесь на компоненты перегонкой.

Уравнение (VI, 129) является основным уравнением для неограниченно смешивающихся бинарных жидких летучих смесей.

Различают два типа летучих смесей, которым соответствуют два вида зависимостей общего давления пара от состава раствора. На рис. 57 показаны кривые без экстремальных точек ($1, 1', 1''$) и с экстремальными точками ($2, 2'$).

Зависимости давления пара и температуры кипения от состава летучей смеси имеют противоположный вид (рис. 57, б, в). При повышении общего давления пара над раствором с увеличением мольной доли N_2 2-го компонента в растворе его температура кипения уменьшается. Если внешнее давление при данной температуре выше, то давление пара, равное внешнему давлению, будет достигнуто при более низкой температуре.

На рис. 57, б представлены кривые зависимости температуры кипения от состава. Максимум на кривой давление пара — состав соответствует минимуму на кривой температура кипения — состав.

Установим закономерности для общего давления пара над летучей смесью и относительного содержания компонента в паре и в растворе. Парциальное давление пара всегда увеличивается с содержанием компонента в растворе [см. (VI, 53), (VI, 54), (VI, 65)]:

$$\frac{dp_2}{dN_2} > 0 \text{ и } \frac{dp_1}{dN_1} > 0. \quad (\text{VI, 130})$$

Но давление пара p над раствором с изменением состава раствора может как увеличиваться, так и уменьшаться. Если общее давление пара p увеличивается с ростом мольной доли 2-го компонента N_2 в жидкой летучей смеси (производная $\frac{dp}{dN_2} > 0$), то согласно уравнению (VI, 129)

$$1 - \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{N'_1}{N'_2} > 0 \text{ и } \frac{N'_2}{N'_1} > \frac{N_2}{N_1}. \quad (\text{VI, 131})$$

Отсюда получаем

$$N'_2 > N_2 \text{ и } N'_1 < N_1. \quad (\text{VI, 132})$$

Наоборот, если общее давление пара p уменьшается при увеличении мольной доли 2-го компонента N_2 в летучей смеси, то согласно уравнению (VI, 129) имеем

$$N'_2 < N_2 \text{ и } N'_1 > N_1. \quad (\text{VI, 133})$$

Неравенства (VI, 132) и (VI, 133) выражают первый закон Коновалова, согласно которому пар над смесью двух летучих жидкостей относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара при данной температуре или понижает температуру кипения смеси при данном давлении.

Для летучих смесей первого типа (кривые $1, 1', 1''$) на рис. 57 увеличение содержания второго компонента в растворе повышает общее давление p пара, так как производная dp/dN_2 положительна. При этом содержание второго компонента в паре выше, чем в растворе. Для летучих смесей второго типа (кривые 2 и $2'$ на рис. 57, а) на кривых $p_1^{\circ}A$ и $p_2^{\circ}B$ производная dp/dN_2 положительна и содер-

жение второго компонента в паре выше, чем в растворе. На кривых p_2^*A и p_1^*B производная dp/N_2 отрицательна и содержание второго компонента в паре ниже, чем в растворе.

В экстремальных точках A и B

$$\frac{dp}{dN_2} = 0. \quad (\text{VI, 134})$$

Подставляя (VI, 134) в уравнение (VI, 129), получим

$$1 - \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{N_1'}{N_2'} = 0 \text{ и } \frac{N_2'}{N_1'} = \frac{N_2}{N_1}. \quad (\text{VI, 135})$$

Отсюда получаем для экстремума

$$N_2' = N_2 \text{ и } N_1' = N_1. \quad (\text{VI, 136})$$

Соотношения (VI, 136) называются вторым законом Коновалова, согласно которому экстремальные точки на кривой общего давления пара — состав раствора (или на кривой температура кипения — состав раствора) отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара. Жидкая летучая смесь такого состава называется азеотропом.

§ 85. Летучие смеси с неограниченно смешивающимися жидкостями. Идеальные летучие смеси

Различают летучие смеси с неограниченно взаимной растворимостью, с ограниченной взаимной растворимостью и с практически полной взаимной нерастворимостью.

При изучении равновесия между летучей жидкой смесью и паром используют четыре вида зависимостей:

$$p(p_1, p_2) - N_2; \quad p - N_2(N_2'); \quad t_k - N_2(N_2'); \quad N_2' - N_2.$$

Рассмотрим жидкую летучую смесь с неограниченной взаимной растворимостью компонентов и без экстремальных точек на кривой давления пара (см. рис. 58). Кривую $p - N_2$ принято называть кривой давления пара; кривую $t_k - N_2$ — кривой температуры кипения.

Пусть летучая смесь состава $N_{2,A}$ имеет общее давление пара p_A (точка A) и парциальное давление пара $p_{2,B'}$, соответствующее точке B (рис. 58, а). Состав пара $N_{2,B}$ над этой смесью определяется согласно закону Дальтона:

$$N_{2,B}' = \frac{p_{2,B'}}{p_A}. \quad (\text{VI, 137})$$

На рис. 58, б кривая EAF отвечает зависимости общего давления пара от состава летучей смеси (кривая давления пара) и кривая EBF — от состава равновесного с ней пара. Состав летучей смеси и пара в точках A и B на рис. 58, б соответствует значениям $N_{2,A}$ и $N_{2,B}'$.

Пусть летучая смесь кипит при давлении 1 атм и имеет состав $N_{2,C}$ (точка C на рис. 58, а); состав пара $N_{2,D}'$ над этой жидкой

смесью по закону Дальтона (при $p_c = 1 \text{ атм}$) определяется согласно (VI, 137) по уравнению

$$N'_{2,D} = p_{2,D} \quad (\text{VI, 138})$$

На рис. 58, в кривая ECF представляет зависимость температуры кипения летучей смеси от ее состава (кривая температуры кипения),

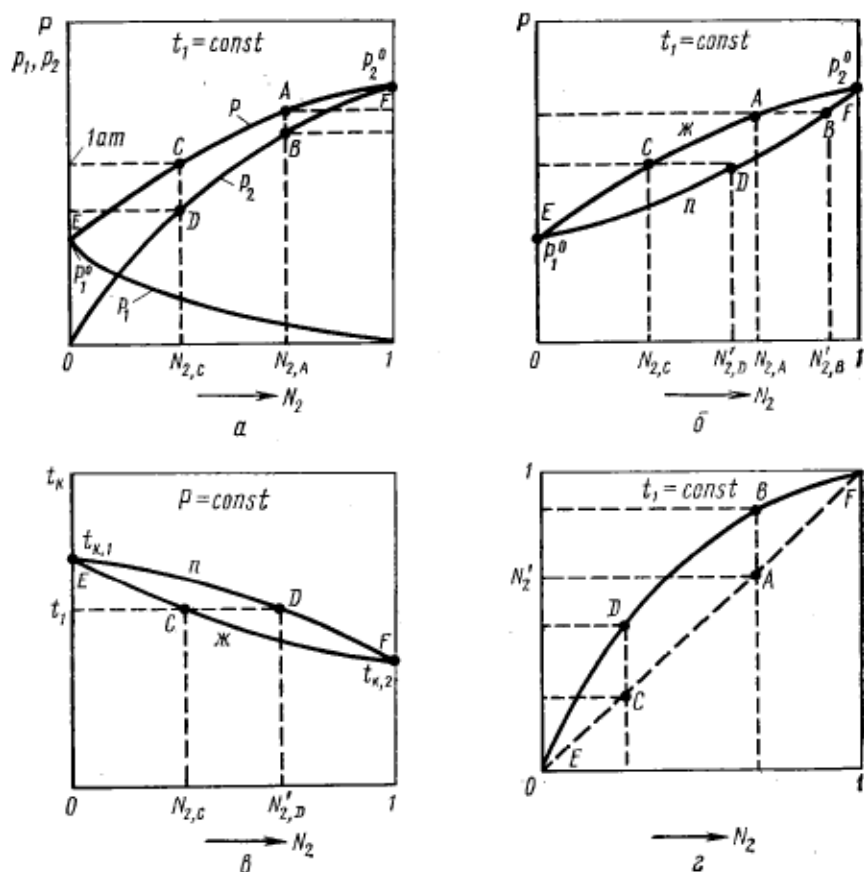


Рис. 58. Зависимость давления пара (а, б), температуры кипения (в) и состава пара (г) от состава летучей смеси

а кривая EDF — от состава равновесного с ней пара. Состав летучей смеси и пара в точках C и D соответствует значениям $N_{2,C}$ и $N'_{2,D}$.

На рис. 58, г кривая $EDBF$ выражает зависимость состава равновесного пара от состава жидкой летучей смеси при постоянной температуре. Состав пара в точках B и D соответствует значениям $N'_{2,B}$ и $N'_{2,D}$.

Идеальные летучие смеси. Парциальное давление паров обоих компонентов над идеальной летучей смесью подчиняется уравнению Рауля:

$$p_1 = p_1^0 N_1; \quad p_2 = p_2^0 N_2. \quad (\text{VI, 139})$$

Подставляя (VI, 139) в (VI, 127), получим

$$p = p_1^0 N_1 + p_2^0 N_2. \quad (\text{VI, 140})$$

Учитывая, что $N_1 = 1 - N_2$, можно представить уравнение (VI, 140) в виде

$$p = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) N_2. \quad (\text{VI, 141})$$

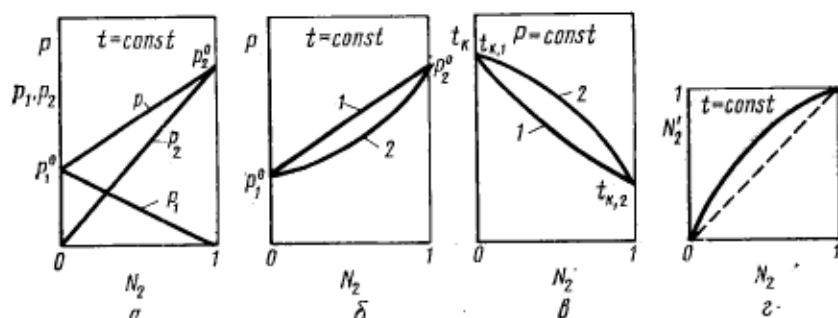


Рис. 59. Зависимость давления пара (а, б), температуры кипения (в) и состава пара (г) от состава идеальной летучей смеси

Из уравнения (VI, 141) видно, что общее давление пара над идеальной летучей смесью линейно меняется от ее состава (рис. 59).

Подставляя уравнение (VI, 139) и (VI, 141) в (VI, 137), получим:

$$N_2' = \frac{N_2}{(1 - N_2) \delta + N_2} \quad (\text{VI, 142})$$

и

$$N_2 = \frac{N_2'}{(1 - N_2') \frac{1}{\delta} + N_2'}, \quad (\text{VI, 143})$$

где

$$\delta = \frac{p_1^0}{p_2^0}. \quad (\text{VI, 144})$$

Согласно принятому условию ($p_1^0 < p_2^0$) $\delta < 1$. Из уравнения (VI, 142) следует, что при $\delta < 1$ содержание более летучего компонента (2) в паре больше, чем в жидкости $N_2' > N_2$ (см. рис. 59, г). Из уравнения (VI, 141) с учетом соотношения (VI, 143) следует, что зависимость p от N_2 для идеальной летучей смеси может быть представлена кривой 2 (см. рис. 59, б). Зависимости температуры кипения от состава жидкости или пара также описываются кривыми 1 и 2 соответственно.

Неидеальные летучие смеси. Парциальные давления паров обоих компонентов над идеальной летучей смесью подчиняются уравнениям (VI, 65). Подставляя уравнения (VI, 65) в (VI, 127), получим

$$p = p_1^0 a_1 + p_2^0 a_2. \quad (\text{VI, 145})$$

Учитывая соотношение (II, 198), получаем из (VI, 145)

$$p = p_1^0 \gamma_1 + (p_2^0 \gamma_2 - p_1^0 \gamma_1) N_2. \quad (\text{VI, 146})$$

Поскольку коэффициенты активности γ_1 и γ_2 зависят от состава раствора, то зависимость p от N_2 для неидеальной летучей смеси представляет собой кривую (см. рис. 58, а, б).

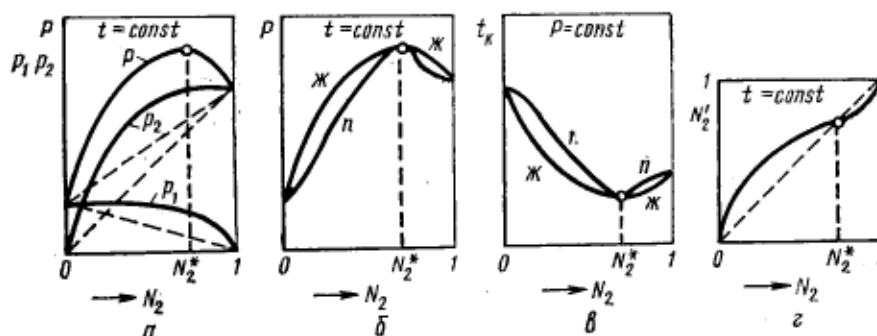


Рис. 60. Зависимость давления пара (а, б), температуры кипения (а) и состава пара (г) от состава летучей смеси с азеотропом N_2^*

Отклонения давления пара от линейной зависимости в сторону больших значений принято называть положительными (кривые 1 и 2 на рис. 57, а), а отклонения в сторону меньших значений — отрицательными (кривые 1' и 2' на рис. 57, а). Эти отклонения зависят от относительной величины энергии взаимодействия молекул в летучей смеси.

Если энергия взаимодействия между молекулами разных компонентов больше, чем между молекулами одного и того же вещества, то на кривой давления пара наблюдаются отрицательные отклонения от законов идеальных растворов. В противоположном случае наблюдается положительное отклонение от законов идеальных растворов.

Другая причина отклонений обусловлена ассоциацией и диссоциацией молекул в летучей смеси. Образование соединений между компонентами вызывает отрицательные отклонения, а диссоциация в летучей смеси ассоциированных комплексов, которые были в чистом компоненте, приводит к положительному отклонению.

При отрицательном отклонении от законов идеальных газов образование летучей смеси из компонентов сопровождается выделением теплоты, при положительном отклонении — поглощением теплоты.

Зависимость общего давления пара, температуры кипения и состава равновесного пара от состава летучей смеси с азеотропом представлена на рис. 60 и 61. Для азеотропной смеси на кривой давления пара наблюдается максимум (рис. 60, а, б) или минимум

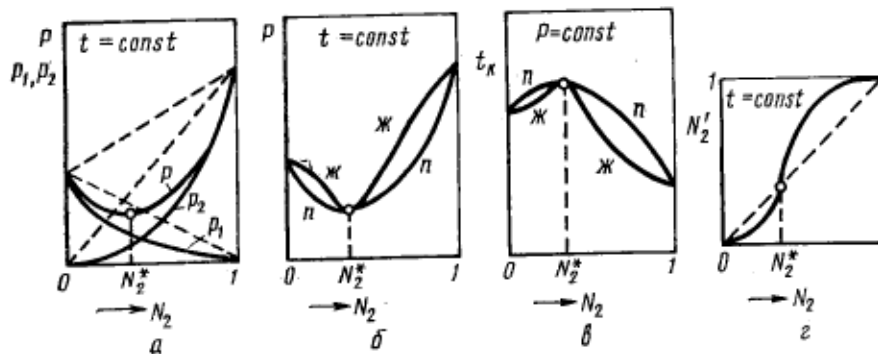


Рис. 61. Зависимость давления пара (а, б), температуры кипения (в) и состава пара (г) от состава летучей смеси с азеотропом N_2^*

(61, а, б) и соответственно на кривой температуры кипения — минимум (рис. 60, в) или максимум (рис. 61, в). В экстремальных точках на кривых давления пара и температуры кипения согласно второму закону Коновалова составы летучей смеси и равновесного с ней пара одинаковы. Одинаковому составу летучей смеси и равновесного с ней пара соответствует прямая (рис. 60, г и 61, г). Пересечение кривой состав пара — состав летучей смеси с этой прямой характеризует состав азеотропа.

Если давления насыщенного пара чистых компонентов мало различаются между собой, то уже сравнительно небольшое отклонение от законов идеальных растворов может привести к появлению экстремума и, следовательно, к появлению азеотропа (рис. 62, кривая 1). При большом различии давлений насыщенного пара чистых компонентов такое же отклонение приводит к кривой без экстремума (кривая 2).

Основные закономерности влияния температуры на состав пара, равновесного с летучей смесью, вытекают из основных термодинамических соотношений для летучих смесей и называются законами Вревского.

Первый закон Вревского. При повышении температуры пар, находящийся в равновесии с летучей смесью постоянного (заданного) состава, обогащается тем компонентом, парциальная мольная тепло-

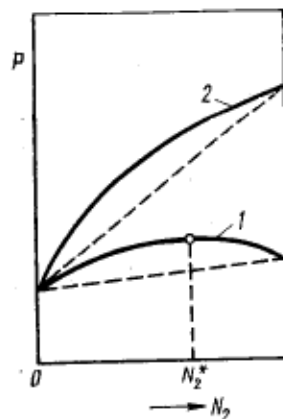


Рис. 62. Зависимость давления пара от состава летучей смеси:
1 — с азеотропом; 2 — без азеотропа

та испарения которого больше. Эта закономерность справедлива для летучих смесей как без азеотропа, так и с азеотропом. Полагаем, что теплота испарения чистого 2-го компонента и его парциальная мольная теплота испарения больше, чем 1-го компонента. С повышением температуры пар (точки B, B' и E, E' на рис. 63), который находится в равновесии с летучей смесью заданного состава (точки A, A' и D, D'), обогащается вторым компонентом, у которого парциальная мольная теплота испарения больше.

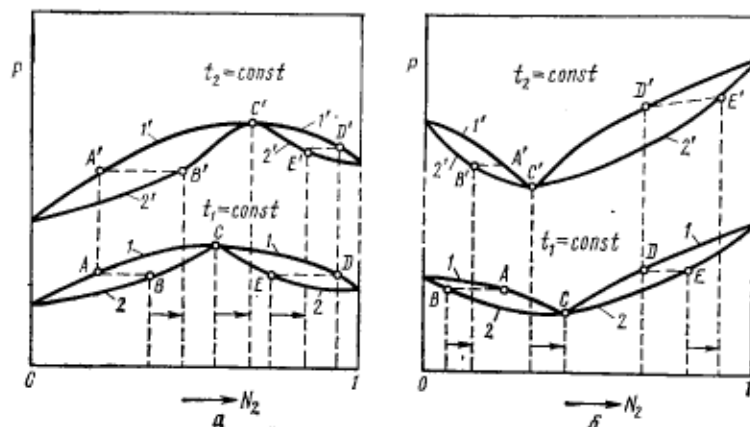


Рис. 63. Зависимость общего давления пара от состава летучей смеси при двух температурах:

a — с максимумом на кривой давления пара; b — с минимумом на кривой давления пара

Второй закон Вревского. В системах с максимумом на кривой давления пара (точка C на рис. 63, a) при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает относительное содержание компонента с большей парциальной мольной теплотой испарения (точка C'), а в летучей смеси с минимумом на кривой давления пара изменение относительного содержания компонента обратное (точки C и C' на рис. 63, b).

Третий закон Вревского. При повышении температуры в системах с максимумом на кривой давления пара состав пара, находящегося в равновесии с данной летучей смесью, и состав азеотропной смеси изменяются в одном направлении (см. рис. 63, a), а в системах с минимумом на кривой давления пара составы равновесного пара и азеотропа изменяются в противоположном направлении (см. рис. 63, b). Третий закон Вревского является следствием первого и второго законов.

Законы Вревского могут быть сформулированы также для зависимости температуры кипения от состава. Зависимость состава азеотропной смеси от температуры, давления и других факторов указывает на то, что появление экстремальной точки на кривой давления пара или на кривой температуры кипения не связано с образованием химического соединения между компонентами. Примером лету-

чей смеси с азеотропом, характеризуемой минимумом на кривой температуры кипения, может служить смесь вода — этанол; состав азеотропа 95,6 вес.% этанола, температура его кипения $78,15^\circ$ (температура кипения этанола $78,30^\circ$). Примером летучей смеси с азеотропом с максимумом на кривой температуры кипения является водный раствор соляной кислоты; состав азеотропа 20,3% соляной кислоты, температура его кипения 110° .

§ 86. Перегонка летучих жидких смесей

Закон равновесия фаз при постоянном давлении для двухкомпонентной летучей смеси выражается уравнением

$$C = 3 - \Phi. \quad (\text{VI, 147})$$

Рассмотрим процесс нагревания при постоянном давлении летучей смеси 1-го типа, характеризуемой фигуративной точкой M (рис. 64). В точке M имеем одну фазу — жидкую летучую смесь ($\Phi = 1$; $C = 2$). При температуре t_a в фигуративной точке a_0 (состав g_0) давление пара летучей смеси достигает внешнего давления (например, 1 атм), жидкость закипает и появляются первые пузырьки пара, характеризуемые точкой $a_2(g_2')$. При этом система уже состоит из двух фаз ($\Phi = 2$, $C = 1$).

Поскольку содержание 2-го компонента в паре больше по сравнению с раствором ($g_2' > g_0$), то в процессе кипения и образования пара содержание его в растворе уменьшается.

При температуре t_b (рис. 64) состав двухфазной системы характеризуется фигуративной точкой b_0 . Количество летучей смеси G_1 и пара G_2 в системе, описываемой фигуративной точкой b_0 , может быть определено по правилу рычага:

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{b_1 b_0}{b_0 b_2} = \frac{g_0 - g_1}{g_2 - g_0}; \quad G_1 + G_2 = G_0, \quad (\text{VI, 148})$$

где G_0 — масса всей системы.

При температуре кипения t_d система представлена фигуративной точкой d_0 . При этой температуре испаряются последние остатки летучей смеси, состав которой представлен точкой d_1 . При температуре выше t_d , например, в фигуративной точке e_0 , система состоит из

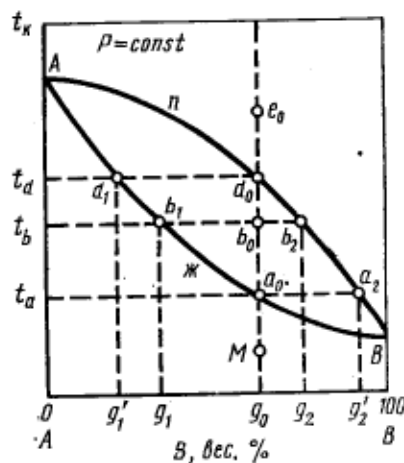


Рис. 64. Диаграмма состояния жидкой летучей смеси 1-го типа с неограниченной взаимной растворимостью компонентов

одного пара ($\Phi=1$) того же состава (g_0), что и исходная летучая смесь.

Рассмотрим фракционную перегонку летучих смесей 1-го типа (без азеотропа), состоящую из трех перегонок (рис. 65). Исходная смесь нагревается в сосуде. Пары, проходя через холодильник, кон-

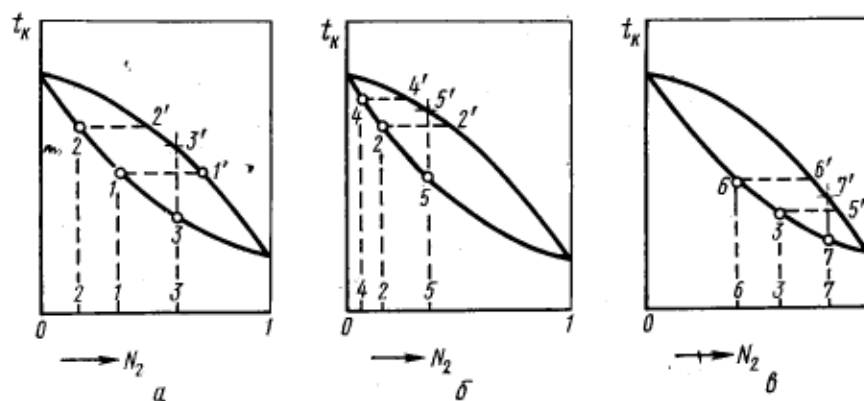


Рис. 65. Фракционная перегонка жидких летучих смесей 1-го типа:
а — первая перегонка; б — вторая перегонка; в — третья перегонка

денсируются и конденсат стекает в приемник. Летучая смесь перегоняется трижды.

При кипении летучей смеси 1 (рис. 65, а) в приемнике сначала собирается конденсат состава 1'. Пар в точке 1' обогащен компо-

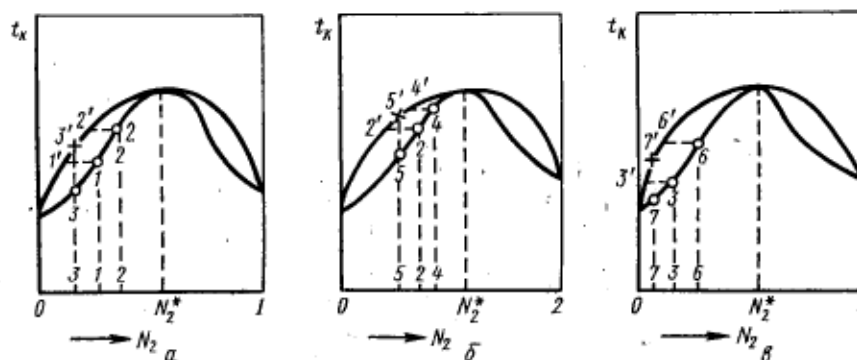


Рис. 66. Фракционная перегонка жидких летучих смесей 2-го типа (с азеотропом) с максимумом на кривой температуры кипения:
а — первая перегонка; б — вторая перегонка; в — третья перегонка

нентом 2 по сравнению со смесью в точке 1. В процессе кипения исходная летучая смесь обогащается 1-м компонентом, состав раствора меняется и к концу первой перегонки характеризуется на графике точкой 2, а равновесный состав пара — точкой 2'. Состав пара (и соответственно конденсата) в процессе перегонки непрерывно

меняется от состава, характеризуемого точкой $1'$, до точки $2''$; при этом в конденсате получается смесь некоторого среднего состава 3 , соответствующего среднему составу пара $3'$. Таким образом, после первой перегонки из исходной летучей смеси 1 получаются остаток 2 и конденсат 3 . Затем приемник меняется и продолжается перегонка остатка 2 (2-я перегонка). При этом получается остаток 4 и конденсат 5 (рис. 66, б). При перегонке конденсата 3 (3-я перегонка) получаются остаток 6 и конденсат 7 (рис. 66, в).

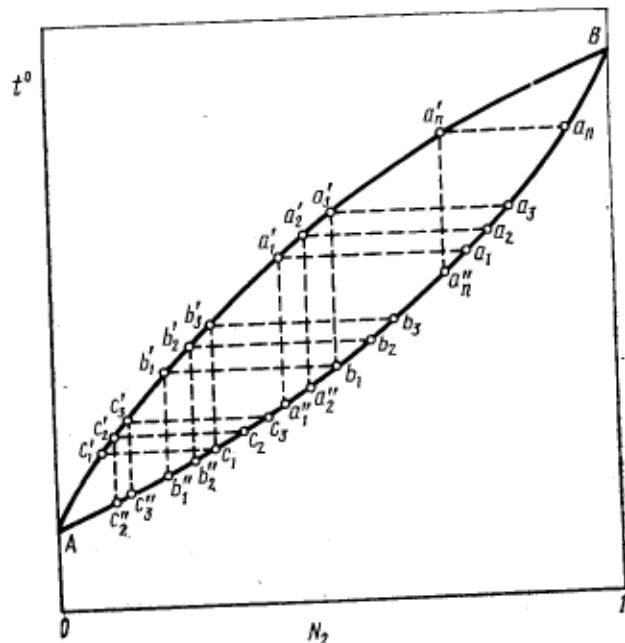


Рис. 67. Ректификация летучей смеси

В итоге после трех перегонки из исходного раствора получаются четыре фракции (4, 5, 6 и 7). Как видно из рис. 66, б и в, раствор 4 имеет состав, близкий к компоненту 1 , а 7 — к компоненту 2 . Растворы 5 и 6 имеют составы, близкие к исходной летучей смеси 1 ; их смешивают и снова повторяют фракционную перегонку. Таким образом, в результате фракционной перегонки можно разогнать исходную смесь 1-го типа на практически чистые компоненты.

На рис. 66, а, б, в представлена фракционная перегонка летучей смеси 2-го типа с максимумом на кривой температуры кипения. В результате фракционной перегонки в остатке 4 получается смесь, близкая по составу к азеотропной смеси, а в конденсате 7 — почти чистый 1-й компонент.

* В дальнейшем для краткости будем использовать выражение, например, конденсат 3 вместо «конденсат, характеризуемый точкой 3 », и т. п.

Существование азеотропа в летучей смеси обычно нежелательно. Одним из способов устранения азеотропа является изменение внешнего давления и, следовательно, температуры кипения летучей смеси. При этом состав азеотропа и положение экстремальной точки на кривой температуры кипения меняются и в некоторых случаях азеотроп совсем исчезает. Так, например, при понижении давления над раствором этанол—вода от 760 до 100 мм рт. ст. состав азеотропа меняется от 89,5 до 99,6 мол. % этанола.

В химической технологии для разделения летучих смесей используют процесс ректификации.

При нагревании и испарении исходного раствора, обозначенного на рис. 67 точкой a_1 , состав постепенно меняется и характеризуется точками $a_2, a_3, \dots, a_n, \dots, B$. Фракции равновесного пара $a'_1, a'_2, a'_3, \dots, a'_n, \dots, B$ последовательно конденсируются и получают конденсаты (точки $a''_1, a''_2, b_1, \dots, a''_n, \dots, B$). Затем каждый конденсат снова перегоняется. Например, фракция b_1 , постепенно испаряясь, дает в остатке летучие смеси состава $b_2, b_3, \dots, a_1, \dots, a_n, \dots, B$. А пар $b'_1, b'_2, b'_3, \dots, a'_2, a'_3, \dots, B$ последовательно конденсируется и дает конденсаты $b''_1, b''_2, c_1, \dots, a''_2, b_1, \dots, a_1, \dots, a_n, \dots, B$. Каждый из них снова перегоняется. Близкие по составу фракции (средняя часть кривой) объединяются и фракционирование повторяется. В результате массы средних фракций постепенно уменьшаются, массы крайних фракций увеличиваются и получают практически чистые компоненты А и В.

При ректификации операции конденсации и дистилляции автоматизируются. Аппараты, в которых осуществляется ректификация, называются ректификационными колоннами.

§ 87. Ограниченно растворимые и практически взаимно нерастворимые летучие смеси

Согласно закону фазового равновесия (VI, 147) число степеней свободы при равновесии двух жидких фаз с паром (при $t = \text{const}$ или $p = \text{const}$) равно $C - 3 - 3 = 0$; три фазы могут существовать только при определенном давлении (при $t = \text{const}$) или при определенной температуре (при $p = \text{const}$), причем составы двух жидких фаз и пара должны оставаться постоянными. Различают два типа ограниченно растворимых летучих смесей: без азеотропа и с азеотропом.

Первый тип летучих смесей с ограниченной растворимостью характеризуется тем, что постоянное давление пара p_{CD} в области составов, где существует трехфазная система (прямая CD на рис. 68, а, б), находится между давлениями пара чистых жидких компонентов: $p_1^* < p_{CD} < p_2^*$. Соответственно для температуры кипения трехфазной системы t_c при постоянном давлении имеем: $t_{к,1} > t_c > t_{к,2}$ (рис. 68, в; точки А, С и В). При этом точка F, характеризующая состав пара в трехфазной системе, расположена на продолжении прямой CD (рис. 68, б, в).

Летучая смесь с ограниченной растворимостью первого типа не имеет азеотропа, так как на кривой давления пара и на кривой температуры кипения нет экстремальных точек (см. рис. 68, а, б, в), а на кривой состав раствора — состав пара нет точек, соответствующих одинаковому составу пара и раствора (рис. 68, г).

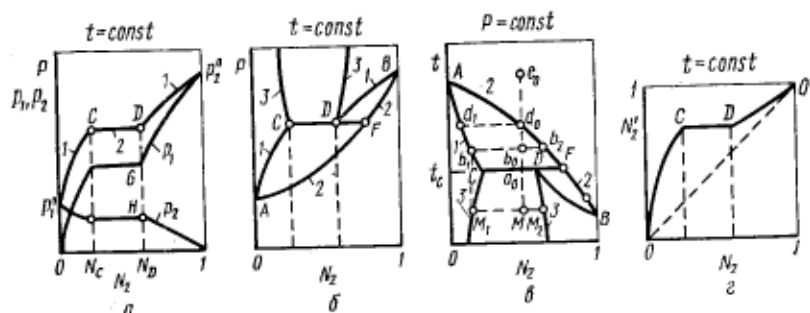


Рис. 68. Зависимость давления пара (а, б), температуры кипения (в) и состава пара (г) от состава летучей смеси с ограниченной взаимной растворимостью компонентов

Рассмотрим процесс нагревания и испарения системы, характеризуемой фигуративной точкой M на рис. 68, в. В точке M система состоит из двух жидких слоев состава M_1 и M_2 ; парообразная фаза отсутствует, так как внешнее давление больше давления пара ($\Phi=2$; $C=1$).

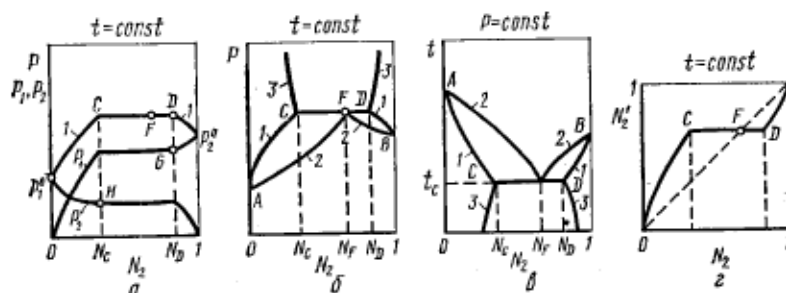


Рис. 69. Зависимость давления пара (а, б), температуры кипения (в) и состава пара (г) от состава летучей смеси с ограниченной взаимной растворимостью компонентов с гетероазеотропом

В точке a_0 давление пара системы равно внешнему давлению и двухслойная жидкая система начинает кипеть; образуется пар. Система становится трехфазной, а число степеней свободы равным нулю ($\Phi=3$; $C=0$). Постоянные условия: температура t_c и состав трех фаз — точки C , D и F .

Когда исчезнет жидкая фаза состава D , система становится двухфазной (раствор и пар) и температура продолжает повышаться. В точке b_0 система состоит из раствора состава b_1 и пара состава b_2 .

($\Phi=2$ и $C=1$). В точке d_0 исчезает жидкая фаза состава d_1 и в точке e_0 находится только одна фаза (пар).

Примерами летучих смесей с ограниченной растворимостью первого типа служат: метанол — тетраэтилсилан, вода — фенол, бензол — ацетамид, гексан — анилин и др.

Второй тип летучих смесей с ограниченной растворимостью характеризуется тем, что постоянное давление пара p_{CD} в трехфазной системе (прямая CD) выше давления насыщенного пара чистых компонентов при той же температуре: $p_1^* < p_{CD} < p_2^*$ (рис. 69, а, б). Температура кипения трехфазной системы t_c ниже температур кипения чистых компонентов: $t_{к.1} > t_c < t_{к.2}$ (рис. 69, в). Точка F соответствует составу пара в трехфазной системе и расположена между точками C и D : $N_C < N_F < N_D$ (рис. 69, б, в).

Летучая смесь второго типа с ограниченной растворимостью имеет азеотроп, поэтому на кривой давления пара и кривой температуры кипения существуют экстремальные точки (см. рис. 69, а, б, в), а на кривой состав раствора — состав пара имеется точка F , соответствующая одинаковым составам двухфазной жидкой системы и пара (рис. 69, г).

При кипении жидкой системы, состоящей из двух слоев состава C и D (фигуративная точка F на рис. 69, в) образуется пар состава F . Поэтому такую смесь (гетероазеотроп) нельзя разделить путем перегонки.

Гетероазеотропом называется система, состоящая из двух ограниченно растворенных летучих смесей. Состав этой системы совпадает с составом равновесного с ней пара.

Ограниченно растворимые летучие смеси второго типа можно разделить перегонкой на гетероазеотроп и чистый компонент. Примерами систем с гетероазеотропом могут служить вода — диэтилкетон, вода — анилин и др.

Способность некоторых жидкостей образовывать гетероазеотроп может быть использована для разделения истинных азеотропов добавлением третьего компонента. Так, например, пиридин образует с водой истинный азеотроп, который кипит при температуре 92° и содержит 43% воды. Для разделения этого азеотропа к нему прибавляют бензол, который образует с водой гетероазеотроп с более низкой температурой кипения (69°C). Поэтому при перегонке (ректификации) водных растворов пиридина в присутствии бензола в дистиллат переходит гетероазеотроп бензол — вода, а в остатке остается чистый безводный пиридин. Гетероазеотроп бензол — вода в конденсате разделяется отстаиванием и бензол снова поступает на ректификацию пиридина.

Для системы из двух практически взаимно нерастворимых жидких летучих жидкостей общее равновесное давление пара рассчитывается по уравнению

$$p = p_1^* + p_2^* \quad (\text{VI, 149})$$

При данной температуре $p = \text{const}$ независимо от относительного количества обоих жидких компонентов. Это следует из основного

закона равновесия фаз Гиббса. При наличии трех равновесных фаз и при заданной температуре число степеней свободы равно нулю: $C=2-3+1=0$ и общее давление пара и состав пара должны быть постоянными.

Общее давление при данной температуре над системой из двух жидких летучих компонентов, практически взаимно не растворимых друг в друге, всегда выше, чем над каждым из компонентов в отдельности: $p_1^\circ < p < p_2^\circ$. Поэтому температура кипения t_k двухслойной системы ниже, чем температура кипения каждого из жидких компонентов при том же внешнем давлении: $t_{k,1} > t_k < t_{k,2}$. На этом свойстве основана перегонка высококипящих жидкостей. Если в качестве низкокипящей жидкости применяется вода, то эта перегонка называется перегонкой с водяным паром. Водяные пары пропускают через слой высококипящего жидкого соединения, с которым вода практически не смешивается; часть водяного пара конденсируется в сосуде с высококипящей жидкостью и образуется двухслойная система, которая кипит при температуре ниже 100° . Смесь паров конденсируется в холодильнике и собирается в приемнике, где снова происходит расслаивание на два жидких слоя.

Весовое количество G_2 высококипящего (органического) соединения, которое можно перегнать с весовым количеством G_1 водяного пара, можно определить по закону Дальтона. В равновесном паре над двухслойной системой из двух взаимно нерастворимых чистых компонентов

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{p_2^\circ}{p_1^\circ}; \quad n_2 = \frac{G_2}{M_2}; \quad n_1 = \frac{G_1}{M_1}. \quad (\text{VI, 150})$$

Отсюда

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{p_2^\circ}{p_1^\circ} \cdot \frac{M_2}{M_1}, \quad (\text{VI, 151})$$

где обратная величина G_1/G_2 — расходный коэффициент водяного пара.

Перегонка с водяным паром применяется в лабораторной практике и в химической технологии для очистки высококипящих веществ (которые не растворимы в воде), в особенности для жидкостей, которые разлагаются при температуре кипения в чистом виде, но еще устойчивы при температуре около 100° .

Электрохимия — раздел физической химии, изучающий переход химической энергии в электрическую и обратно, свойства растворов электролитов и движение ионов под действием электрического поля. Переход химической энергии в электрическую осуществляется в электрохимических (гальванических) элементах и аккумуляторах. В процессе электролиза электрическая энергия переходит в химическую энергию. Процессы превращения электрической энергии в химическую и обратно происходят на границе электрод (электронный проводник) — раствор электролита (ионный проводник) и заключаются в передаче электрона с электрода на ион в растворе или обратно.

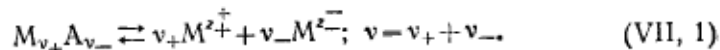
А. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 88. Основные понятия и соотношения термодинамики растворов электролитов

Электролиты — это химические соединения, которые в растворе (полностью или частично) диссоциируют на ионы. Различают сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты диссоциируют в растворе на ионы практически полностью. Примерами сильных электролитов в водных растворах могут служить некоторые неорганические основания (NaOH) и кислоты (HCl , HNO_3), а также большинство неорганических и органических солей. Слабые электролиты диссоциируют в растворе только частично. Доля продиссоциировавших молекул из числа первоначально взятых называется степенью диссоциации. К слабым электролитам в водных растворах относятся почти все органические кислоты и основания (например, CH_3COOH , пиридин) и некоторые неорганические соединения. В настоящее время в связи с развитием исследований в неводных растворах доказано (Измайлов и др.), что сильные и слабые электролиты являются двумя различными состояниями химических соединений (электролитов) в зависимости от природы растворителя. В одном растворителе данный электролит может быть сильным электролитом, в другом — слабым.

В растворах электролитов наблюдаются, как правило, более значительные отклонения от идеальности, чем в растворах неэлектролитов той же концентрации. Объясняется это электростатическим взаимодействием между ионами: притяжением ионов с зарядами разных знаков и отталкиванием ионов с зарядами одного знака. В растворах слабых электролитов силы электростатического взаимодействия между ионами меньше по сравнению с растворами сильных электролитов той же концентрации. Это объясняется частичной диссоциацией слабых электролитов.

В растворах сильных электролитов (даже в разбавленных растворах) электростатическое взаимодействие между ионами велико и их нужно рассматривать как неидеальные растворы и использовать метод активности. Так, сильный электролит $M_{v+}A_{v-}$ полностью диссоциирует на ионы:



Преобразуя уравнение (VI, 118) и учитывая, что

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{и} \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

получим после сокращения на $n_1 + n_2$

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 = 0, \quad (\text{VII, 2})$$

где n_1 — число молей растворителя; n_2 — число молей растворенного вещества; a_1 — активность растворителя; a_2 — активность растворенного вещества.

Активность a_2 сильного электролита в растворе учитывает отклонения равновесных свойств раствора от идеального раствора, включая и диссоциацию электролита на ионы. Выражая концентрацию электролита через молярность и заменяя $n_2 = m$ и $n_1 = 1000/M_1$,

$$\frac{1000}{M_1} d \ln a_1 + m d \ln a_2 = 0. \quad (\text{VII, 3})$$

Если при диссоциации сильного электролита в соответствии с уравнением (VII, 1) рассматривать катионы и анионы как самостоятельные составные части раствора с концентрацией v_+m и v_-m , то вместо (VII, 3) можно написать

$$\frac{1000}{M_1} d \ln a_1 + v_+ m d \ln a_+ + v_- m d \ln a_- = 0, \quad (\text{VII, 4})$$

где a_+ — активность катионов; a_- — активность анионов.

Вычитая уравнение (VII, 3) из (VII, 4) и делая небольшие преобразования, получим

$$d \ln \frac{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}{a_2} = 0.$$

Отсюда

$$\frac{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}{a_2} = \text{const.} \quad (\text{VII, 5})$$

Константу в уравнении (VII, 5) можно приравнять единице, так как при интегрировании уравнений (при расчетах равновесных свойств растворов) появляются неопределенные константы интегрирования, которые определяют выбором стандартного состояния. При этом вместо (VII, 5) получаем

$$a_{\pm} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}. \quad (\text{VII, 6})$$

Введем понятие средняя активность ионов электролита как среднее геометрическое из активностей катиона и аниона электролита:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}. \quad (\text{VII, 7})$$

Среднюю активность ионов электролита можно определить из опыта. Из уравнений (VII, 6) и (VII, 7) получаем

$$a_{\pm} = a_{\pm}^{\nu}. \quad (\text{VII, 8})$$

Активности катиона и аниона можно выразить соотношениями:

$$a_+ = \gamma_+ m_+, \quad a_- = \gamma_- m_-, \quad (\text{VII, 9})$$

где γ_+ и γ_- — коэффициенты активности катиона и аниона, m_+ и m_- — моляльность катиона и аниона в растворе электролита:

$$m_+ = \nu_+ m \quad \text{и} \quad m_- = \nu_- m. \quad (\text{VII, 10})$$

Подставляя значения a_+ и a_- из (VII, 9) в (VII, 7), получим

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}, \quad (\text{VII, 11})$$

где $\gamma_{\pm}$ — средний коэффициент активности электролита;

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}; \quad (\text{VII, 12})$$

$m_{\pm}$ — средняя моляльность ионов электролита;

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}. \quad (\text{VII, 13})$$

Средний коэффициент активности электролита $\gamma_{\pm}$ представляет собой среднее геометрическое из коэффициентов активности катиона и аниона, а средняя концентрация ионов электролита $m_{\pm}$ — среднее геометрическое из концентраций катиона и аниона. Подставляя значения m_+ и m_- из уравнения (VII, 10) в (VII, 13), получим

$$m_{\pm} = \nu m, \quad (\text{VII, 14})$$

где

$$\nu = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}. \quad (\text{VII, 15})$$

Для бинарного одно-однозначного электролита ($\nu_+ = \nu_- = 1$) средняя моляльность ионов электролита численно равна его моляльности $\nu_{\pm} = 1$ и $m_{\pm} = m$.

Для определения активности компонентов нужно знать стандартное состояние раствора. В качестве стандартного состояния для

растворителя в растворе электролита выбирают чистый растворитель (1-е стандартное состояние):

$$N_1=1; a_1=1; \gamma_1=1. \quad (\text{VII}, 16)$$

За стандартное состояние для сильного электролита в растворе выбирают бесконечно разбавленный раствор (2-е стандартное состояние):

$$\begin{aligned} m_{\pm}=1; \lim_{m \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, m}| \rightarrow 1; a_{\pm, m}=1; \\ c_{\pm}=1; \lim_{c \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, c}| \rightarrow 1; a_{\pm, c}=1; \\ N_{\pm}=1; \lim_{N_{\pm} \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, N}| \rightarrow 1; a_{\pm, N}=1. \end{aligned} \quad (\text{VII}, 17)$$

Величины средней активности ионов электролита $a_{\pm}$ и среднего коэффициента активности электролита $\gamma_{\pm}$ зависят от способа выражения концентрации электролита ($N_{\pm}$, m , c):

$$\begin{aligned} a_{\pm, N} = \gamma_{\pm, N} N_{\pm}; a_{\pm, m} = \gamma_{\pm, m} m; \\ a_{\pm, c} = \gamma_{\pm, c} c, \end{aligned} \quad (\text{VII}, 18)$$

где

$$N_{\pm} = \nu_{\pm} N; m_{\pm} = \nu_{\pm} m; c_{\pm} = \nu_{\pm} c. \quad (\text{VII}, 19)$$

Для раствора сильного электролита

$$a_{\pm, N} = a_{\pm, m} 0,001 M_1 = a_{\pm, c} \frac{0,001 M_1}{\rho_1}; \quad (\text{VII}, 20)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\pm, N} = \gamma_{\pm, m} (1 + 0,001 m \nu M_1) - \\ - \gamma_{\pm, c} [\rho - 0,001 c (M_2 - \nu M_1)] \frac{1}{\rho_1}, \end{aligned} \quad (\text{VII}, 21)$$

где M_1 — молекулярный вес растворителя; M_2 — молекулярный вес электролита; ρ — плотность раствора; ρ_1 — плотность растворителя.

В растворах электролитов коэффициенты активности $\gamma_{\pm, N}$ называются рациональными, а коэффициенты активности $\gamma_{\pm, m}$ и $\gamma_{\pm, c}$ — практическими средними коэффициентами активности электролита и обозначают

$$\gamma_{\pm, m} \equiv \gamma_{\pm} \text{ и } \gamma_{\pm, c} \equiv f_{\pm}.$$

На рис. 70 приведена зависимость средних коэффициентов активности от концентрации для некоторых сильных электролитов. При концентрациях электролита от 0,0 до 0,2 моль/1000 г средний коэф-

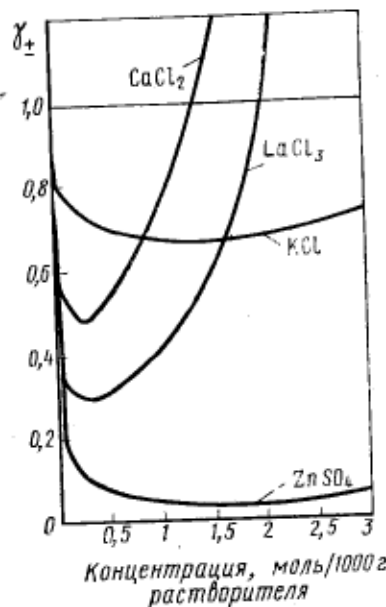


Рис. 70. Зависимость среднего коэффициента активности от концентрации раствора сильных электролитов

коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ уменьшается, причем тем сильнее, чем выше заряд ионов, образующих электролит. При изменении концентраций растворов от 0,5 до 1,0 моль/1000 г и выше средний коэффициент активности достигает минимального значения, возрастает и становится равным и даже большим единицы.

Средний коэффициент активности электролита можно оценить при помощи правила ионной силы. Ионная сила J раствора сильного электролита или смеси сильных электролитов определяется по уравнениям:

$$J = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad \text{или} \quad J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2. \quad (\text{VII}, 21a)$$

В частности для одно-одновалентного электролита ионная сила равна концентрации ($J = m$); для одно-двухвалентного или двух-одновалентного электролита $J = 2m$; для бинарного электролита с зарядом ионов z $J = mz^2$.

Согласно правилу ионной силы в разбавленных растворах средний коэффициент активности электролита зависит только от ионной силы раствора и не зависит от природы других ионов, находящихся в растворе. Это правило справедливо при концентрации раствора менее 0,01—0,02 моль/л, но приближенно им можно пользоваться до концентрации 0,1—0,2 моль/л.

§ 89. Средний коэффициент активности сильного электролита

Между активностью $a_{\pm}$ сильного электролита в растворе (если формально не учитывать его диссоциацию на ионы) и средней активностью ионов электролита $a_{\pm}$ или средним коэффициентом активности электролита $\gamma_{\pm}$ в соответствии с уравнениями (VII, 8), (VII, 11) и (VII, 14) получаем

$$\frac{1}{a_{\pm}} = \frac{1}{a_{\pm}} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = \gamma_{\pm} v_{\pm} m. \quad (\text{VII}, 22)$$

Рассмотрим несколько способов определения средней активности электролита $\gamma_{\pm}$ по равновесным свойствам растворов электролитов.

Способ 1. Средний коэффициент активности сильного электролита $\gamma_{\pm}$ рассчитывают по парциальному давлению пара летучего растворенного вещества. После преобразований из уравнения (VI, 64) с учетом (VII, 22) имеем

$$y = \frac{p_2^v}{m} = K' \gamma_{\pm}; \quad K' = K_2^v v_{\pm} = \text{const.} \quad (\text{VII}, 23)$$

Предельное значение функции y при $m \rightarrow 0$ равно

$$\lim_{m \rightarrow 0} |y| = \lim_{m \rightarrow 0} \left| \frac{p_2^v}{m} \right| = \lim_{\gamma_{\pm} \rightarrow 1} |K' \gamma_{\pm}| = K' = y_0. \quad (\text{VII}, 24)$$

Из уравнений (VII, 23) и (VII, 24) получаем выражение для графического определения среднего коэффициента активности электролита:

$$\gamma_{\pm} = \frac{y}{y_0}, \quad (\text{VII, 25})$$

где y_0 — экстраполированное значение y при нулевой концентрации на графике $y = \sqrt{m}$.

Преимуществом этого способа является возможность определения $\gamma_{\pm}$ в концентрированных растворах. Недостаток способа заключается в том, что он применим только для летучих сильных электролитов.

Способ 2. Средний коэффициент активности сильного электролита рассчитывают по давлению пара растворителя. Подставляя в уравнение (VI, 118) вместо a_2 значение $a_{\pm}$ из (VII, 22), получим после интегрирования

$$\lg a_{\pm} = \lg a'_{\pm} + \frac{1}{v} \int_{-\lg a'_1}^{-\lg a_1} \frac{N_1}{N_2} d(-\lg a_1); \quad \gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{v_{\pm} m}. \quad (\text{VII, 26})$$

Интеграл (VII, 26) вычисляется графически.

Преимущество этого метода — его широкая применимость к любым нелетучим сильным электролитам при высоких концентрациях раствора. Недостаток — необходимость знать величину средней активности ионов электролита $a'_{\pm}$ при какой-либо концентрации раствора.

Способ 3. Средний коэффициент активности сильного электролита вычисляют по понижению температуры замерзания разбавленного раствора электролита. Для этого, подставляя уравнение (VII, 22) в (VI, 118), получим

$$d \ln a_{\pm} = - \frac{N_1}{v N_2} d \ln a_1. \quad (\text{VII, 27})$$

Подставляя равенство (VII, 27) в (VI, 81), после ряда преобразований получим

$$d \ln a_{\pm} = \frac{dT_3}{v K_3 m}; \quad K_3 = \frac{RT_{3,1}^2}{L_{пл,1}} \cdot \frac{M_1}{1000}. \quad (\text{VII, 28})$$

Введем вспомогательную расчетную величину

$$j = 1 - \frac{\Delta T_3}{v K_3 m}, \quad (\text{VII, 29})$$

где ΔT_3 — понижение температуры замерзания раствора электролита при концентрации m . Дифференцирование выражения (VII, 29) дает (считая ΔT_3 и m переменными)

$$dj = - \frac{1}{v K_3} \left(- \frac{d \Delta T_3}{m} - \frac{\Delta T_3}{m} dm \right) = d \ln a_{\pm} + (1 - j). \quad (\text{VII, 30})$$

Подставляя уравнение (VII, 19) в (VII, 30), получим после интегрирования*

$$\ln \gamma_{\pm} = - \int_0^m \frac{j}{m} dm - j. \quad (\text{VII, 31})$$

Интеграл в (VII, 31) вычисляют графическим путем.

Расчеты сильно упрощаются, если воспользоваться эмпирическим уравнением, справедливым для разбавленных растворов электролитов (до 0,01M):

$$j = \beta m^{\alpha}; \lg j = \lg \beta + \alpha \lg m, \quad (\text{VII, 32})$$

где α и β — постоянные коэффициенты, зависящие от природы электролита; они определяются из графика в координатах $\lg j - \lg m$. Подставляя значение j из (VII, 32) в (VII, 31), получим после интегрирования и ряда преобразований уравнение для вычисления $\gamma_{\pm}$:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{1+\alpha}{2,3\alpha} \beta m^{\alpha}. \quad (\text{VII, 33})$$

Способ 4. Средний коэффициент активности и произведение активности малорастворимого электролита в присутствии другого электролита с посторонними ионами вычисляют по опытным данным растворимости. Рассмотрим пример с малорастворимым электролитом TiCl в присутствии растворимого электролита KNO_3 . С учетом уравнения (VII, 7) получим

$$L_a = a_+ a_- = a_{\pm}^2, \quad (\text{VII, 34})$$

где L_a — произведение растворимости TiCl .

Подставляя (VII, 34) в (VII, 11) и учитывая, что $v_+ = v_- = v_{\pm} = 1$, получим выражение для растворимости TiCl :

$$\frac{1}{m} = \frac{\gamma_{\pm}}{L_a^{1/2}} = y, \quad (\text{VII, 35})$$

где m — концентрация насыщенного раствора TiCl (растворимость); $\gamma_{\pm}$ — средний коэффициент активности TiCl над осадком. Ионная сила раствора в смеси $\text{TiCl} + \text{KNO}_3$ согласно (VII, 21a) равна

$$J = m + m', \quad (\text{VII, 36})$$

где m' — концентрация KNO_3 в растворе.

В пределе, когда ионная сила стремится к нулю,

$$\lim_{J \rightarrow 0} |y| = \lim_{\gamma_{\pm} \rightarrow 1} \left| \frac{\gamma_{\pm}}{L_a^{1/2}} \right| = \frac{1}{L_a^{1/2}} = y_0. \quad (\text{VII, 37})$$

* При этих преобразованиях учитываем соотношения:

$$d \Delta T_s = d(T_{s,1} - T_s) = -dT_s; \quad d \ln a_{\pm} = d \ln \gamma_{\pm} + d \ln m.$$

Величину y_0 находят по графику в координатах $y - J$ экстраполяцией кривой к нулевому значению ионной силы ($J=0$).

Зная y_0 , вычисляем L_a из уравнения (VII, 37) и затем $\gamma_{\pm}$ из (VII, 35).

С увеличением концентрации KNO_3 и ионной силы раствора коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ $TiCl$ уменьшается, а его растворимость увеличивается.

§ 90. Основные понятия электростатической теории растворов сильных электролитов

Электростатическая теория разбавленных растворов сильных электролитов, развитая Дебаем и Гюккелем в 1923 г., позволила теоретически вычислить средний коэффициент активности электролита, эквивалентную электропроводность сильных электролитов, а также теоретически обосновала правило ионной силы. При этом они сделали ряд предположений, справедливых только для предельно разбавленных растворов. Во-первых, они предположили, что единственной причиной, вызывающей отклонение свойств раствора электролита от идеального раствора, является электростатическое взаимодействие между ионами. Во-вторых, они не учитывали размеров ионов, т. е. рассматривали их как безразмерные точечные заряды. В-третьих, электростатическое взаимодействие между ионами они рассматривали как взаимодействие между ионом и его ионной атмосферой. Ионная атмосфера — это статистическое образование.

Если мысленно выделим в разбавленном растворе сильного электролита один центральный ион (например, катион), то ионы противоположного знака (анионы) будут чаще наблюдаться около него, чем ионы с одноименным зарядом. Такое статистическое распределение ионов вокруг выбранного центрального иона устанавливается под влиянием двух факторов: 1) электростатических сил притяжения и отталкивания, которые стремятся расположить ионы упорядоченно, как в кристаллической решетке, и 2) теплового движения ионов, под влиянием которого ионы стремятся расположиться хаотически. В результате вокруг центрального иона устанавливается некоторое промежуточное статистическое распределение ионов, так называемая ионная атмосфера. При этом около центрального иона в среднем во времени будет некоторая избыточная плотность зарядов противоположного знака, которая по мере удаления от центрального иона убывает и на бесконечно большом расстоянии стремится к нулю. Фактически уже на расстоянии нескольких ангстрем от иона величина этого избыточного заряда становится очень малой и может практически считаться равной нулю.

Чтобы сравнивать между собой ионные атмосферы в различных растворах электролитов, вводят понятие об условном радиусе ионной атмосферы. Нужно еще учесть, что весь избыточный заряд ионной атмосферы равен и противоположен по знаку заряду централь-

ного иона. Для упрощения математических расчетов Дебай и Гюккель предположили, что избыточный заряд ионной атмосферы «размазан» в пространстве вокруг центрального иона с убывающей плотностью.

Электростатическая теория сильных электролитов позволяет вычислить коэффициент активности отдельного иона и средний коэффициент активности сильного электролита. Выясним физический (термодинамический) смысл коэффициента активности для иона. Работа $\bar{A}_i$ перенесения 1 *г-ион* *i*-го вида из гипотетического идеального раствора в неидеальный раствор той же концентрации, может быть рассчитана

$$\bar{A}_i = -\Delta\mu_i = -(\mu_{i,ид} - \mu_{i,неид}), \quad (VII, 38)$$

где $\bar{A}_i$ — парциальная мольная работа; $\mu_{i,ид}$ и $\mu_{i,неид}$ — химические потенциалы ионов *i*-го вида в идеальном и неидеальном растворах. Выражая $\mu_{i,ид}$ и $\mu_{i,неид}$ через концентрацию и активность и подставляя (II, 193) и (II, 196) в (VII, 38) получим ($\mu_i^0 = \mu_i^*$)

$$\ln \gamma_i = -\frac{\bar{A}_i}{RT}. \quad (VII, 39)$$

Средний коэффициент активности электролита $\gamma_{\pm}$ рассчитывают с учетом (VII, 12)

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu} (\nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_-) = \frac{1}{\nu} \sum \nu_i \ln \gamma_i. \quad (VII, 40)$$

В гипотетическом идеальном растворе электролита ионная атмосфера отсутствует, так как предполагается, что ионы электростатически не взаимодействуют между собой. Таким образом, работа $\bar{A}_i$ равна электрической работе образования ионной атмосферы в неидеальном растворе.

Эта работа согласно электростатической теории может быть описана уравнением

$$\bar{A}_i = N_A \frac{e z_i}{2} \psi', \quad (VII, 41)$$

где ψ' — потенциал ионной атмосферы в той точке, где находится центральный ион. Для определения работы $\bar{A}_i$ вычисляют потенциал ψ' . Между плотностью заряда ρ и соответствующим электрическим потенциалом ψ существует зависимость (уравнение Пуассона), которая для ионной атмосферы в полярных координатах имеет вид

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = -\frac{4\pi}{D} \rho, \quad (VII, 42)$$

где ∇^2 — оператор Лапласа; D — диэлектрическая проницаемость; r — расстояние от центрального иона до данной точки ионной атмосферы.

Между переменными ρ и ψ можно получить еще другое соотношение. Рассмотрим элемент объема dv в некоторой точке внутри ионной атмосферы. Пусть центральным ионом является катион. Тогда в элементе объема dv будет некоторый избыточный отрицательный заряд:

$$\rho dv = ez_- dn_- - ez_+ dn_+, \quad (\text{VII, 43})$$

где dn_- и dn_+ — число анионов и катионов в элементе объема dv .

Применяя к ионам закон распределения Больцмана, получим

$$dn_- = n_- e^{\frac{ez_-}{kT} \psi} dv; \quad dn_+ = n_+ e^{\frac{ez_+}{kT} \psi} dv, \quad (\text{VII, 44})$$

где ψ — потенциал, создаваемый центральным ионом и ионной атмосферой внутри элемента объема dv .

Подставляя (VII, 44) в (VII, 43) и сокращая на dv , получим

$$\rho = \sum e z_i n_i e^{-\frac{e z_i}{kT} \psi}. \quad (\text{VII, 45})$$

Суммирование делается по всем видам ионов в растворе.

Подставляя уравнение (VII, 45) в (VII, 42), получаем дифференциальное уравнение второго порядка относительно потенциала ψ . Его решение имеет вид:

$$\text{при } r \rightarrow 0 \quad \psi = \frac{ez_l}{Dr} (1 - \chi r), \quad (\text{VII, 46})$$

где

$$\chi = \left(\frac{4\pi e^2}{DkT} \sum z_i^2 n_i \right)^{1/2}. \quad (\text{VII, 47})$$

Потенциал ψ' определяется из уравнения

$$\psi' = \psi - \frac{ez_l}{Dr} = -\frac{ez_l}{D} \chi, \quad (\text{VII, 48})$$

где ez_l/Dr — потенциал центрального иона.

Величину $1/\chi$ условно называют радиусом ионной атмосферы.

Подставляя уравнения (VII, 41) и (VII, 48) в (VII, 39), получим

$$\ln \gamma_i = -\frac{e^2 z_i^2}{2DkT} \chi. \quad (\text{VII, 49})$$

Средний коэффициент активности бинарного z_+ , z_- валентного электролита можно рассчитать, учитывая уравнения (VII, 49) и (VII, 40):

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{J}, \quad (\text{VII, 50})$$

где J — ионная сила;

$$A = 1,286 \cdot 10^6 (DT)^{-3/2}. \quad (\text{VII, 51})$$

В разбавленном водном растворе при 25° $D=78,3$ и $A=0,509$.

Уравнение (VII, 50) применимо только к сильно разбавленным электролитам и называется предельным законом Дебая — Гюккеля. При данной ионной силе раствора средний коэффициент активности электролита в предельно разбавленном растворе является величиной постоянной и не зависит от природы других электролитов в растворе. Таким образом, в предельном законе Дебая — Гюккеля получает теоретическое обоснование правило ионной силы.

Предельный закон Дебая — Гюккеля справедлив только для бесконечно разбавленных растворов; с ростом концентрации раствора электролита отклонения опытных значений $\gamma_{\pm}$ от вычисленных по уравнению (VII, 50) увеличиваются. Из уравнения (VII, 50) следует, что для водных растворов при 25° на графике зависимость $(-\lg \gamma_{\pm})$ от $\sqrt{J}$ выражается прямой линией с угловым коэффициентом, равным $z_+z_- \cdot 0,509$. В действительности, в интервале изменения ионной силы от 0,01 до 0,20 эта зависимость изображается кривой (см. рис. 70). Однако если провести касательную к этой кривой в начале координат ($\sqrt{J}=0$), то ее угловой коэффициент хорошо согласуется с теоретическим значением $z_+z_- \cdot 0,509$. Предельный закон Дебая — Гюккеля удовлетворительно описывает также зависимость среднего коэффициента активности электролита от температуры, диэлектрической проницаемости растворителя, заряда ионов и т. п. при предельном разбавлении раствора. Одно из упрощений при выводе уравнения (VII, 50) заключалось в том, что вместо реального центрального иона рассматривался точечный заряд. Если учесть размер центрального иона, то получается более точное уравнение (выведенное тоже Дебаем и Гюккелем):

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{z_+z_- A \sqrt{J}}{1 + aB \sqrt{J}}, \quad (\text{VII, 52})$$

где B — теоретический коэффициент, равный для водных растворов при 25° $0,33 \cdot 10^8$; a — средний эффективный диаметр ионов; он находится из опыта. Уравнение (VII, 52) удовлетворительно согласуется со средними коэффициентами активности электролита, когда коэффициент активности уменьшается с увеличением концентрации электролита. Но уравнение (VII, 52) не может объяснить увеличения среднего коэффициента активности с ростом концентрации электролита (см. рис. 70).

Удовлетворительное согласие с опытом в широком интервале концентраций электролита дает полуэмпирическое уравнение:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{z_+z_- A \sqrt{J}}{1 + aB \sqrt{J}} + C'J. \quad (\text{VII, 53})$$

Слагаемое $C'J$ вводится для учета поляризации дипольных молекул растворителя вокруг иона растворенного вещества, что равноценно уменьшению диэлектрической проницаемости вблизи иона, а также для учета гидратных оболочек ионов. Постоянный коэффи-

циент C' подбирается опытным путем. Однако до сих пор еще не существует достаточно строгой теории, которая позволила бы количественно предсказать зависимость среднего коэффициента активности электролита от концентрации в области концентрированных растворов.

Б. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 91. Удельная и эквивалентная электропроводности

Электропроводность растворов электролитов, т. е. способность их проводить электрический ток, зависит от природы электролита и растворителя, концентрации, температуры и некоторых других факторов. Различают удельную и эквивалентную электропроводности.

Удельная электропроводность раствора электролита κ — это электропроводность столбика раствора длиной 1 см и сечением 1 см². Таким образом, удельная электропроводность представляет собой величину, обратную удельному сопротивлению ρ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho}. \quad (\text{VII, 54})$$

Удельное сопротивление определяется по уравнению

$$R = \rho \frac{l}{s}, \quad (\text{VII, 55})$$

где R — общее сопротивление проводника, ом; s — поперечное сечение проводника, см²; l — длина проводника, см. Единицей измерения удельного сопротивления служит ом·см, а единицей измерения удельной электропроводности — ом⁻¹·см⁻¹.

Повышение температуры на 1° увеличивает удельную электропроводность примерно на 2—2,5%. Это объясняется понижением вязкости раствора и уменьшением гидратации ионов, а для растворов слабых электролитов увеличением их степени диссоциации.

Зависимость удельной электропроводности разбавленных растворов от температуры описывается эмпирическим уравнением

$$\kappa_t = \kappa_{25} [1 + \alpha(t - 25) + \beta(t - 25)^2], \quad (\text{VII, 56})$$

$$\beta = 0,0163 (\alpha - 0,0174), \quad (\text{VII, 57})$$

где κ_{25} — удельная электропроводность при 25°; α и β — температурные коэффициенты электропроводности. Коэффициенты α и β зависят от природы электролита: для сильных кислот $\alpha = 0,0164$, для сильных оснований $\alpha = 0,0190$, для солей $\alpha = 0,0220$.

В растворах слабых электролитов диссоциация молекул электролита на ионы увеличивает объем раствора. Поэтому повышение давления в соответствии с принципом смещения подвижного равновесия Ле-Шателье — Брауна должно уменьшать степень диссоциации электролита и, следовательно, электропроводность. Заметное влия-

ние на электропроводность раствора слабого электролита оказывает только давление порядка сотен и тысяч атмосфер. Например, повышение давления до 2000 ат уменьшает κ для уксусной кислоты на 40%.

При изучении электропроводности растворов целесообразно пользоваться эквивалентной электропроводностью λ , которая равна проводимости раствора, содержащего один грамм-эквивалент растворенного электролита, помещенного между электродами, отстоящими друг от друга на 1 см. Для слабых электролитов изменение эквивалентной электропроводности от концентрации раствора связано в основном со степенью диссоциации и для сильных электролитов — межмолекулярным взаимодействием.

Удельная и эквивалентная электропроводности связаны между собой соотношением

$$\lambda = \nu_2 \kappa, \quad (\text{VII}, 57)$$

или

$$\lambda = 1000 \frac{\kappa}{c_2}, \quad (\text{VII}, 58)$$

где ν_2 — число миллилитров раствора, содержащих 1 г-экв электролита; $\left(\nu_2 = \frac{1000}{c_2}\right)$; c_2 — концентрация электролита в растворе, г-экв/л.

Эквивалентная электропроводность имеет размерность $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1}$; для простоты часто пишут сокращенно $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1}$.

Кроме эквивалентной электропроводности в электрохимии используется иногда также молярная электропроводность, когда раствор содержит один моль растворенного вещества. Для одно-одновалентных электролитов молярная электропроводность μ равна эквивалентной электропроводности; для электролитов типа H_2SO_4 и CaCl_2 $\mu = 2\lambda$, для AlCl_3 $\mu = 3\lambda$ и т. п.

Эквивалентная электропроводность с уменьшением концентрации раствора увеличивается и при $c \rightarrow 0$ стремится к некоторому предельному максимальному значению λ_∞ , которое называется эквивалентной электропроводностью при предельном разбавлении. Например, для предельно разбавленных растворов HCl , KCl и NH_4OH значения λ_∞ при 25° соответственно равны 426,0; 149,8 и $271,4 \text{ см}^2 \cdot \text{ом}^{-1}$.

Зависимость эквивалентной электропроводности от температуры можно представить уравнением

$$\lambda_t = \lambda_{25} [1 + \alpha (t - 25)], \quad (\text{VII}, 59)$$

где λ_t и λ_{25} — эквивалентные электропроводности соответственно при температуре t и 25° ; α — температурный коэффициент электропроводности. Уравнение (VII, 59) справедливо для узкого интервала температур. Логарифмируя уравнения (VII, 58), получаем

$$\ln \lambda = \ln \frac{1000}{c_2} + \ln \kappa. \quad (\text{VII}, 60)$$

Беря производную по температуре от уравнения (VII, 60), получим

$$\frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\kappa} \frac{d\kappa}{dt} = \alpha. \quad (\text{VII, 61})$$

Из уравнения (VII, 61) следует, что температурные коэффициенты удельной и эквивалентной электропроводности одинаковы.

Рассмотрим зависимость эквивалентной электропроводности раствора электролита от скорости движения ионов. Пусть электрический ток проходит через раствор электролита, помещенный в стеклянную трубку с поперечным сечением $s \text{ см}^2$, причем расстояние между электродами равно $l \text{ см}$ и разность потенциалов между ними равна $E \text{ в}$. Обозначим через v_+^* и v_-^* — скорости движения катионов и анионов, см/сек , а через c_3 — концентрацию раствора электролита, г-экв/л . Если степень диссоциации электролита в данном растворе равна α , то концентрации катионов и анионов равны $\alpha c_3/1000 \text{ [г-экв/см}^3\text{]}$. Подсчитаем количество электричества, которое переносится через поперечное сечение трубки за 1 сек . Катионы за это время пройдут через сечение $v_+^* s \alpha c_3/1000 \text{ г-экв}$ и они перенесут $v_+^* s \alpha c_3 F/1000 \text{ к}$ электричества, так как 1 г-экв переносит количество электричества, равное числу Фарадея F . Анионы в обратном направлении перенесут $v_-^* s \alpha c_3 F/1000 \text{ к}$ электричества. Сила тока I , т. е. общее количество электричества, проходящее через данное поперечное сечение раствора в 1 сек , равна сумме количеств электричества, переносимого ионами в обоих направлениях:

$$I = (v_+^* + v_-^*) s \alpha c_3 F/1000. \quad (\text{VII, 62})$$

Скорость движения ионов v_+^* и v_-^* прямо пропорциональна напряженности поля E/l :

$$v_+^* = v_+ \frac{E}{l} \text{ и } v_-^* = v_- \frac{E}{l}, \quad (\text{VII, 63})$$

где v_+ и v_- — абсолютные скорости ионов. Абсолютной скоростью движения иона называется его скорость, отнесенная к градиенту потенциала в $1 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}$. Абсолютная скорость ионов измеряется в $\text{см}^2/\text{сек} \cdot \text{в}$. Подставляя значения v_+^* и v_-^* из уравнения (VII, 63) в (VII, 62), получим

$$I = \frac{(v_+ + v_-) s \alpha c_3 F E \alpha}{1000}. \quad (\text{VII, 64})$$

С учетом уравнений (VII, 55), (VII, 54) и (VII, 58) получаем выражение

$$I = \frac{E}{R} = \frac{\lambda E c_3 s}{1000 l}. \quad (\text{VII, 65})$$

Приравняв правые части уравнений (VII, 64) и (VII, 65) и решая равенство относительно λ , получим

$$\lambda = \alpha F (v_+ + v_-). \quad (\text{VII, 66})$$

Для сильных электролитов $\alpha=1$ и

$$\lambda = F(v_+ + v_-). \quad (\text{VII, 67})$$

Произведения

$$Fv_+ = \lambda_+ \text{ и } Fv_- = \lambda_- \quad (\text{VII, 68})$$

называются подвижностями или электропроводностями ионов.

Например, в водном растворе при 25° подвижности катионов K^+ , Ag^+ , $1/2\text{Mg}^{2+}$ равны 73,5; 61,9 и 53,0 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$ и подвижности анионов Cl^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$ и CH_3COO^- — 76,3; 80,0 и 40,9 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$ соответственно. Вводя значения λ_+ и λ_- в (VII, 66) и (VII, 67), получим для слабых электролитов

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \quad (\text{VII, 69})$$

и для сильных электролитов

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (\text{VII, 70})$$

Для предельно разбавленного раствора

$$\lambda_\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty, \quad (\text{VII, 71})$$

где λ_+^∞ и λ_-^∞ — подвижности, или электропроводности, ионов при предельном разведении. Уравнение (VII, 71), справедливое как для сильных, так и слабых электролитов, выражает собой закон Кольрауша, согласно которому эквивалентная электропроводность при предельном разведении равна сумме подвижностей ионов при предельном разведении. Из уравнений (VII, 71) и (VII, 68) получаем

$$\lambda_\infty = F(v_+^\infty + v_-^\infty), \quad (\text{VII, 72})$$

где F — число Фарадея; v_+^∞ и v_-^∞ — абсолютные скорости ионов при предельном разведении.

§ 92. Зависимость электропроводности слабых и сильных электролитов от концентрации электролита. Основы теории электропроводности Онзагера

Эквивалентная электропроводность растворов электролитов зависит от двух факторов: от степени диссоциации электролита и от электростатического взаимодействия между ионами.

С увеличением концентрации электролита в растворе уменьшается степень диссоциации и увеличивается электростатическое взаимодействие между ионами. Это приводит к уменьшению эквивалентной электропроводности.

Выведем общее выражение зависимости эквивалентной электропроводности раствора любого электролита от его концентрации. Разделив уравнение (VII, 66) на (VII, 72), получим

$$\lambda = \alpha f_\lambda \lambda_\infty \quad (\text{VII, 73})$$

$$f_{\lambda} = \frac{v_+ + v_-}{v_+^{\infty} + v_-^{\infty}}, \quad (\text{VII, 74})$$

где f_{λ} — коэффициент электропроводности.

В разбавленных растворах слабых электролитов электростатическое взаимодействие между ионами мало, поэтому

$$v_+ + v_- \approx v_+^{\infty} + v_-^{\infty}$$

и, следовательно, $f_{\lambda} = 1$. Тогда из уравнения (VII, 73) получаем для разбавленных растворов слабых электролитов

$$\lambda = \alpha \lambda_{\infty} \text{ или } \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (\text{VII, 75})$$

Таким образом, для разбавленных растворов слабых электролитов эквивалентная электропроводность изменяется с концентрацией электролита из-за изменения степени диссоциации α . По электропроводности растворов слабых электролитов можно определить степень диссоциации слабого электролита.

Выразим зависимость эквивалентной электропроводности слабого электролита от концентрации. Для этого согласно закону действия масс найдем соотношение между концентрацией и степенью диссоциации для одно-однозначного электролита.

Константу равновесия слабого одно-однозначного электролита выражают уравнением

$$K = a_+ a_- / a_n, \quad (\text{VII, 76})$$

где $a_+ = a_- = \alpha \gamma_{\pm}$; a_n — активность недиссоциированных молекул; $a_n = c(1 - \alpha) \gamma_n$. Считая коэффициент активности недиссоциированных молекул $\gamma_n = 1$, получим

$$K = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha} \gamma_{\pm}^2. \quad (\text{VII, 77})$$

Для разбавленного раствора слабого электролита $\gamma_{\pm} \approx 1$. При этом из равенства (VII, 77) имеем

$$K = c \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (\text{VII, 78})$$

отсюда*

$$\alpha = \frac{K}{2c} \left(\sqrt{1 + \frac{4c}{K}} - 1 \right). \quad (\text{VII, 79})$$

И при малых значениях α , когда $1 - \alpha \approx 1$:

$$\alpha = \left(\frac{K}{c} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{VII, 80})$$

Из уравнений (VII, 75), (VII, 79) или (VII, 80) получаем зависимость эквивалентной электропроводности разбавленных растворов

* Решение квадратного уравнения с отрицательным значением α отбрасываем, как лишнее физического смысла.

одно-одновалентных электролитов от концентрации электролита (рис. 71, кривая 1):

$$\lambda = \frac{K}{2c} \left(\sqrt{1 + \frac{4c}{K}} - 1 \right) \lambda_{\infty}; \quad (\text{VII, 81})$$

$$\lambda = \left(\frac{K}{c} \right)^{\frac{1}{2}} \lambda_{\infty} \quad (\text{при } 1 - \alpha \approx 1). \quad (\text{VII, 81, a})$$

С увеличением концентрации эквивалентная электропроводность раствора слабого электролита резко падает*. В концентрированных

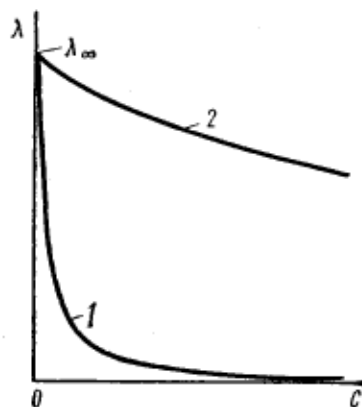


Рис. 71. Зависимость электропроводности растворов слабых (1) и сильных (2) электролитов от их концентрации

растворах слабых электролитов нужно учитывать также коэффициент электропроводности и коэффициент активности ионов электролита. Для сильных электролитов $\alpha=1$ и поэтому из уравнения (VII, 73) имеем

$$\lambda = f_{\lambda} \lambda_{\infty}. \quad (\text{VII, 82})$$

Таким образом, в растворах сильных электролитов изменение эквивалентной электропроводности с концентрацией обусловлено коэффициентом электропроводности, т. е. влиянием электростатического взаимодействия ионов на скорость их движения.

Эквивалентная электропроводность сильного электролита сравнительно медленно меняется с концентрацией электролита (см. рис. 71, кривая 2). Это объясняется тем, что

коэффициент электропроводности в растворе сильного электролита меняется с концентрацией слабее, чем степень диссоциации в растворе слабого электролита с его концентрацией.

Рассмотрим зависимость удельной электропроводности раствора сильного электролита от концентрации. Подставляя уравнение (VII, 82) в (VII, 58), получим

$$\kappa = \frac{\lambda_{\infty}}{1000} (c f_{\lambda}). \quad (\text{VII, 83})$$

Уравнение (VII, 83) имеет сложный характер. В разбавленных растворах $f_{\lambda} \approx 1$ и удельная электропроводность увеличивается почти пропорционально концентрации. Но в более концентрированных

* Из уравнения (VII, 79) при $c=0$ следует, что $\alpha=0/0$. Раскрывая эту неопределенность по правилу Ле-Питалля, получаем

$$\alpha = \lim_{c \rightarrow 0} \left(1 + \frac{4c}{K_i} \right)^{-1/2} \rightarrow 1.$$

Таким образом, в бесконечно разбавленном растворе степень диссоциации слабого электролита стремится к единице, а эквивалентная электропроводность λ согласно уравнениям (VII, 75) и (VII, 80) — к λ_{∞} .

ных растворах f_λ уменьшается. Если f_λ уменьшается быстрее, чем растет c , то удельная электропроводность имеет максимальное значение (рис. 72).

На основе электростатической теории сильных электролитов Дебай, Гюккель и Онзагер получили выражение для эквивалентной электропроводности предельно разбавленных растворов сильных электролитов. Изменение эквивалентной электропроводности растворов сильных электролитов с концентрацией электролита объясняется торможением движения ионов в электрическом поле из-за их электростатического взаимодействия. С увеличением концентрации раствора ионы сближаются и электростатическое взаимодействие между ними возрастает. При этом учитываются два эффекта, вызывающих электростатическое взаимное торможение ионов: электрофоретический и релаксационный эффекты.

Электрофоретический эффект заключается в том, что в водной среде все ионы гидратированы и под действием внешнего электрического поля движутся в противоположных направлениях. Таким образом, движение ионов какого-либо знака будет происходить в среде, перемещающейся в противоположном направлении. Сила трения пропорциональна скорости движения. Уменьшение электропроводности должно быть пропорционально электрофоретической силе трения.

Релаксационный эффект связан с существованием ионной атмосферы и ее влиянием на движение ионов. При перемещении под действием внешнего электрического поля центральный ион выходит из центра ионной атмосферы, которая вновь воссоздается в новом положении иона. Образование и разрушение ионной атмосферы протекает с большой, но конечной скоростью, характеристикой которой служит время релаксации. Это время может рассматриваться как величина, обратная константе скорости создания или разрушения ионной атмосферы. Время релаксации зависит от ионной силы раствора, его вязкости и диэлектрической проницаемости. Для водного раствора одно-однозначного электролита время релаксации τ выражается

$$\tau = \frac{1}{c} 10^{-10} \text{ [сек]},$$

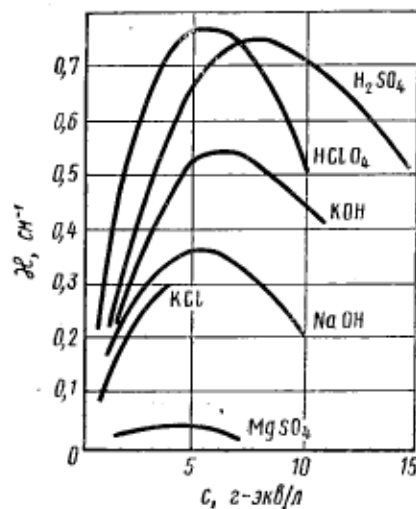


Рис. 72. Зависимость удельной электропроводности растворов различных сильных электролитов от концентрации электролита

где c — концентрация электролита, $г\text{-экв/л}$. Для 0,1 н. раствора NaCl $\tau = 10^{-9}$ сек, для 0,001 н. раствора $\tau = 10^{-7}$ сек. Это показывает, что ионная атмосфера воссоздается не мгновенно. Следовательно, при движении центрального иона под действием электрического поля заряд ионной атмосферы позади него больше, чем впереди. Возникающие при этом электрические силы притяжения тормозят движение иона. Этот эффект торможения назван релаксационным.

Если изменение эквивалентной электропроводности, связанное с электрофоретическим эффектом, обозначить через $\Delta\lambda_1$, а с релаксационным эффектом — через $\Delta\lambda_2$, то электропроводность при концентрации c выразится уравнением

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (\Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2). \quad (\text{VII}, 84)$$

Дебай и Гюккель получили выражения для $\Delta\lambda_1$ и $\Delta\lambda_2$. Их расчеты были уточнены Онзагером, который принял во внимание, что движение ионов совершается не по прямой линии. Для разбавленного раствора сильного одно-одновалентного электролита Онзагер получил уравнение зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (a\lambda_{\infty} + b) \sqrt{c}, \quad (\text{VII}, 85)$$

где a и b — коэффициенты, зависящие от природы растворителя и температуры;

$$a = \frac{8,20 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}} \quad (\text{VII}, 86)$$

и

$$b = \frac{82,4}{(DT)^{1/2} \eta}, \quad (\text{VII}, 87)$$

где D — диэлектрическая проницаемость растворителя; η — вязкость растворителя, $пз$. Для разбавленных водных растворов одно-одно-валентных электролитов при 25° $a = 0,224$ и $b = 50,5$ и уравнение (VII, 85) принимает вид

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (0,224\lambda_{\infty} + 50,5) \sqrt{c}. \quad (\text{VII}, 88)$$

Равенство (VII, 85) является теоретическим обоснованием эмпирического уравнения Кольрауша для разбавленных растворов, называемого законом квадратного корня:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - h \sqrt{c}, \quad (\text{VII}, 89)$$

где h — коэффициент.

Эквивалентную электропроводность для концентрированных растворов рассчитывают по полуэмпирическим уравнениям. Одним из лучших считается уравнение Шидловского:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (a\lambda_{\infty} + b) \sqrt{c} + Dc - BDc^{3/2}, \quad (\text{VII}, 90)$$

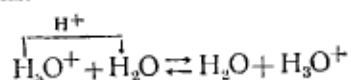
где B — эмпирический коэффициент.

В неводных растворах эквивалентная электропроводность сильных электролитов сначала уменьшается от концентрации, а затем возрастает. Это объясняется тем, что диэлектрическая проницаемость неводных растворителей меньше (в 10 раз и более) диэлектрической проницаемости воды. Поэтому взаимодействие между ионами сильнее и между ними образуются временные ассоциации (ионные двойники и тройники).

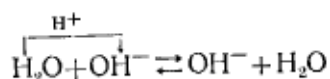
§ 93. Подвижность и числа переноса ионов

В растворе электролита ионы движутся беспорядочно. При наложении на раствор электрического поля беспорядочное движение ионов в основном сохраняется, но одно из направлений становится преимущественным. Направленность движения ионов можно создать при помощи электродов, опущенных в раствор. Чем выше градиент потенциала, т. е. чем больше падение напряжения на 1 см раствора электролита вдоль направления электрического поля, тем выше скорость движения иона в электрическом поле.

Абсолютные скорости ионов в водных бесконечно разбавленных растворах меняются в интервале от 0,0004 до 0,0008 $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, кроме ионов H_3O^+ и OH^- . Самыми высокими абсолютными скоростями обладают ионы гидроксония и гидроксила ($v_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,003625$; $v_{\text{OH}^-} = 0,002048$ при 25°). Это объясняется тем, что перемещение ионов H_3O^+ и OH^- в растворе происходит по особому так называемому эстафетному механизму, который состоит в том, что между ионами гидроксония H_3O^+ и молекулами воды, а также между молекулами воды и ионами OH^- непрерывно происходит обмен протонами по уравнениям:



и



причем эти процессы происходят с такой быстротой, что средняя продолжительность существования иона H_3O^+ равна 10^{-11} сек. Следовательно, механизм взаимодействия между ионами H_3O^+ или OH^- и молекулами воды отличается от механизма взаимодействия других ионов с молекулами воды.

Переносчиками тока в растворах электролитов служат ионы, но так как абсолютные скорости движения анионов и катионов в данном растворе неодинаковы, то большую долю тока всегда переносят более быстрые ионы. Величину, при помощи которой можно выразить долю электричества, переносимого ионами данного вида, называют числом переноса; для катионов оно обозначается через t_+ и анионов — через t_- . Количество электричества, перенесенное

ионами i -го вида через данное сечение раствора электролита, определяется по уравнению

$$q_i = \frac{z_i F c_i v_i s \tau}{1000}, \quad (\text{VII, 91})$$

где z_i — валентность; c_i — концентрация, $г\text{-ион}/л$; v_i — абсолютная скорость ионов i -го вида, $см^2 \cdot сек^{-1} \cdot г^{-1}$; s — площадь сечения, $см^2$; τ — время, $сек$.

Число переноса t_i определяется соотношением

$$t_i = \frac{q_i}{q}, \quad (\text{VII, 92})$$

где q — количество электричества, перенесенное всеми ионами. На основании формулы (VII, 92) можно сказать, что число переноса

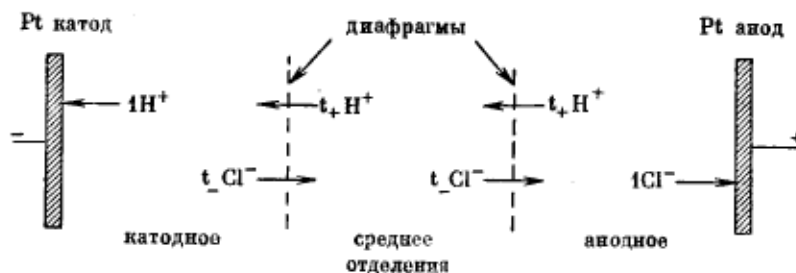


Рис. 73. Схема электролиза раствора HCl при определении чисел переноса ионов H^+ и Cl^-

иона — это доля электричества, перенесенная ионами данного вида. В частности, для раствора сильного электролита вместо уравнения (VII, 92) можем написать:

$$t_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-}; \quad t_- = \frac{q_-}{q_+ + q_-}. \quad (\text{VII, 93})$$

Подставляя выражение (VII, 91) в (VII, 93) и учитывая условие электронейтральности $z_+ c_+ = z_- c_-$, получим:

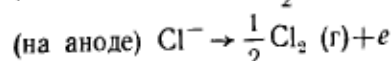
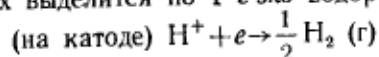
$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-}. \quad (\text{VII, 94})$$

При этом

$$t_+ + t_- = 1. \quad (\text{VII, 95})$$

Различие в скоростях движения анионов и катионов приводит к тому, что они переносят разные количества электричества, но это не влечет за собой нарушения электронейтральности раствора, а лишь изменяет концентрацию электролита у катода и анода. Связь между числами переноса, подвижностями ионов и изменением содержания электролита в катодном и анодном отделениях можно установить составлением материального баланса процесса электролиза. На рис. 73 приведена схема электролиза соляной кислоты. Электродами

служат пластинки из инертного металла (платины). Пространство между электродами разделено двумя пористыми диафрагмами на три отделения: катодное, внутреннее и анодное. Если пропустить через раствор 1 фарадей электричества, то по закону Фарадея на электродах выделится по 1 г-эква водорода и хлора:



При этом через раствор пройдет t_+ грамм-эквивалентов катионов (ионов водорода) от анода к катоду и t_- грамм-эквивалентов анионов (ионов хлора) от катода к аноду. Катионы перенесут через данное поперечное сечение раствора электролита t_+ фарадеев электричества от анода к катоду, а анионы перенесут в обратном направлении t_- фарадеев. Всего катионы и анионы перенесут через поперечное сечение электролита $t_+ + t_- = 1$ фарадеев или F к электричества.

В катодном отделении на катоде из раствора выделяется 1 г-эква ионов водорода. Из среднего отделения через диафрагму поступает в катодное отделение t_+ г-эква ионов водорода ($t_+ \text{H}^+$) и из катодного отделения в среднее отделение уходит t_- г-эква ионов хлора ($t_- \text{Cl}^-$). В результате получаем материальный баланс ионов H^+ и Cl^- (в грамм-эквивалентах) в катодном отделении:

$$-1\text{H}^+ + t_+\text{H}^+ - t_-\text{Cl}^- = -(1 - t_+)\text{H}^+ - t_- \text{Cl}^-$$

Учитывая соотношение (VII, 95), получим

$$-t_- \text{H}^+ - t_- \text{Cl}^- \text{ или } -t_- \text{HCl}$$

Таким образом, в результате протекания через электролизер одного фарадея электричества содержание HCl в катодном отделении уменьшилось на t_- грамм-эквивалентов.

В анодном отделении на аноде из раствора выделяется 1 г-эква ионов Cl^- . Из среднего отделения в анодное отделение поступает t_- г-эква ионов Cl^- и из анодного отделения в среднее отделение уходит t_+ г-эква H^+ . В результате получим материальный баланс ионов H^+ и Cl^- в анодном отделении:

$$-t_+\text{H}^+ - 1\text{Cl}^- + t_-\text{Cl}^- = -t_+\text{H}^+ - (1 - t_-)\text{Cl}^-$$

или $-t_+\text{H}^+ - t_+\text{Cl}^-$ или $-t_+\text{HCl}$.

Из этого материального баланса видно, что в результате протекания через электролизер одного фарадея электричества содержание HCl в анодном отделении уменьшилось на t_+ г-эква.

В среднем отделении электролизера содержание HCl не изменится, так как через обе диафрагмы проходит одинаковое число грамм-эквивалентов ионов H^+ в одном направлении и соответственно ионов Cl^- в другом направлении:

$$-t_+\text{H}^+ + t_+\text{H}^+ + t_-\text{Cl}^- - t_-\text{Cl}^- = 0.$$

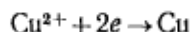
Если при пропускании через электролизер q кулонов электричества содержание HCl в катодном отделении уменьшилось на Δm_k г-экв и в анодном отделении на Δm_a г-экв, то из пропорции получаем:

$$t_- = \frac{F \Delta m_k}{q}; \quad t_+ = \frac{F \Delta m_a}{q}; \quad \frac{t_-}{t_+} = \frac{\Delta m_k}{\Delta m_a}. \quad (\text{VII, 96})$$

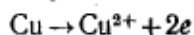
Таким образом, по изменению содержания электролита в катодном и анодном отделениях при электролизе можно определить числа переноса ионов. Этот способ определения чисел переноса называется способом Гитторфа.

Уравнение (VII, 96) справедливо, когда катион и анион электролита выделяются на электродах из инертного материала.

При электролизе раствора сульфата меди (II) с медными электродами на катоде разряжается ион меди:



а на аноде происходит растворение меди из электрода:



При пропускании одного фарадея электричества через такой электролит из анода в раствор перейдет 1 г-экв ионов меди. Из материального баланса в анодном отделении получим, что содержание электролита в нем увеличивается на t_- г-экв. При этом вместо соотношений (VII, 96) получим

$$t_- = \frac{F \Delta m_k}{q} = \frac{F \Delta m_a}{q}, \quad (\text{VII, 97})$$

где $\Delta m_k = \Delta m_a$; Δm_k — убыль электролита в катодном отделении, г-экв; Δm_a — прибыль электролита в анодном отделении, г-экв.

Между числами переноса и подвижностями ионов в растворах сильных электролитов существует зависимость. Из уравнений (VII, 68) и (VII, 94) следует, что

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_-} = \frac{v_+}{v_-} = \frac{t_+}{t_-}, \quad (\text{VII, 98})$$

или

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_+}{t_+ + t_-} \quad \text{и} \quad \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_-}{t_+ + t_-}.$$

С учетом соотношений (VII, 70) и (VII, 95) имеем

$$\lambda_+ = \lambda t_+ \quad \text{и} \quad \lambda_- = \lambda t_-. \quad (\text{VII, 99})$$

Числа переноса остаются практически постоянными до тех пор, пока концентрация сильного электролита не превышает 0,2 г-экв/л; при дальнейшем увеличении концентрации наблюдается их изменение. Например, для водного раствора NaCl при 18° и $c = 0,005$ г-экв/л число переноса иона натрия t_+ равно 0,396, а при $c = 1,0$ г-экв/л $t_+ = 0,369$; в соответствии с уравнением (VII, 95) числа переноса иона хлора при этом равны 0,604 и 0,631.

С ростом температуры абсолютные скорости ионов и подвижности ионов увеличиваются, но не в одинаковой мере. Поэтому числа переноса с изменением температуры также меняются. При этом если число переноса катиона увеличивается, то согласно соотношению (VII, 95) число переноса аниона уменьшается, и наоборот.

Для сильных электролитов значение λ_{∞} определяется обычно линейной экстраполяцией опытных кривых, вычерченных в координатах $\lambda - \sqrt{c}$ до значений $c=0$. Для слабых электролитов значения λ_{∞} , вычисленные непосредственно по опытным данным, например по формуле (VII, 75), получаются неточными, так как в разбавленных растворах эквивалентная электропроводность слабых электролитов меняется очень резко (см. рис. 72). Поэтому значения λ_{∞} растворов слабых электролитов рассчитываются обычно по значениям λ_{+}^{∞} и λ_{-}^{∞} , найденным по опытным данным электропроводности растворов сильных электролитов.

§ 94. Кондуктометрия

Кондуктометрия основана на измерении электропроводности растворов. Этот метод широко применяется в производстве и лабораторной практике. В электрохимической промышленности электропроводность играет большую роль при составлении энергетических и тепловых балансов электролизеров и химических источников тока, так как на ее основе можно сделать рациональный выбор состава раствора электролита, при котором электропроводность раствора достаточно велика и непроизводительные затраты электроэнергии минимальны. Кондуктометрия позволяет автоматизировать контроль производства в ряде отраслей промышленности, имеющих дело с растворами электролитов или расплавами, определять содержание солей в различных растворах при испарении воды, что имеет, например, значение для контроля качества воды и других жидких сред.

При помощи кондуктометрии можно определять ряд физико-химических величин электролитов; например, степень диссоциации слабых электролитов и константу диссоциации электролита.

Измерение электропроводности чистой воды позволило определить константу диссоциации воды и чрезвычайно важное в химии ионное произведение воды $[H^{+}][OH^{-}] = 10^{-14}$ при 25° (Кольрауш).

Кондуктометрический метод анализа является одним из наиболее точных способов определения растворимости труднорастворимых соединений (электролитов). Он основан на измерении электропроводности раствора, находящегося в равновесии с твердым осадком малорастворимого сильного электролита. Зная подвижность ионов λ_{+}^{∞} и λ_{-}^{∞} , на которые диссоциирует труднорастворимая соль в сильно разбавленном растворе, и определив экспериментально удельную

электропроводность κ раствора, можно вычислить растворимость электролита с учетом (VII, 58) и (VII, 71) по уравнению

$$c_2 = \frac{1000 (\kappa - \kappa_{H_2O})}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} \quad (\text{VII, 100})$$

Большое практическое значение имеет кондуктометрическое титрование. Этот метод позволяет определить эквивалентную точку при титровании по электропроводности. Изменения электропроводности

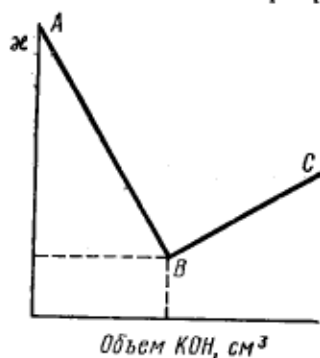
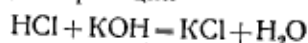


Рис. 74. Кривая кондуктометрического титрования раствора сильной кислоты сильным основанием

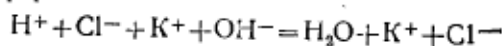
раствора при кондуктометрическом титровании связано с тем, что в ходе реакции образуются малодиссоциированные или малорастворимые соединения. Чувствительность кондуктометрического титрования зависит от разности в подвижностях связываемых и появляющихся ионов, причем она будет тем выше, чем больше эта разница. В связи с тем, что подвижности ионов H^+ и OH^- значительно превышают подвижности других ионов, кондуктометрическое титрование наиболее целесообразно применять для кислотно-основного титрования.

На рис. 74 показано изменение удельной электропроводности при титровании раствора сильной кислоты

раствором сильного основания, например соляной кислоты раствором гидроксида калия, по реакции



или в ионной форме



в результате которой более подвижные ионы водорода замещаются менее подвижными ионами калия. По достижении эквивалентной (нейтральной) точки B, где электропроводность раствора имеет минимальное значение, снова наступает увеличение электропроводности, так как в раствор дополнительно продолжают поступать ионы калия и гидроксида.

Иной вид имеют кривые кондуктометрического титрования раствора сильной кислоты раствором слабого основания или раствора слабой кислоты раствором сильного основания; раствора одной соли раствором другой соли с образованием малорастворимого осадка и т. п.

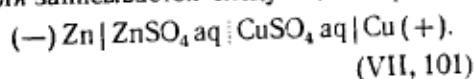
В настоящее время широкое распространение получает высокочастотная кондуктометрия, где применяются переменные токи с частотами в несколько миллионов герц, что позволяет вывести электроды из раствора за пределы ячейки, в которой производятся измерения. Это дает возможность избежать ряда осложнений при

использовании обычной кондуктометрии, а именно каталитического действия электродов на реакции в растворах, взаимодействия электролитов с материалом электродов.

В. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

§ 95. Термодинамика электрохимического элемента

Превращение химической энергии в электрическую возможно при помощи электрохимического (гальванического) элемента, примером которого может служить элемент Якоби — Даниэля, состоящий из цинкового и медного электродов, опущенных соответственно в растворы сульфатов цинка и меди, разделенные пористой диафрагмой во избежание их перемешивания (см. рис. 75). Схема электрохимической цепи элемента Якоби — Даниэля записывается следующим образом:



Вертикальной сплошной чертой обозначается граница между металлом и раствором и пунктирной вертикальной чертой — граница между двумя электролитами в элементе.

Если на границе между двумя электролитами устранен так называемый диффузионный потенциал, то границу между электролитами обозначают двумя вертикальными черточками.

Если электроды соединить металлическим проводником, то происходит растворение цинкового электрода. Катионы цинка переходят в раствор, а электрод при этом заряжается отрицательно; катионы меди Cu^{2+} разряжаются на медном электроде. По внешнему металлическому проводнику поток электронов переходит от цинкового электрода на медный, давая электрический ток. Медный электрод служит положительным полюсом элемента, а цинковый — отрицательным. На положительном полюсе (+) идет процесс восстановления меди (присоединение электрона) и на отрицательном полюсе (—) — процесс окисления цинка (отдача электрона):



Суммарная электрохимическая окислительно-восстановительная реакция во всем электрохимическом элементе равна сумме электродных реакций (a) и (б):

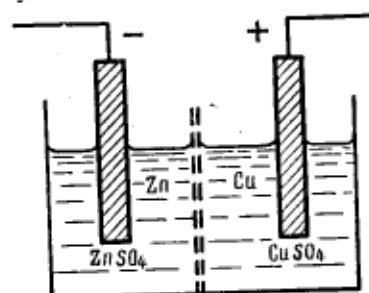
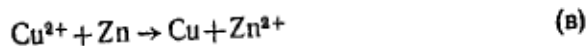
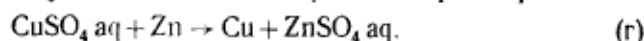


Рис. 75. Схема электрохимического элемента Якоби — Даниэля

или в полном виде с учетом аниона электролита в растворе:



При протекании в электрохимическом элементе химической реакции на каждом электроде разряжается или растворяется z грамм-эквивалентов вещества, тогда согласно закону Фарадея во внешней цепи протекает zF к электричества. Если электрохимический элемент работает термодинамически обратимо при постоянных температуре и давлении, то согласно второму началу термодинамики уменьшение изобарного потенциала равно максимальной полезной работе, которая равна электрической энергии zFE , получаемой от элемента:

$$-\Delta G = A'_m = zFE, \quad (\text{VII, 102})$$

где E — э. д. с. элемента;

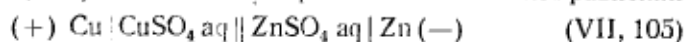
$$E = -\frac{\Delta G}{zF}. \quad (\text{VII, 103})$$

Э. д. с. элемента называется разность потенциалов на полюсах обратимого электрохимического элемента. Э. д. с. элемента измеряют при помощи компенсационного метода, который заключается в том, что э. д. с. вспомогательного нормального элемента E_0 сравнивается с неизвестной э. д. с. E . В качестве вспомогательного элемента сравнения обычно применяется так называемый нормальный элемент Вестона, э. д. с. которого определяется по уравнению

$$E_0 = 1,01830 - 3,8 \cdot 10^{-6}(t - 20) - 6,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2. \quad (\text{VII, 104})$$

Нормальный элемент Вестона сохраняет длительное время постоянное и устойчивое значение э. д. с.

Э. д. с. электрохимического элемента считается положительной, если электрохимическая цепь записана так, что катионы при работе элемента проходят в растворе от левого электрода к правому и в том же направлении движутся электроны по внешней цепи. При этом левый электрод является отрицательным, а правый — положительным. Если схему (VII, 101) записать в противоположном направлении



то э. д. с. элемента условно считается отрицательной.

Между э. д. с. электрохимического элемента, константой равновесия электрохимической реакции и активностями реагентов существует зависимость. Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию



протекающую обратимо в электрохимическом элементе, и найдем для этого элемента значение э. д. с. E . Обозначим активности реагирующих веществ через a_A , a_B , a_L , a_E . Согласно уравнению изотермы химической реакции изобарный потенциал этой реакции равен

$$-\Delta G = RT \left(\ln K_a - \ln \frac{a_L^l a_E^e}{a_A^a a_B^b} \right), \quad (\text{VII, 106})$$

где K_a — константа равновесия. Учитывая формулу (VII, 102), получим термодинамическое выражение для э. д. с. элемента:

$$E = \frac{RT}{zF} \left(\ln K_a - \ln \frac{a_L^L a_E^E}{a_A^A a_B^B} \right). \quad (\text{VII, 107})$$

Э. д. с. элемента, относящуюся к стандартным условиям, когда $a_A = a_B = a_L = a_E = 1$, обозначают через E° и называют стандартной или нормальной электродвижущей силой. При активностях участников реакции равных единице из (VII, 107) получим

$$E^\circ = \frac{b_0}{z} \lg K_a, \quad (\text{VII, 108})$$

где

$$b_0 = \frac{2,3RT}{F} = 0,000198T; \quad (\text{VII, 109})$$

при 25° $b_0 = 0,0592$ в.

Подставляя уравнение (VII, 108) в (VII, 107), получим

$$E = E^\circ - \frac{b_0}{z} \lg \frac{a_L^L a_E^E}{a_A^A a_B^B}. \quad (\text{VII, 110})$$

В уравнении (VII, 110) активности чистых конденсированных твердых и жидких фаз, участвующих в реакции, принимаются равными единице. Для газообразных реагентов в уравнении (VII, 110) вместо активности подставляется парциальное давление (или летучесть), которое в стандартном состоянии принимается равным 1 атм. Активности веществ в растворе выражаются через моляльности:

$$a_i = \gamma_i m_i.$$

В стандартном состоянии активности принимаются равными единице.

Применяя уравнение (VII, 110) к электрохимической цепи (VII, 101), получим

$$E = E^\circ - \frac{b_0}{2} \lg \frac{a_{Zn^{++}} a_{Cu}}{a_{Cu^{++}} a_{Zn}}. \quad (\text{VII, 111})$$

В связи с тем, что активности твердых чистых веществ меди и цинка равны единице, уравнение (VII, 111) принимает вид (при 25°)

$$E = E^\circ - 0,0296 \lg \frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Cu^{++}}}. \quad (\text{VII, 112})$$

Стандартная э. д. с. элемента Якоби — Даниэля $E^\circ = 1,100$ в.

Рассмотрим возможность протекания реакции в электрохимическом элементе. При самопроизвольном необратимом процессе в соответствии с уравнением (II, 151) приращение изобарного потенциала при протекании химической реакции имеет отрицательное значение. Согласно уравнению (VII, 102) это означает, что максимальная полезная электрическая работа должна быть при этом положительна.

Изобарный потенциал реакции ΔG связан с энтальпией ΔH и энтропией реакции ΔS соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (\text{VII}, 113)$$

где ΔH — количество тепла, которое выделяется или получается при необратимом проведении реакции вне электрохимического элемента, когда никакой полезной работы не совершается (тепловой эффект реакции); $T \Delta S$ — теплота, которая выделяется или поглощается при обратимом протекании реакции в электрохимическом элементе. Количество теплоты можно вычислить, подставляя выражение для ΔG из уравнения (VII, 102) в (II, 160):

$$T \Delta S = zFT \frac{dE}{dT}, \quad (\text{VII}, 114)$$

где dE/dT — температурный коэффициент э. д. с. Если температурный коэффициент э. д. с. элемента положительный, то энтропия реакции ΔS и теплота обратимого процесса $T \Delta S$ положительны. При этом элемент работает с поглощением тепла из окружающей среды при изотермных условиях или с охлаждением при адиабатных условиях. И, наоборот, если dE/dT отрицательно, то элемент работает с выделением тепла в окружающую среду.

Выясним условия, когда изменение изобарного потенциала реакции ΔG отрицательно и реакция осуществима в электрохимическом элементе. Рассмотрим три варианта: 1) $\Delta H < 0$; 2) $\Delta H > 0$ и 3) $\Delta H = 0$.

В каждом из этих вариантов возможны еще три случая:

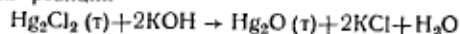
$$\text{а) } \Delta S < 0; \text{ б) } \Delta S > 0; \text{ в) } \Delta S = 0. \quad (\text{VII}, 115)$$

В электрохимическом элементе экзотермическая реакция ($\Delta H < 0$) осуществима при $\Delta S > 0$ и $\Delta S = 0$. При $\Delta S < 0$ и $T \Delta S > \Delta H$ реакция в элементе осуществима, при этом $\Delta G < 0$.

Эндотермическая реакция в элементе ($\Delta H > 0$) на практике не осуществима при $\Delta S < 0$ и $\Delta S = 0$, так как при этом всегда $\Delta G > 0$. При $\Delta S > 0$ и $T \Delta S > \Delta H$ реакция в элементе осуществима.

Если тепловой эффект равен нулю ($\Delta H = 0$), то реакция осуществима только при $\Delta S > 0$.

Рассмотрим электрохимический элемент Бугарского, в котором электрическая энергия zFE получается за счет поглощения теплоты из окружающего пространства при протекании реакции



В элементе протекает эндотермическая реакция и с ростом температуры э. д. с. увеличивается ($dE/dT > 0$).

При обратимой работе этого элемента и превращении в нем 2 г-экв исходных веществ совершается электрическая работа 29,6 кдж за счет поглощения из окружающей среды 48,1 кдж теплоты, а 18,5 кдж идут на пополнение его энтальпии.

Между э. д. с. электрохимического элемента, его температурными коэффициентами и тепловым эффектом реакции существует зависимость, которая получается из уравнений (VII, 102), (VII, 113), (VII, 114) и (VII, 115):

$$\Delta H = -zF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right). \quad (\text{VII}, 116)$$

Э. д. с. элемента складывается из нескольких скачков потенциала.

Различают два типа разностей потенциалов в системе, состоящей из нескольких фаз. Разность потенциалов между двумя точками, находящимися в двух разных фазах в глубине фаз, называется гальвани-потенциалом. Разность потенциалов между двумя точками в вакууме или в диэлектрике вблизи поверхности двух фаз называется вольт-потенциалом.

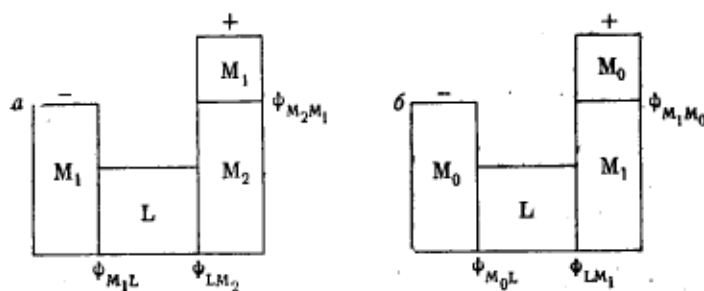


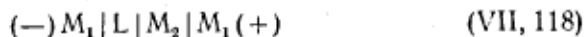
Рис. 76. Скачки потенциала в электрохимическом элементе на границе металл — раствор электролита и металл — металл

Э. д. с. электрохимического элемента, состоящего из двух металлов, погруженных в раствор электролита, складывается из трех скачков потенциала (рис. 76, а):

$$E = \psi_{M_1L} + \psi_{LM_2} + \psi_{M_2M_1}, \quad (\text{VII}, 117)$$

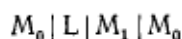
где ψ_{M_1L} — скачок потенциала на границе 1-й металл — раствор электролита; ψ_{LM_2} — скачок потенциала на границе раствор электролита — 2-й металл; $\psi_{M_2M_1}$ — скачок потенциала на границе 2-й металл — 1-й металл.

Эта электрохимическая цепь записывается следующим образом:

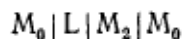


и называется правильно разомкнутой, так как на концах цепи имеется один и тот же металл.

Отдельные скачки потенциала (гальвани-потенциалы) ψ_{M_1L} , ψ_{LM_2} и $\psi_{M_2M_1}$ в уравнении (VII, 117) не поддаются экспериментальному определению. Поэтому за условную величину электродного потенциала принимают э. д. с. элемента, в котором электродом сравнения служит один и тот же стандартный электрод M_0 (рис. 76, б). Тогда условные электродные потенциалы металлов M_1 и M_2 определяются из электрохимических цепей



и



следующим образом:

$$\varphi_1 = \psi_{M_0L} + \psi_{LM_1} + \psi_{M_1M_0} \quad (\text{VII}, 119)$$

и

$$\varphi_2 = \psi_{M_0L} + \psi_{LM_2} + \psi_{M_2M_0}. \quad (\text{VII, 120})$$

Пусть $\varphi_2 > \varphi_1$. Найдем разность $(\varphi_2 - \varphi_1)$ этих двух э. д. с. Учитывая, что $-\psi_{LM_1} = \psi_{M_1L}$ и по закону Вольты

$$\psi_{M_2M_0} - \psi_{M_1M_0} = \psi_{M_2M_0} + \psi_{M_0M_1} = \psi_{M_2M_1}, \quad (\text{VII, 121})$$

получим

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \psi_{M_1L} + \psi_{LM_2} + \psi_{M_2M_1}. \quad (\text{VII, 122})$$

Из уравнений (VII, 117) и (VII, 122) находим

$$E = \varphi_2 - \varphi_1, \quad (\text{VII, 123})$$

или

$$E = \varphi_+ - \varphi_-, \quad (\text{VII, 124})$$

где φ_+ — потенциал положительного электрода; φ_- — потенциал отрицательного электрода.

Уравнения (VI, 117) и (VI, 124) дают два различных способа выражения э. д. с. и показывают, что э. д. с. системы, являясь суммой трех гальвани-потенциалов, в то же время представляет разность двух условных электродных потенциалов.

§ 96. Равновесный и стандартный электродные потенциалы.

Типы электродов

Равновесие нейтральных частиц в двух фазах характеризуется равенством их химических потенциалов. Разность химических потенциалов вещества в двух фазах равна работе перенесения одного моля нейтральных частиц из одной фазы в другую. Установим условие равновесия для заряженных частиц в двух фазах. При переносе заряженных частиц из одной фазы в другую кроме химической работы совершается также электрическая работа. Электрическое состояние заряженной частицы внутри фазы характеризуется так называемым электрохимическим потенциалом $\bar{\mu}_i$:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + zFg, \quad (\text{VII, 125})$$

где μ_i — химический потенциал; zFg — электрическая энергия частицы в данной фазе; g — разность потенциалов между точкой внутри фазы и бесконечно удаленной точкой в вакууме.

Условием равновесия заряженной частицы i -го вида в двух фазах α и β служит равенство электрохимических потенциалов этой частицы в этих фазах:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta. \quad (\text{VII, 126})$$

Из уравнений (VII, 125) и (VII, 126) получим

$$\mu_i^\alpha + zFg^\alpha = \mu_i^\beta + zFg^\beta \quad (\text{VII, 127})$$

и

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = zF\psi, \quad (\text{VII, 128})$$

где ψ — разность потенциалов между точками внутри фаз (гальвани-потенциал):

$$\psi = g^B - g^A. \quad (\text{VII, 129})$$

Потенциал ψ считается положительным, если $g^B > g^A$.

Рассмотрим условие равновесия между металлом и его ионами в растворе:



или в общем виде:



где O — окисленная форма вещества; R — восстановленная форма вещества.

Условие равновесия для электродной реакции (VII, 131) согласно уравнению (VII, 128) описывается равенством

$$\mu_O - \mu_R = zF\psi, \quad (\text{VII, 132})$$

где μ_O и μ_R — химические потенциалы окисленной формы вещества в растворе и восстановленной формы вещества в металле соответственно; ψ — равновесный электродный потенциал, равный разности потенциалов на границе между металлом и раствором в равновесном состоянии.

Равновесный электродный потенциал зависит от активности реагентов, участвующих в электродной реакции. Эта зависимость получается, если в уравнении (VII, 132) химические потенциалы частиц O и R выражены через активность:

$$\mu_O = \mu_O^* + RT \ln a_O, \quad (\text{VII, 133})$$

$$\mu_R = \mu_R^* + RT \ln a_R, \quad (\text{VII, 134})$$

где μ_O^* и μ_R^* — стандартные химические потенциалы; a_O и a_R — активности окисленной формы вещества (ионов металла) в растворе и восстановленной формы вещества (атомов металла) в металле. Подставляя уравнения (VII, 133) и (VII, 134) в (VII, 132), получим после небольших преобразований:

$$\psi = \psi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R}, \quad (\text{VII, 135})$$

$$\psi^\circ = \frac{\mu_O^* - \mu_R^*}{zF}, \quad (\text{VII, 136})$$

где ψ° — стандартный электродный потенциал.

Стандартный электродный потенциал — это потенциал при активности реагентов, участвующих в электродной реакции, равной единице. При $a_O = 1$ и $a_R = 1$ $\psi = \psi^\circ$.

Для электродной реакции



зависимость электродного потенциала от активности реагентов A, G, L и R выражается уравнением

$$\psi = \psi^{\circ} + \frac{b_0^{\circ}}{z} \lg \frac{a_A^a a_G^g}{a_L^l a_R^r}. \quad (\text{VII, 138})$$

Уравнение (VII, 138) справедливо также и для условного потенциала:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{b_0^{\circ}}{z} \lg \frac{a_A^a a_G^g}{a_L^l a_R^r}, \quad (\text{VII, 139})$$

где φ — условный равновесный электродный потенциал по водородной шкале; φ° — условный стандартный электродный потенциал по водородной шкале.

Для практических расчетов используют условные значения равновесного и стандартного электродных потенциалов.

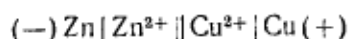
В настоящее время для вычисления условных электродных потенциалов пользуются водородной шкалой, в которой при всех температурах за нуль выбран потенциал стандартного водородного электрода с активностью водородных ионов в растворе, равной единице, и давлением водорода, равном 1 атм.

Условные значения для стандартных электродных потенциалов по водородной шкале можно расположить в ряд. Например:

Электрод	Li+ Li	Zn ²⁺ Zn	H+ H	Cu ²⁺ Cu	F- F ₂ , Pt
$\varphi^{\circ}, \text{ в}$	-3,04	-0,763	0,00	+0,337	+2,87

Стандартный потенциал, расположенный правее в электрохимическом ряду, является более электроположительным по сравнению с потенциалом, расположенным левее. В электрохимическом элементе на одном электроде с потенциалом, расположенным правее в электрохимическом ряду, будет протекать реакция восстановления, а на другом — процесс окисления.

Зная ряд стандартных потенциалов, можно вычислить стандартную э. д. с. электрохимического элемента. Например, для элемента Якоби — Даниэля



стандартная э. д. с. E° равна

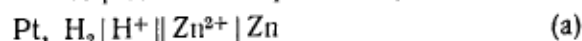
$$E^{\circ} = 0,337 - (-0,763) = 1,100 \text{ в},$$

где +0,337 в — стандартный потенциал медного электрода; -0,763 в — стандартный потенциал цинкового электрода.

Знак электродного потенциала совпадает со знаком электрода электрохимического элемента, составленного из рассматриваемого и стандартного водородного электродов.

Рассмотрим правила определения знаков электродных потенциалов и записи электродных реакций согласно международной конвенции, принятой в 1953 г. в Стокгольме. Чтобы определить, например, знак потенциала цинкового электрода по водородной шкале,

электрохимическую систему нужно записать в виде электрохимической цепи (стандартный водородный электрод слева):



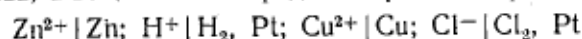
Реакцию, формально протекающую в такой системе, в соответствии с правилом написания электрохимических цепей можно представить так:



При этом электрический ток внутри цепи должен был бы течь слева направо, чтобы э. д. с. цепи была положительна.

Практически в элементе электричество внутри цепи течет справа налево. Поэтому э. д. с. рассматриваемого электрохимического элемента (а) так же, как и равный ей потенциал цинка, будут иметь отрицательный знак.

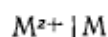
Чтобы потенциал полуэлемента отвечал знаку электродного потенциала по водородной шкале, полуэлемент должен быть записан таким образом, чтобы вещества, находящиеся в растворе, были помещены слева, а вещество электрода — справа от вертикальной черты:



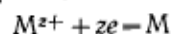
При этом подразумевается, что другим полуэлементом, расположенным слева, служит стандартный водородный электрод. Реакции, приводящие к возникновению электродного потенциала, должны быть записаны так, чтобы окисленные вещества были слева, а восстановленные компоненты справа.

В зависимости от природы электродной реакции различают следующие типы электродов*.

Электроды первого рода. Электродом первого рода называют металл или неметалл, погруженный в раствор, содержащий его ионы. Электрод первого рода можно представить в виде схемы:



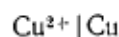
Ему отвечает электродная реакция



Потенциал электрода первого рода согласно уравнению (VII, 139) можно записать

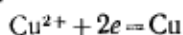
$$\varphi_{\text{M}^{z+}/\text{M}} = \varphi_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^\circ + \frac{b_0}{z} \lg a_+, \quad (\text{VII, 140})$$

где a_+ — активность ионов металла в растворе. Активность атомов в электроде из чистого металла принимается равной единице. Примером электрода первого рода может служить медный электрод в растворе соли меди:



* В настоящее время нет единой классификации электродов по типу электродных реакций. В данном пособии принята классификация, изложенная в книге Л. И. Антропова «Теоретическая электрохимия». Изд-во «Высшая школа», 1969.

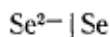
Реакция на этом электроде



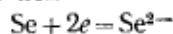
Электродный потенциал

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = 0,337 + 0,0296 \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \text{ при } 25^\circ.$$

К неметаллическим электродам первого рода относится селеновый электрод



Электродная реакция на нем



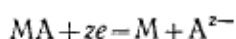
Потенциал этого электрода

$$\varphi_{\text{Se}^{2-}|\text{Se}} = -0,92 - 0,0296 \lg a_{\text{Se}^{2-}} \text{ при } 25^\circ.$$

Электроды второго рода. Электрод второго рода состоит из металла, покрытого слоем его малорастворимого соединения и погруженного в раствор растворимой соли, содержащий тот же анион, что и малорастворимое соединение. Электрод второго рода и протекающая на нем электродная реакция записываются в виде схемы



Реакцию можно записать так:



В соответствии с общим уравнением (VII, 139) потенциал электрода второго рода можно представить

$$\varphi_{\text{A}^{z-}|\text{MA}, \text{M}} = \varphi_{\text{A}^{z-}|\text{MA}, \text{M}}^\circ + \frac{b_a}{z} \lg \frac{a_{\text{MA}}}{a_{\text{A}^{z-}} a_{-}}, \quad (\text{VII}, 141)$$

где a_{MA} — активность малорастворимого соединения MA на поверхности электрода; a_{M} — активность атомов в металле; a_{-} — активность аниона A^{z-} в растворе. В чистых твердых фазах активность веществ MA и M принимается равной единице: $a_{\text{MA}} = a_{\text{M}} = 1$. При этом вместо (VII, 141) получим

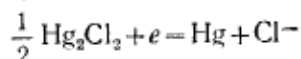
$$\varphi_{\text{A}^{z-}|\text{MA}, \text{M}} = \varphi_{\text{A}^{z-}|\text{MA}, \text{M}}^\circ - \frac{b_a}{z} \lg a_{-}. \quad (\text{VII}, 142)$$

Электроды второго рода широко применяются в электрохимических измерениях в качестве электродов сравнения, так как их потенциал устойчив во времени и хорошо воспроизводится.

Примерами электродов второго рода могут служить каломельный и хлор-серебряный электроды. Схематически каломельный электрод можно представить как



Соответствующая ему электродная реакция



Электродный потенциал можно передать уравнением

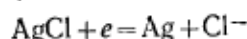
$$\varphi_{\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0,2678 - 0,0592 \lg a_{\text{Cl}^-} \text{ при } 25^\circ.$$

Обычно употребляют каломельные электроды с содержанием 0,1 н. KCl; 1,0 н. и насыщенный раствор. Их потенциалы при 25° равны соответственно 0,3337; 0,2801 и 0,2412 в.

Хлор-серебряный электрод можно представить схемой



Ему отвечает реакция.

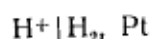


Его потенциал определяется по уравнению

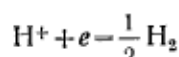
$$\varphi_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}} = 0,2224 - 0,0592 \lg a_{\text{Cl}^-} \text{ при } 25^\circ.$$

Газовые электроды. Газовый электрод состоит из инертного металла (обычно платины), контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газообразного вещества. Примерами газовых электродов могут служить водородный, кислородный и хлорный электроды*.

Водородный электрод записывается в виде



и протекающая на нем реакция



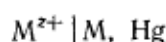
Содержание газообразного вещества, участвующего в электролитической реакции, принято выражать в единицах давления чистого газа или его парциального давления в газовой смеси (в единицах летучести и парциальной летучести при высоких давлениях). Потенциал водородного электрода описывается уравнением

$$\varphi_{\text{H}^+ | \text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+ | \text{H}_2}^\circ + b_0 \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}. \quad (\text{VII}, 143)$$

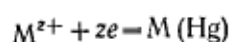
Учитывая, что $\varphi_{\text{H}^+ | \text{H}_2}^\circ = 0$ и $-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH}$, получим из (VII, 143)

$$\varphi_{\text{H}^+ | \text{H}_2} = -0,0592 \text{ pH} - 0,0296 \lg p_{\text{H}_2} \text{ при } 25^\circ. \quad (\text{VII}, 143\text{a})$$

Амальгамные электроды. Амальгамный электрод состоит из амальгамы данного металла в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла. Амальгамный электрод можно представить схемой



Ему отвечает электродная реакция



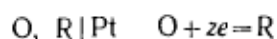
* Газовые электроды иногда относят к электродам первого рода.

Из уравнения (VII, 139) получаем следующее выражение для потенциала амальгамного электрода:

$$\varphi_{M^{z+} | M, Hg} = \varphi_{M^{z+} | M, Hg}^0 + \frac{b_0}{z} \lg \frac{a_+}{a_M}, \quad (VII, 144)$$

где a_+ и a_M — активности ионов металла соответственно в водном растворе и амальгаме. Аналогично выражается потенциал электрода, состоящего из любого сплава металла с другим более электроположительным металлом.

Окислительно-восстановительные электроды. Окислительно-восстановительный электрод состоит из инертного металла, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму вещества. Различают простые и сложные окислительно-восстановительные системы. В простой окислительно-восстановительной системе электродная реакция состоит в изменении заряда ионов

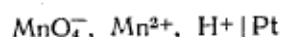


электродный потенциал будет

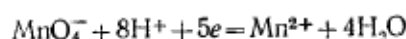
$$\varphi_{O, R} = \varphi_{O, R}^0 + \frac{b_0}{z} \lg \frac{a_O}{a_R}, \quad (VII, 145)$$

где a_O и a_R — активность окисленной и восстановленной формы вещества соответственно.

Примером сложной окислительно-восстановительной системы может служить система из ионов MnO_4^- и Mn^{2+} . Схема этого электрода имеет вид



Электродная реакция



В соответствии с уравнением (VII, 139) получаем выражение для потенциала этого электрода:

$$\varphi_{MnO_4^-, Mn^{2+}} = \varphi_{MnO_4^-, Mn^{2+}}^0 + \frac{b_0}{5} \lg \frac{a_{MnO_4^-} a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}}, \quad (VII, 146)$$

или

$$\varphi_{MnO_4^-, Mn^{2+}} = 1,52 - \frac{8}{5} b_0 pH + \frac{b_0}{5} \lg \frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}}.$$

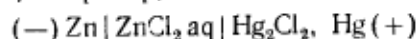
§ 97. Химические цепи. Концентрационные цепи без переноса и с переносом. Диффузионный потенциал

Химические цепи. В зависимости от природы и свойств электродов, из которых составлена электрохимическая система, различают химические и концентрационные цепи. В химических цепях электроды отличаются друг от друга химическими свойствами.

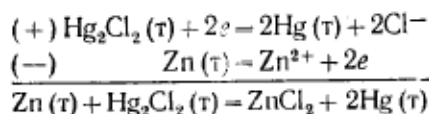
В этих цепях источником электрической энергии служит химическая реакция.

Различают химические цепи с двумя и одним электролитом. К электрохимическим элементам с двумя электролитами относится элемент Якоби — Даниэля.

Химические цепи с одним электролитом могут быть двух видов. В цепях первого вида на одном электроде протекает электродная реакция с участием катиона электролита (электрод первого рода), а на другом электроде — с участием аниона электролита (электрод второго рода). Так, например, в химической цепи



На положительном и отрицательном электродах протекают реакции:



В соответствии с уравнениями (VII, 142) и (VII, 140) получаем выражение для электродных потенциалов:

$$\begin{aligned} \varphi_+ &= \varphi_{\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^\circ - b_0 \lg a_{\text{Cl}^-}; \\ \varphi_- &= \varphi_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^\circ + \frac{b_0}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}. \end{aligned}$$

Э. д. с. элемента

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = E^\circ - 3 \frac{b_0}{2} \lg a_{\pm}, \quad (\text{VII, 147})$$

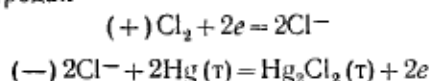
где

$$\begin{aligned} E^\circ &= \varphi_{\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^\circ - \varphi_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^\circ; \\ a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2 &= a_{\pm}^3. \end{aligned} \quad (\text{VII, 148})$$

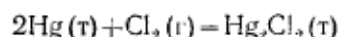
В элементах второго вида с одним электролитом на обоих электродах протекают реакции с участием аниона электролита; при этом, например, один электрод — газовый, а другой — второго рода. Примером может служить элемент



Реакции на электродах



Суммарная реакция в элементе



Для электродных потенциалов получаем

$$\begin{aligned} \varphi_+ &= \varphi_{\text{Cl}^- | \text{Cl}_2}^\circ - b_0 \lg a_{\text{Cl}^-}; \\ \varphi_- &= \varphi_{\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^\circ - b_0 \lg a_{\text{Cl}^-}. \end{aligned}$$

Для э. д. с. цепи имеем

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{Cl}^- | \text{Cl}_2}^\circ - \varphi_{\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^\circ = E^\circ. \quad (\text{VII}, 149)$$

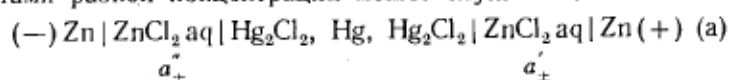
В этом элементе э. д. с. не зависит от концентрации электролита (KCl) и равна стандартной э. д. с.

Химические цепи с одним электролитом широко применяются в физико-химических исследованиях.

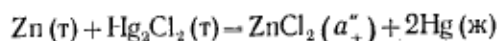
Концентрационные цепи. Концентрационными цепями называются цепи, в которых оба электрода одинаковы по своей природе, но различаются активностью одного или нескольких участников электрохимической реакции. При этом электрическая энергия получается за счет выравнивания концентраций веществ в элементе. Концентрационные цепи (элементы) могут быть без переноса и с переносом.

Концентрационными цепями без переноса называются элементы: а) с одинаковыми электродами и двумя одинаковыми по природе, но разными по концентрации растворами электролитов, причем между растворами отсутствует непосредственное соприкосновение; б) с электродами из двух сплавов (амальгам), одинаковых по природе, но разных по концентрации (с одним раствором электролита); в) с газовыми электродами, одинаковыми по природе, но с разным давлением газа на электродах (с одним раствором электролита).

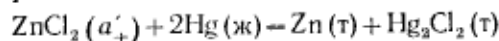
Примером концентрационной цепи без переноса с двумя электролитами разной концентрации может служить цепь



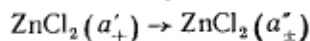
Эта цепь состоит из двух химических цепей (полуэлементов) с одним раствором электролита, но с разной средней активностью ионов электролита, включенных навстречу друг другу. Реакция в левой части этой цепи



Реакция в правой части цепи



Суммарный процесс в концентрационном элементе без переноса



где $a_{\pm}^{\prime}$ и $a_{\pm}^{\prime\prime}$ — средние активности ZnCl_2 в двух частях цепи.

Из уравнения (VI, 148) следует, что суммарный процесс в цепи (а) состоит в переносе электролита ZnCl_2 из раствора с активностью $a_{\pm}^{\prime}$ в раствор с активностью $a_{\pm}^{\prime\prime}$. Самопроизвольный перенос вещества всегда происходит от более высокой концентрации к более низкой: $a_{\pm}^{\prime} > a_{\pm}^{\prime\prime}$.

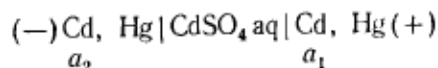
Электрическая энергия в рассматриваемом элементе получается за счет выравнивания концентрации ZnCl_2 в правой и левой частях элемента.

Э. д. с. концентрационной цепи (а) равна [см. уравнение (VII, 147)]

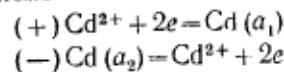
$$E = E_{\pi} - E_{\lambda} = 3 \frac{b_0}{2} \lg \frac{a_{\pm}'}{a_{\pm}}, \quad (\text{VII, 150})$$

где E_{π} , E_{λ} — э. д. с. правого и левого полуэлементов.

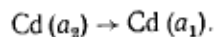
Примером амальгамной концентрационной цепи может служить элемент



Электродные процессы на положительном и отрицательном электродах протекают по схеме



Суммарная реакция в элементе

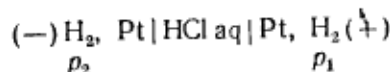


Э. д. с. этого концентрационного элемента получается за счет выравнивания активности кадмия в обеих амальгамах ($a_2 > a_1$).

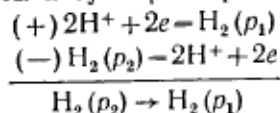
Уравнения для электродных потенциалов этого элемента

$$\begin{aligned} \varphi_+ &= \varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd, Hg}}^{\circ} + \frac{b_0}{2} \lg \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_1} \\ \varphi_- &= \varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd, Hg}}^{\circ} + \frac{b_0}{2} \lg \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_2} \\ \hline E &= \varphi_+ - \varphi_- = \frac{b_0}{2} \lg \frac{a_2}{a_1}. \end{aligned} \quad (\text{VII, 151})$$

Примером газового концентрационного элемента может служить элемент



Электродные процессы и суммарная реакция в этом элементе:



Э. д. с. газового концентрационного элемента без переноса получается за счет выравнивания давления водорода на обоих электродах ($p_2 > p_1$).

Электродные потенциалы этого элемента можно представить схемами:

$$\begin{aligned} \varphi_+ &= -b_0 \text{pH} - \frac{b_0}{2} \lg p_1, \\ \varphi_- &= -b_0 \text{pH} - \frac{b_0}{2} \lg p_2, \end{aligned}$$

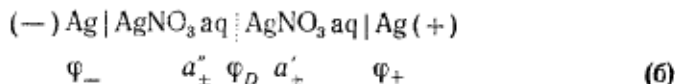
$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \frac{b_0}{2} \lg \frac{p_2}{p_1}. \quad (\text{VII, 152})$$

Концентрационными цепями (или элементами) с переносом называются элементы с одинаковыми электродами и двумя одинаковыми по природе, но разными по концентрации растворами электролитов, причем между растворами имеется непосредственная граница соприкосновения. Обычно на границе между растворами помещают пористую диафрагму, чтобы замедлить перемешивание растворов.

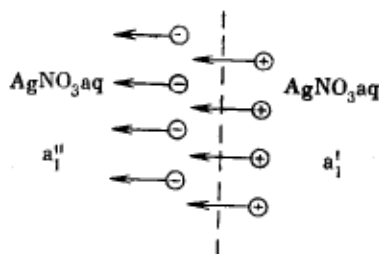
На границе между растворами двух одинаковых электролитов разной концентрации возникает так называемый диффузионный потенциал φ_D .

Возникновение диффузионного потенциала на границе двух растворов объясняется разной подвижностью катиона и аниона при диффузии их из более концентрированного раствора в менее концентрированный.

Примером концентрационной цепи с переносом может служить элемент



Более концентрированным раствором в цепи (6) является правый раствор, и диффузия AgNO_3 происходит справа налево через границу между растворами. Так как подвижность аниона NO_3^- больше, чем катиона Ag^+ , то анион скорее пересечет границу между растворами. При этом слева от границы появляется избыточный отрицательный заряд, а справа — положительный и на границе двух рассматриваемых растворов возникает двойной электрический слой и диффузионный потенциал:



По мере удаления от границы в глубь раствора и выравнивания концентраций из-за теплового движения ионов диффузионный потенциал постепенно уменьшается и на некотором расстоянии от границы становится равным нулю.

Э. д. с. концентрационного элемента (6) определяется по изменению изобарного потенциала при получении одного фарадея электричества. Для этого рассмотрим материальный баланс левого и

правого полуэлементов (рис. 77). При получении одного фарадея электричества на отрицательном электроде растворится 1 экв катионов Ag^+ , а через границу между двумя растворами уйдет из первого полуэлемента t_+ экв катионов Ag^+ и придет t_- экв анионов NO_3^- . Материальный баланс левого полуэлемента можно представить так:



В левый полуэлемент прибудет t_- экв AgNO_3 .

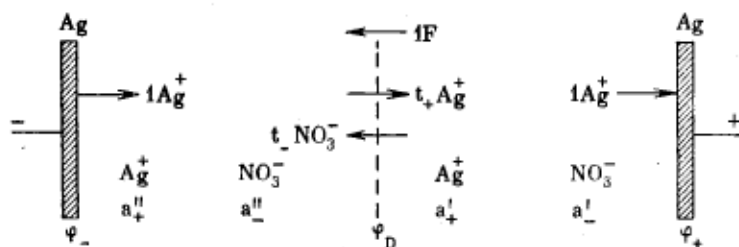
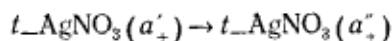


Рис. 77. Схема, поясняющая термодинамический расчет э. д. с. концентрационного элемента с переносом

На положительном электроде выделится из раствора 1 экв катионов Ag^+ , а через границу между растворами проходит в правый полуэлемент t_+ экв катионов Ag^+ и выходит t_- экв анионов NO_3^- . Материальный баланс правого полуэлемента:



В правом полуэлементе убудет t_- экв AgNO_3 . Электрическая работа FE в элементе (б) получается в результате диффузии t_- экв AgNO_3 из правого полуэлемента в левый:



или в ионной форме:



Изменение изобарного потенциала ΔG в концентрационном элементе (а) согласно уравнениям (II, 167) и (VII, 153) можно представить следующим образом:

$$\Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i = -t_-\mu_+^i - t_-\mu_-^i + t_-\mu_+^f + t_-\mu_-^f = -FE, \quad (\text{VII}, 154)$$

где μ_+^i и μ_+^f — химические потенциалы катионов Ag^+ в правом и левом полуэлементах; μ_-^i и μ_-^f — химические потенциалы анионов NO_3^- в правом и левом полуэлементах соответственно.

После небольшого преобразования получаем из (VII, 154)

$$FE = t_-(\mu_+^i - \mu_+^f) + t_-(\mu_-^f - \mu_-^i). \quad (\text{VII}, 155)$$

Подставляя уравнение (II, 196) для химического потенциала в уравнение (VII, 155), получим

$$E = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_+ a'_-}{a''_+ a''_-}. \quad (\text{VII, 156})$$

С учетом (VII, 110) и (VII, 7) при $v_+ = v_- = 1$ получим из уравнения (VII, 156) выражение для э. д. с. концентрационного элемента с переносом с электродами первого рода и с растворами одно-одновалентного электролита:

$$E = 2t_- b_0 \lg \frac{a'_+}{a''_+}, \quad (\text{VII, 157})$$

где $a'_\pm$ и $a''_\pm$ — средние активности ионов электролита в левом и правом полуэлементах.

Э. д. с. концентрационной цепи с переносом состоит из трех скачков потенциала:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- + \varphi_D, \quad (\text{VII, 158})$$

где φ_D — диффузионный потенциал. Электродные потенциалы φ_+ и φ_- в цепи (VII, 158) согласно уравнению (VII, 140) равны:

$$\varphi_+ = \varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^\circ + b_0 \lg a'_+;$$

$$\varphi_- = \varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^\circ + b_0 \lg a''_+.$$

где a'_+ и a''_+ — активности ионов Ag^+ в растворах AgNO_3 .

Приближенно полагая $a_+ \approx a_\pm$, получим

$$E' = \varphi_+ - \varphi_- = b_0 \lg \frac{a'_\pm}{a''_\pm}, \quad (\text{VII, 159})$$

где $a'_\pm$ и $a''_\pm$ — средние активности AgNO_3 в растворах.

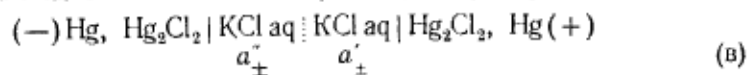
Диффузионный потенциал можно определить из уравнения (VII, 158), подставляя в него (VII, 156) и (VII, 159):

$$\varphi_D = E - E' = (2t_- - 1) b_0 \lg \frac{a'_\pm}{a''_\pm}, \quad (\text{VII, 160})$$

где

$$2t_- - 1 = 1 - 2t_+ = t_- + t_+ = \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda} = \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+}. \quad (\text{VII, 161})$$

Если $t_- > t_+$, то $\varphi_D > 0$ и $E > E'$. Это значит, что диффузионный потенциал увеличивает э. д. с. концентрационного элемента с переносом (с электродами первого рода). Наоборот, если $t_- < t_+$, то $\varphi_D < 0$ и $E < E'$ и диффузионный потенциал уменьшает э. д. с. При $t_- = t_+ = 0,5$ диффузионный потенциал φ_D обращается в нуль. Для концентрационного элемента с электродами второго рода и растворами одно-одновалентного электролита, например



уравнения для э. д. с. и диффузионного потенциала имеют вид

$$E = 2t_+ \lg \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'}; \quad (\text{VII, 162})$$

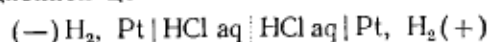
$$\varphi_D = (2t_+ - 1) \lg \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'}, \quad (\text{VII, 163})$$

где

$$2t_+ - 1 = 1 - 2t_- = t_+ - t_- = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda} = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (\text{VII, 164})$$

Концентрация электролита в левом полуэлементе (в) с отрицательным электродом больше, чем в правом полуэлементе ($a_{\pm}'' > a_{\pm}'$), и электролит диффундирует через границу между растворами слева направо. Диффузионный потенциал увеличивает э. д. с. цепи, если $t_- < t_+$, и уменьшает ее, если $t_- > t_+$.

Если подвижности ионов электролита мало различаются между собой, то диффузионные потенциалы невелики. Так, например, для концентрационной цепи (б) согласно уравнению (VII, 160) $\varphi_D = 8$ мв при $a_{\pm}'/a_{\pm}'' = 100$. Для концентрационных цепей, в которых электролитами служат кислоты или щелочи, диффузионные потенциалы значительно больше, так как подвижности ионов H^+ или OH^- сильно отличаются от подвижности других ионов. Так, например, для концентрационной цепи



$\varphi_D = -66$ мв при $a_{\pm}'/a_{\pm}'' = 100$.

Диффузионный потенциал в электрохимических цепях снижает точность физико-химических исследований и его стараются устранить.

Для уменьшения диффузионного потенциала на границе двух растворов помещают солевой мостик, например концентрированный раствор KCl или NH_4NO_3 . Высокая концентрация KCl или NH_4NO_3 приводит к тому, что диффузионный потенциал на границе между солевым мостиком и раствором определяется диффузией ионов K^+ и Cl^- или NH_4^+ и NO_3^- . Уменьшение диффузионного потенциала объясняется тем, что числа переноса и подвижности ионов указанных солей близки: $\lambda_{\text{NH}_4^+} = 73,5$ и $\lambda_{\text{NO}_3^-} = 71,44$; $\lambda_{\text{K}^+} = 73,52$ и $\lambda_{\text{Cl}^-} = 76,34$.

Диффузионные потенциалы возникают также на границе двух растворов, содержащих разные электролиты. Диффузионный потенциал на границе двух растворов с двумя разными сильными электролитами одинаковой концентрации, но имеющими один общий ион (например, KCl и NaCl или KCl и KNO_3), можно рассчитать по уравнению (Гендерсон, Планк)

$$\varphi_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2},$$

где λ_1 и λ_2 — эквивалентные электропроводности двух растворов электролитов.

§ 98. Потенциометрическое определение стандартных термодинамических функций и константы равновесия электрохимических реакций

Метод потенциометрии основан на определении электродных потенциалов измерением э. д. с. различных электрохимических цепей. Потенциометрия, подобно кондуктометрии, относится к электрохимическим методам исследования.

Потенциометрия применяется для определения стандартных термодинамических функций.

Подставляя в уравнения (VII, 102), (VII, 114) и (VII, 116) значения стандартных термодинамических функций, получим

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ; \quad (\text{VII, 165})$$

$$\Delta S^\circ = +zF \frac{dE^\circ}{dT}; \quad (\text{VII, 166})$$

$$\Delta H^\circ = -zF \left(E^\circ - T \frac{dE^\circ}{dT} \right), \quad (\text{VII, 167})$$

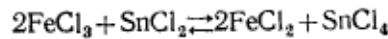
где ΔG° — стандартное изменение изобарного потенциала, дж; ΔS° — стандартное изменение энтропии, дж/град; ΔH° — стандартное изменение энтальпии, дж; E° — стандартная э. д. с., в;

$$E^\circ = \varphi_+^\circ - \varphi_-^\circ, \quad (\text{VII, 168})$$

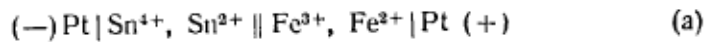
dE°/dT — температурный коэффициент стандартной э. д. с.

При помощи потенциометрии определяют константы равновесия электрохимических реакций.

Так, например, реакцию восстановления трехвалентного железа двухвалентным оловом



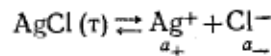
в электрохимическом элементе можно представить схемой



В соответствии с уравнением (VII, 12) константа равновесия определяется следующим образом:

$$\lg K_a = \frac{z}{b_0} E^\circ, \text{ где } b_0 = \frac{2,3RT}{F}, \quad (\text{VII, 169})$$

Потенциометрия позволяет определить произведение растворимости малорастворимой соли. Например, для малорастворимой соли AgCl



произведение растворимости можно выразить

$$L_{\text{AgCl}} = a_+ a_-. \quad (\text{VII, 169a})$$

Чтобы выразить L_{AgCl} через стандартные потенциалы, рассмотрим электрод второго рода:



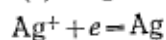
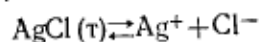
В соответствии с уравнением (VII, 142) определяем

$$\varphi_2 = \varphi_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}}^\circ - b_0 \lg a_-, \quad (\text{VII}, 170)$$

где a_- — активность ионов Cl^- ; $\varphi_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}}^\circ$ — стандартный потенциал электродной реакции при $a_- = 1$. При этом $a_+ = L_a$. Электрод



формально можно представить как электрод первого рода $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$, если электродную реакцию написать в две стадии:



Потенциал электрода $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ определяется по уравнению

$$\varphi_1 = \varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^\circ + b_0 \lg a_+, \quad (\text{VII}, 171)$$

где a_+ — активность ионов Ag^+ ; $\varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^\circ$ — стандартный потенциал электродной реакции при $a_+ = 1$. При этом $a_- = L_a$.

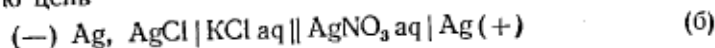
Электродные потенциалы φ_1 и φ_2 в уравнениях (VII, 170) и (VII, 171) равны между собой. Приравняв правые части этих уравнений, получим

$$\varphi_{\text{Ag}^+ | \text{AgCl}, \text{Ag}}^\circ - b_0 \lg a_- = \varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^\circ + b_0 \lg a_+. \quad (\text{VII}, 172)$$

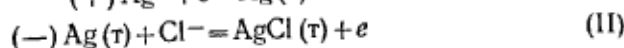
Учитывая выражение (VII, 169а), получим после небольших преобразований

$$\lg L_{\text{AgCl}} = -\frac{1}{b_0} (\varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^\circ - \varphi_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}}^\circ). \quad (\text{VII}, 173)$$

Равенство (VII, 173) можно также получить, рассматривая электрохимическую цепь



Электродные реакции:



Суммарная реакция в элементе:



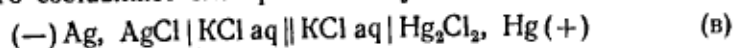
Константа равновесия реакции (III) может быть выражена

$$K_p = \frac{1}{a_+ a_-} = \frac{1}{L_{\text{AgCl}}}. \quad (\text{VII}, 174)$$

Исходя из уравнений (VII, 169) и (VII, 174), можно рассчитать произведение растворимости AgCl .

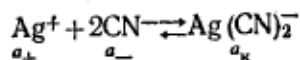
Другой способ потенциометрического определения произведения растворимости малорастворимой соли основан на измерении потенциала электрода, обратимого по отношению к одному из ионов этой соли.

Для этого составляют электрохимическую цепь



и измеряют ее э.д.с. Зная потенциал каломельного электрода и э.д.с. цепи, определяют потенциал хлор-серебряного электрода, что позволяет рассчитать по уравнению (VII, 172) активность ионов серебра в растворе KCl. По найденным значениям активностей ионов Ag^+ и Cl^- определяют произведение растворимости хлорида серебра. Делают допущение, что в данном электролите активность ионов хлора равна средней активности KCl.

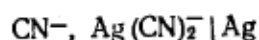
При помощи потенциометрии определяют константу устойчивости комплексного иона. Константа устойчивости $K_{\text{уст}}$ комплексного иона $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ при диссоциации его по уравнению



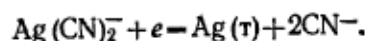
равна

$$K_{\text{уст}} = \frac{a_{\text{к}}}{a_{+} a_{-}^2}. \quad (\text{VII, 175})$$

На электроде



протекает реакция



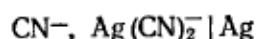
Из уравнения (VII, 139) определяем электродный потенциал

$$\varphi_2 = \varphi_{\text{CN}^-, \text{Ag}(\text{CN})_2^- | \text{Ag}}^* + b_0 \lg \frac{a_{\text{к}}}{a_{-}^2}, \quad (\text{VII, 176})$$

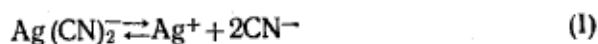
где $\varphi_{\text{CN}^-, \text{Ag}(\text{CN})_2^- | \text{Ag}}^*$ — стандартный потенциал электродной реакции

при $a_{\text{к}} = a_{-} = 1$; при этом $a_{+} = K_{\text{уст}}^{-1}$.

Электрод



можно также рассматривать как электрод первого рода, если электродную реакцию написать в две стадии:



Электродный потенциал стадии (II) выражается уравнением

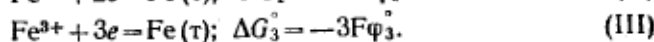
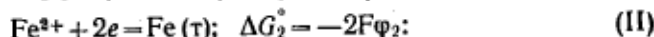
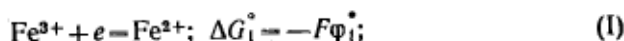
$$\varphi_1 = \varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^* + b_0 \lg a_{+}, \quad (\text{VII, 177})$$

где $\varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^*$ — стандартный электродный потенциал при $a_{+} = 1$; при этом $a_{\text{к}}/a_{-}^2 = K_{\text{уст}}$.

Приравнивая правые части уравнений (VII, 176) и (VII, 177) и учитывая (VII, 175), можно рассчитать константу устойчивости комплексного иона:

$$\lg K_{\text{уст}} = \frac{1}{b_0} \left(\varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^\circ - \varphi_{\text{CN}^-, \text{Ag}(\text{CN})_2^- | \text{Ag}}^\circ \right). \quad (\text{VII, 178})$$

Потенциометрия позволяет определить стандартный потенциал электрода, если металл дает ионы с несколькими степенями окисления. Для ионов железа Fe^{3+} и Fe^{2+} можно написать три электродные реакции и три соответствующих им стандартных изобарных потенциала*.



Электродная реакция (III) равна сумме электродных реакций (I) и (II). Учитывая, что изобарный потенциал — функция состояния, получим

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ, \quad (\text{VII, 179})$$

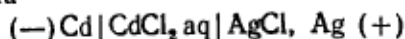
или

$$3\varphi_3^\circ = \varphi_1^\circ + 2\varphi_2^\circ. \quad (\text{VII, 180})$$

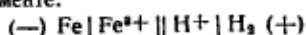
Если два стандартных потенциала железа известны, то по уравнению (VII, 180) можно вычислить третий стандартный потенциал. Соотношение (VII, 180) называется правилом Лютера.

§ 99. Потенциометрическое определение среднего коэффициента активности электролита и активности металла в сплаве

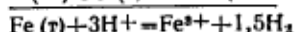
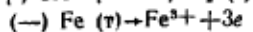
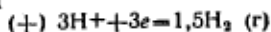
Определение среднего коэффициента активности сильного электролита рассмотрим на примере хлорида кадмия. Э.д.с. электрохимического элемента



* Под стандартным изменением изобарного потенциала, например, электродной реакции, понимают стандартное изменение изобарного потенциала электрохимической реакции в элементе:



где $\text{H}^+ | \text{H}_2$ — стандартный водородный электрод. При этом электродные реакции и общая реакция имеют вид



Стандартный изобарный потенциал этой реакции при $a_{\text{Fe}(\tau)} = a_{\text{H}^+} = p_{\text{H}_2} = a_{\text{Fe}^{2+}} = 1$ равен

$$\Delta G_3^\circ = -\varphi_3^\circ = -3b_0 \lg K_a.$$

где

$$K_a = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{H}_2}^{3/2}}{a_{\text{Fe}(\tau)} a_{\text{H}^+}^3}$$

в соответствии с уравнениями (VII, 147), (VII, 11) и (VII, 14) можно записать в виде

$$E = E^{\circ} - 3 \frac{b_0}{2} \lg \gamma_{\pm} v_{\pm} m, \quad (\text{VII, 181})$$

или в другом виде:

$$E + 3 \frac{b_0}{2} \lg v_{\pm} m = E^{\circ} - 3 \frac{b_0}{2} \lg \gamma_{\pm} = y, \quad (\text{VII, 182})$$

где

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{Cl}^- | \text{AgCl, Ag}}^{\circ} - \varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}}^{\circ}. \quad (\text{VII, 183})$$

Если $\varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}}^{\circ}$ известно и, следовательно, известна стандартная э. д. с. элемента E° , то средний коэффициент активности электролита при данной концентрации определяют по уравнению

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{2}{3b_0} (E^{\circ} - y), \quad (\text{VII, 184})$$

где y находят по опытным данным для E и m . Если $\varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}}^{\circ}$ неизвестно, то делают графическую экстраполяцию y к нулевой концентрации электролита (рис. 78);

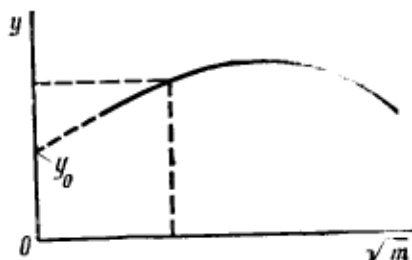


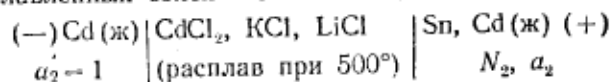
Рис. 78. Определение коэффициента активности сильного электролита

$$y_0 = \lim_{m \rightarrow 0} |y| = \lim_{\gamma_{\pm} \rightarrow 1} \left| E_0 - 3 \frac{b_0}{2} \lg \gamma_{\pm} \right| = E^{\circ}. \quad (\text{VII, 185})$$

Значения $\varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}}^{\circ}$ и $\gamma_{\pm}$ рассчитывают по уравнениям (VII, 183), (VII, 184) и (VII, 185).

Коэффициент активности металла в сплаве (амальгаме) определяют потенциометрически с использованием концентрационных цепей без переноса.

В качестве примера рассмотрим потенциометрическое определение активности и коэффициента активности кадмия в сплавах кадмий — олово разного состава при 500°. Активность кадмия можно рассчитать двумя способами в зависимости от стандартного состояния. За стандартное состояние выбирается чистый кадмий (первое стандартное состояние). Составляем концентрационную цепь с электродами из исследуемого сплава кадмий — олово и из чистого кадмия (электрод сравнения). В качестве электролита используется смесь расплавленных солей $\text{KCl} - \text{LiCl}$ с добавкой CdCl_2 :



Согласно уравнению (VII, 151) получаем

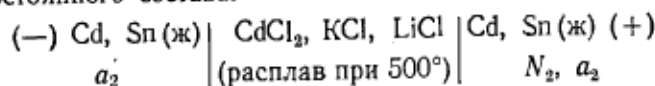
$$E = \frac{b_0}{2} \lg \frac{1}{a_2}, \quad (\text{VII, 186})$$

ИЛИ

$$\lg a_2 = -\frac{2}{b_2} E, \quad f_2 = \frac{a_2}{N_2}, \quad (\text{VII}, 187)$$

где a_2 — активность кадмия в сплаве; N_2 — содержание кадмия в сплаве, мол. доли.

Кoeffициент активности кадмия в сплаве можно рассчитать, используя второе стандартное состояние. В качестве электрода сравнения можно применять вместо чистого кадмия сплав кадмий — олово постоянного состава:



Пусть активность кадмия в электроде сравнения больше, чем в измеряемом электроде: $a_2' > a_2$. Тогда согласно (VII, 151) имеем

$$E = \frac{b_0}{2} \lg \frac{a_2'}{a_2} \quad (\text{VII}, 188)$$

Подставляя в уравнение (VII, 188) значение $a_2 = f_2 N_2$, получим после небольших преобразований

$$\frac{b_0}{2} \lg a'_2 - \frac{b_0}{2} \lg f_2 = E + \frac{b_0}{2} \lg N_2 = y. \quad (\text{VII, 189})$$

По опытным значениям E и N_2 вычисляем u и делаем графическую экстраполяцию к нулевому значению N_2 :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} |y| = \lim_{t \rightarrow 1} \left| \frac{b_0}{2} \lg a'_2 - \frac{b_0}{2} \lg f_2 \right| = \frac{b_0}{2} \lg a'_2 = y_0. \quad (\text{VII}, 190)$$

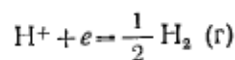
Коэффициент активности f_2 кадмия в сплаве рассчитываем по уравнению

$$\lg f_2 = \frac{2}{b_2} (y_0 - y). \quad (\text{VII}, 191)$$

§ 100. Потенциометрическое определение рН растворов.
Потенциометрическое титрование

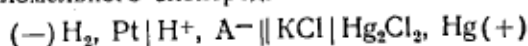
При потенциометрическом определении рН раствора используются главным образом три электрода: водородный, хингидронный и стеклянный. Соответственно различают три способа определения рН раствора потенциометрическим методом.

1. **Определение pH раствора при помощи водородного электрода.** Водородный электрод $H^+ | H_2, Pt$ представляет собой платиновую пластинку, погруженную в испытуемый раствор и омываемую струей водорода. Чтобы на электроде быстрее устанавливалось состояние равновесия



поверхность платиновой пластинки увеличивают нанесением на нее при помощи электролиза слоя губчатой платины (платинированная

платина). Составляют электрохимический элемент из этого электрода и какого-либо стандартного электрода с постоянным потенциалом, например, каломельного электрода:



Э. д. с. этой цепи равна

$$E = \varphi_{\text{кал}} - \varphi_{\text{H}^+ | \text{H}_2}, \quad (\text{VII}, 192)$$

где $\varphi_{\text{кал}}$ — потенциал каломельного электрода.

Согласно уравнению (VII, 143а) потенциал водородного электрода при давлении газообразного водорода 1 атм определяют

$$\varphi_{\text{H}^+ | \text{H}_2} = -b_0 \text{pH}. \quad (\text{VII}, 193)$$

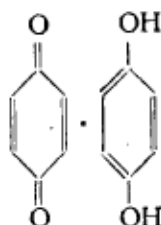
Подставляя (VII, 193) в (VII, 192), можно вычислить pH раствора:

$$\text{pH} = \frac{1}{b_0} (E - \varphi_{\text{кал}}). \quad (\text{VII}, 194)$$

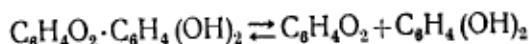
К преимуществу водородного электрода относится сравнительная простота аппаратуры. Окислители и восстановители, которые могут присутствовать в исследуемых растворах, не искажают результатов измерения pH раствора. Не требуется калибровки прибора по стандартным растворам.

Недостатком водородного электрода является сравнительная длительность измерения, так как при определении pH раствора нужно длительное время пропускать струю водорода для установления равновесия на электроде. Требуется специальный генератор (электролизер) для получения газообразного водорода. Область измерений pH растворов ограничивается значениями от 1 до 8.

2. Определение pH раствора с использованием хиндигидронного электрода. Хиндигидроном называется эквимолекулярное соединение хинона и гидрохинона (твердое вещество):

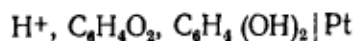


Хиндигидрон слабо растворяется в воде и в водном растворе распадается на составные части — хинон и гидрохинон:

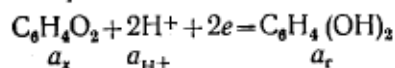


Хингидронным электродом называется электрод из инертного металла (платины), погруженный в исследуемый раствор, к которому

добавлено небольшое количество хингидрона. На хингидронном электроде



протекает электродная реакция



и потенциал хингидронного электрода согласно уравнению (VII, 139) описывается выражением

$$\varphi_{\text{хг}} = \varphi_{\text{хг}}^\circ + \frac{b_0}{2} \lg \frac{a_x a_{\text{H}^+}^2}{a_r}, \quad (\text{VII, 195})$$

где a_x и a_r — активности хинона и гидрохинона в растворе соответственно. Поскольку концентрация хинона и гидрохинона в растворе одинаковы и их активности приблизительно равны концентрациям, можно принять, что $a_x/a_r \approx 1$.

Из (VII, 195) получаем

$$\varphi_{\text{хг}} = \varphi_{\text{хг}}^\circ - b_0 \text{pH}. \quad (\text{VII, 196})$$

Стандартный потенциал $\varphi_{\text{хг}}^\circ$ хингидронного электрода при 25° в растворе, насыщенном хингидроном, равен $\varphi_{\text{хг}}^\circ = 0,6992$ в.

Для измерения рН раствора составляют электрохимический элемент из хингидронного электрода и вспомогательного электрода сравнения с постоянным потенциалом, например, каломельного электрода:



Э.д.с. этого элемента равна

$$E = \varphi_{\text{хг}} - \varphi_{\text{кал}}. \quad (\text{VII, 197})$$

Подставляя (VII, 196) в (VII, 197), получаем уравнение для определения рН раствора:

$$\text{pH} = \frac{1}{b_0} (\varphi_{\text{хг}}^\circ - \varphi_{\text{кал}} - E). \quad (\text{VII, 198})$$

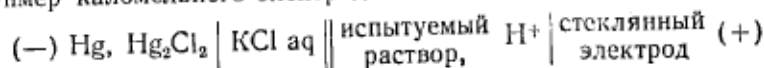
Преимущества хингидронного электрода: простота аппаратуры и отсутствие необходимости калибровки прибора. По сравнению с водородным электродом продолжительность измерения рН раствора с хингидронным электродом меньше, так как равновесие на хингидронном электроде устанавливается быстрее. К недостатку хингидронного электрода относится ограниченная область измерения рН растворов в интервале рН от 1 до 8. Кроме того, хингидронным электродом нельзя определять рН в растворах, в которых присутствуют окислители или восстановители, так как гидрохинон окисляется в хинон или, наоборот, хинон восстанавливается до гидрохинона. При этом условие $a_x/a_r = 1$ не выполняется.

3. Определение pH раствора при помощи стеклянного электрода.
На практике для определения pH раствора часто пользуются стеклянным электродом. Стеклянный электрод обычно представляет собой сосуд из тонкого стекла с повышенной электропроводностью, наполненный раствором, в который погружен электрод первого или второго рода.

Потенциал стеклянного электрода меняется в зависимости от активности ионов водорода в исследуемом растворе так же, как и потенциал водородного электрода:

$$\varphi_{ст} = \varphi_{ст}^{\circ} - b_0 \text{pH}, \quad (\text{VII}, 199)$$

где $\varphi_{ст}^{\circ}$ — стандартный потенциал стеклянного электрода, который зависит от сорта стекла и определяется калибровкой электрода по буферным растворам (с известным значением pH). Для определения pH раствора при помощи стеклянного электрода составляют электрохимический элемент из стеклянного электрода и вспомогательного, например каломельного электрода:



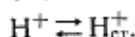
Э.д.с. этого элемента равна

$$E = \varphi_{ст} - \varphi_{кэл}. \quad (\text{VII}, 200)$$

Подставляя (VII, 199) в (VII, 200), получим

$$\text{pH} = \frac{1}{b_0} (\varphi_{ст}^{\circ} - \varphi_{кэл} - E). \quad (\text{VII}, 201)$$

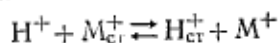
Стеклянный электрод отличается от рассмотренных электродов тем, что в потенциалоопределяющей реакции электроны не участвуют. Электродная реакция на стеклянном электроде представляет собой обмен ионами водорода между раствором и стеклом:



Переход иона водорода из одной фазы в другую эквивалентен перемещению единичного заряда (элементарное положительное количество электричества). Поэтому в уравнении для потенциала стеклянного электрода z следует принять равным единице:

$$\varphi_{ст} = \varphi_{ст}^{\circ'} + b_0 \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_{ст}^+}}. \quad (\text{VII}, 202)$$

Фактически в реакции обмена участвуют также входящие в состав стекла ионы щелочного металла:



Реакции обмена отвечает константа обмена:

$$K_{обм} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{M}_{ст}^+}}{a_{\text{H}_{ст}^+} a_{\text{M}^+}}. \quad (\text{VII}, 203)$$

Константа обмена зависит от состава стекла и температуры; для обычных стеклянных электродов при 25° она равна от 10^{-10} до 10^{-14} . Полагая, что в стекле данного сорта сумма активностей ионов H^+ и M^+ постоянна, т. е. $a_{H^+} + a_{M^+} = a$, вместо (VII, 203) можно написать

$$K_{обм} = \frac{a_{H^+} (a - a_{H^+})}{a_{H^+} a_{M^+}}, \quad (VII, 204)$$

откуда

$$\frac{a_{H^+}}{a_{H^+}} = \frac{a_{H^+} + K_{обм} a_{M^+}}{a}. \quad (VII, 205)$$

Подставляя (VII, 205) в (VII, 202), получим

$$\begin{aligned} \varphi_{ст} &= \varphi_{ст}^{\circ} + b_0 \lg (a_{H^+} + K_{обм} a_{M^+}), \\ \varphi_{ст}^{\circ} &= \varphi_{ст}^{\circ} - b_0 \lg a, \end{aligned} \quad (VII, 206)$$

где $b_0 \lg a$ — постоянная величина.

Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода и щелочного металла.

Для кислых растворов справедливо неравенство $a_{H^+} \gg K_{обм} a_{M^+}$ и из (VII, 206) получаем

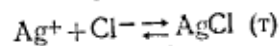
$$\varphi_{ст} = \varphi_{ст}^{\circ} + b_0 \lg a_{H^+} = \varphi_{ст}^{\circ} - b_0 \text{pH}. \quad (VII, 207)$$

Уравнение (VII, 207) справедливо также для нейтральных и слабощелочных растворов вплоть до pH 10—12, так как в этих растворах условие $a_{H^+} \gg K_{обм} a_{M^+}$ еще выполняется.

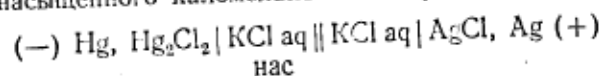
В сильнощелочных растворах потенциал стеклянного электрода зависит от активности катионов щелочного металла. Поэтому при pH раствора больше 12—13 стеклянный электрод нельзя применять.

Потенциометрическое титрование. При потенциометрическом титровании определяют эквивалентную точку различных реакций (нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления — восстановления и др.) по характерному скачку потенциала.

Рассмотрим, например, потенциометрическое титрование раствора хлорида калия раствором нитрата серебра:



Для этого составляем электрохимическую цепь из хлор-серебряного и насыщенного каломельного электродов:



и измеряем потенциал хлор-серебряного электрода (или э. д. с. цепи) в процессе титрования. Строим график потенциал электрода — объем

добавленного раствора AgNO_3 (рис. 79). В эквивалентной точке наблюдается скачок потенциала.

Такой вид кривой потенциометрического титрования объясняется тем, что изменение потенциала в процессе титрования определяется по уравнению

$$\Delta\varphi_i = \varphi_{i+1} - \varphi_i = 0,0592 \lg \frac{c_{\text{Cl}^-,i}}{c_{\text{Cl}^-,i+1}} \text{ при } 25^\circ, \quad (\text{VII}, 208)$$

где φ_i — потенциал электрода после приливания i -й порции раствора AgNO_3 ; φ_{i+1} — потенциал электрода после приливания $(i+1)$ -й порции раствора AgNO_3 ; $c_{\text{Cl}^-,i}$ — концентрация ионов хлора после прилива-

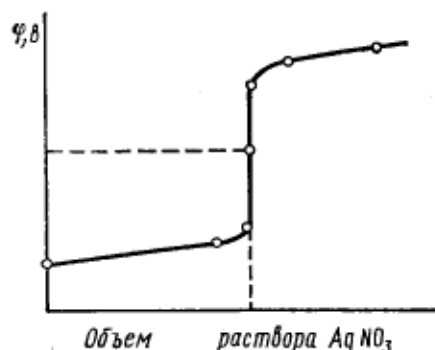


Рис. 79. Потенциометрическое титрование иона Cl^- (KCl) раствором AgNO_3 .

ния i -й порции раствора AgNO_3 ; $c_{\text{Cl}^-,i+1}$ — концентрация ионов хлора после приливания $(i+1)$ -й порции раствора AgNO_3 .

Пока концентрация ионов хлора в растворе сравнительно велика, изменение потенциала при прилипании очередной порции раствора AgNO_3 равно практически нулю. Например, при изменении концентрации ионов хлора от 0,1000 до 0,0991 моль/л потенциал меняется согласно (VII, 208) на 0,0006 в.

Вблизи эквивалентной точки, где концентрация ионов хлора мала, добавление такой же порции раствора AgNO_3 вызовет уже значительное изменение потенциала. Например, в результате изменения концентрации ионов хлора от 0,0010 до 0,0001 моль/л отношение концентраций $c_{\text{Cl}^-,i}/c_{\text{Cl}^-,i+1}$ и изменение потенциала равно 0,0600 в (в 100 раз больше)*.

Практическое значение потенциометрического титрования имеет в тех случаях, когда отсутствует цветной индикатор эквивалентной точки в объемном анализе или когда применение цветного индикатора по каким-либо причинам затруднительно, например, при титровании окрашенных растворов.

* После эквивалентной точки в растворе появляется избыток ионов Ag^+ и изменение потенциала определяется по уравнению

$$\Delta\varphi_i = \varphi_{i+1} - \varphi_i = 0,0592 \lg \frac{c_{\text{Ag}^+,i+1}}{c_{\text{Ag}^+,i}}.$$

При большом избытке ионов серебра в растворе изменение потенциала при добавлении очередной порции раствора AgNO_3 становится опять близким к нулю.

§ 101. Образование двойного электрического слоя

Строение двойного электрического слоя (д. э. с.) имеет большое значение в кинетике электродных процессов. Равновесные потенциалы не зависят от строения д. э. с. Это объясняется тем, что равновесные электродные потенциалы определяются химическими потенциалами атомов металла в глубине электрода и ионов металла в глубине раствора электролита. Скорость электрохимической реакции, ее механизм и влияние на нее различных факторов зависят от строения двойного электрического слоя. Двойной электрический слой может образоваться при обмене ионами между электродом и раствором электролита. Если химический потенциал ионов в растворе электролита больше, чем атомов в металле, то выделившиеся на поверхности электрода ионы притягивают к себе анионы из раствора. Одной обкладкой д. э. с. служат положительные заряды со стороны металла, другой обкладкой — отрицательные заряды анионов со стороны раствора. Наоборот, если химический потенциал атомов в металле больше химического потенциала его ионов в растворе, то перешедшие из металла в раствор ионы притянутся к его поверхности избыточными электронами. При этом также образуется двойной электрический слой, но с противоположным расположением заряда. Обкладка д. э. с. со стороны металла заряжена отрицательно (избыточные электроны), а со стороны раствора электролита — положительно (катионы).

Возникновение д. э. с. может быть результатом специфической адсорбции катионов или анионов на поверхности электрода. Под специфической адсорбцией понимается накопление на поверхности электрода катионов или анионов под влиянием химических сил. Анионы, как правило, проявляют большую, по сравнению с катионами, склонность к специфической адсорбции с образованием на поверхности металлов адсорбционных слоев. Например, гидроксид-ионы, адсорбируясь специфически на поверхностных атомах металла, образуют адсорбционный слой гидроокиси металла; сульфид-ионы — адсорбционный слой сульфида металла и т. п.

Если предположить, что поверхность металла незаряжена и существует специфическая адсорбция анионов, то на расстоянии радиуса аниона от поверхности появится адсорбционный слой анионов. Анионы притянут к себе электростатически катионы из раствора и на поверхности металла появится адсорбционный двойной электрический слой, расположенный на одно атомное расстояние дальше от границы металл — раствор в сторону раствора, по сравнению с обменным.

Если поверхность металла заряжена положительно в результате обмена ионами между металлом и раствором, то под действием электростатических сил адсорбция анионов увеличится, а если поверхность заряжена отрицательно, то уменьшится по сравнению

с адсорбцией на незаряженной поверхности. Скачки потенциала в обменном и адсорбционном двойных электрических слоях складываются, если знаки заряда обкладок со стороны металла (и соответственно со стороны раствора) одинаковы. В противоположном случае суммарный скачок потенциала равен их разности.

Двойной электрический слой может возникнуть также в результате адсорбции поверхностно-активных веществ. При специфической адсорбции полярные молекулы определенным образом ориентируются на поверхности металла и возникает адсорбционный двойной электрический слой и соответствующий скачок потенциала. В водных растворах электролитов на поверхности металлов всегда имеется двойной электрический слой в результате адсорбции дипольных молекул воды.

Кроме того, на поверхности каждого металла существует еще один скачок потенциала, так как электронный газ в металле выходит за границы кристаллической решетки и на поверхности металла снаружи появляется избыточный отрицательный заряд, а внутри — избыточный положительный заряд. Это приводит к образованию двойного электрического слоя и соответствующего скачка потенциала. Разность этих скачков потенциала между двумя металлами называется контактным потенциалом.

Если сумма скачков потенциала в рассмотренных четырех двойных электрических слоях равна нулю, то на поверхности металла имеется так называемый абсолютный нуль потенциала. Потенциалы, вычисленные по отношению к этому нулю, называются абсолютными потенциалами. Абсолютный нуль потенциала не может быть вычислен теоретически или определен экспериментально. Однако, как выяснилось, нет необходимости знать абсолютные значения потенциалов. Для термодинамических расчетов достаточно знать условные равновесные потенциалы, измеренные по отношению к стандартному водородному электроду. Для исследования кинетики электродных процессов должен быть известен условный потенциал по отношению к так называемому потенциалу нулевого заряда, который для каждого металла и растворителя имеет определенное значение.

Потенциалом нулевого заряда называется потенциал (его условное значение по отношению к стандартному водородному электроду), при котором отсутствуют обмен ионами между металлом и раствором и соответствующий двойной электрический слой.

Изменения в строении двойного электрического слоя не влияют на равновесный потенциал, если остаются постоянными химические потенциалы веществ, участвующих в электродной реакции внутри фаз. Например, при добавлении к раствору поверхностно-активного вещества появляется новый адсорбционный двойной электрический слой и соответствующий скачок потенциала.

Но другие скачки потенциала (например, в обменном двойном электрическом слое) при этом уменьшаются таким образом, чтобы равновесный потенциал сохранил свое прежнее значение.

В зависимости от расположения ионов в двойном электрическом слое различают плотный и диффузный двойные электрические

слои и соответственно два скачка потенциала на границе металл — раствор. Плотный двойной электрический слой образован ионами из раствора, плотно притянутыми к поверхности металла электростатическими силами и силами специфической адсорбции (рис. 80).

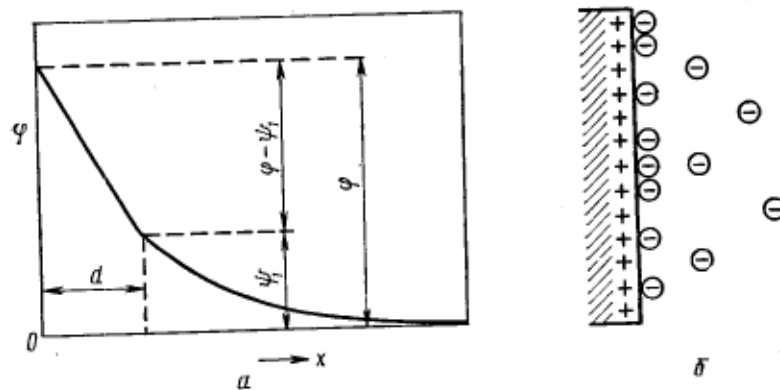


Рис. 80. Изменение потенциала с расстоянием от поверхности электрода (диффузный ψ_1 -потенциал) (а) и строение д. э. с. (б)

Эти ионы расположены в растворе на расстоянии радиуса d сольватированного иона от поверхности электрода.

Диффузный двойной слой образован ионами, которые расположены в растворе на некотором расстоянии от поверхности электрода, которое больше радиуса иона. Такое расположение ионов, так же как и в ионной атмосфере, получается под влиянием двух противоположных факторов: электростатических сил, которые стремятся притянуть ионы плотно к поверхности электрода, и теплового движения, которое стремится расположить ионы хаотически в растворе. В результате ионы, входящие в состав диффузного д. э. с.*, располагаются на некотором расстоянии от поверхности электрода с избыточной плотностью зарядов (по сравнению со средним распределением ионов в растворе), которая постепенно убывает до нуля по мере

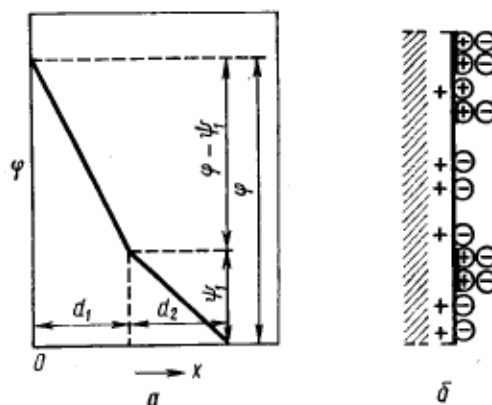


Рис. 81. Изменение потенциала с расстоянием от поверхности электрода (адсорбционный ψ_1 -потенциал) (а) и строение д. э. с. (б)

* Двойной электрический слой.

удаления от поверхности металла. Теоретически избыточная плотность зарядов падает до нуля только на бесконечно большом расстоянии. Фактически уже на расстоянии в несколько десятков атомных диаметров от поверхности электрода эта избыточная плотность зарядов становится пренебрежительно малой. За толщину диффузного д. э. с. условно принимают величину $1/\chi$, так же как и для ионной атмосферы в электростатической теории растворов сильных электролитов Дебая — Гюккеля.

Скачок потенциала в диффузном двойном электрическом слое называют диффузным ψ_1 -потенциалом. Если общий скачок потенциала равен ϕ , то скачок потенциала в плотном д. э. с. равен $\phi - \psi_1$ (см. рис. 80). ψ_1 -Потенциал имеет важное значение для теории строения

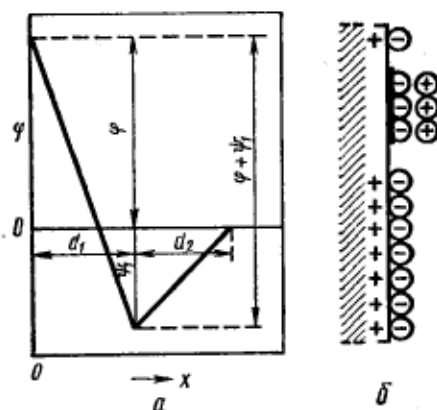


Рис. 82. Изменение потенциала с расстоянием от поверхности электрода (адсорбционный ψ_1 -потенциал) (а) и строение д. э. с. (б)

двойного электрического слоя и позволяет объяснить многие особенности кинетики электродных процессов, в частности, влияние состава раствора на перенапряжение.

С увеличением концентрации электролита в растворе двойной электрический слой на границе металл — раствор сжимается, ионы приближаются к поверхности электрода и большая их часть из диффузного д. э. с. переходит в плотный д. э. с. При этом диффузный ψ_1 -потенциал уменьшается, а скачок потенциала в плотном д. э. с. увеличивается.

В растворах с концентрацией электролита (ионной силой) 0,1—1,0 моль/л диффузный двойной слой и диффузный ψ_1 -потенциал практически равны нулю.

От диффузного ψ_1 -потенциала отличают адсорбционный ψ_1 -потенциал. Под адсорбционным ψ_1 -потенциалом понимают потенциал, который возникает в адсорбционном д. э. с. Как видно из рис. 81, адсорбционный д. э. с. находится от поверхности электрода на расстоянии, большем диаметра иона. Адсорбционный ψ_1 -потенциал может и в концентрированных растворах иметь большое значение, если в растворе присутствуют поверхностно-активные ионы или молекулы. На расстоянии порядка около двух ионных диаметров адсорбционный ψ_1 -потенциал падает до нуля. Знак адсорбционного ψ_1 -потенциала может и не совпадать с общим скачком потенциала электрода. Если, например, поверхность электрода заряжена положительно и на ней специфически адсорбированы анионы, то скачок потенциала в плотном двойном электрическом слое будет равен сумме общего скачка потенциала ϕ и адсорбционного ψ_1 -потенциала (рис. 82).

§ 102. Электрокапиллярные явления. Потенциал нулевого заряда

Избыток свободной энергии, которым обладает единица поверхности раздела фаз, по сравнению с каждой из граничащих фаз, называется поверхностным натяжением. Электрокапиллярные явления характеризуют зависимость, которая существует между поверхностным натяжением и потенциалом на границе металл — раствор. Графически эта зависимость выражается в виде так называемых электрокапиллярных кривых. Поверхностное натяжение на границе металл — раствор наиболее просто можно измерять на жидких металлах. Поэтому большинство опытных данных по электрокапиллярным явлениям в водных растворах получено на ртути.

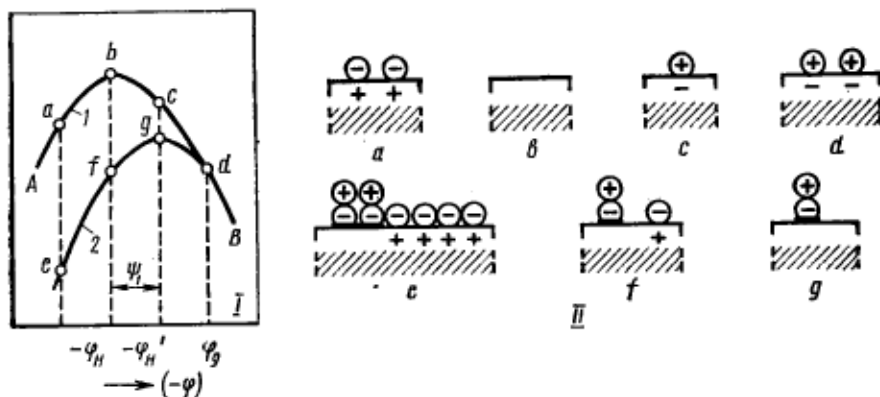


Рис. 83. Электрокапиллярные кривые на ртути (I) и строение д. э. с. (II):
1 — без добавления поверхностно-активных анионов; 2 — с добавлением поверхностно-активных анионов

Из основного термодинамического уравнения Гиббса для межфазного поверхностного слоя можно получить

$$e = \frac{d\sigma}{d(-\varphi)}, \quad (\text{VII, 209})$$

где e — плотность заряда в двойном электрическом слое, обусловленная обменом ионами между металлом и раствором, $\kappa/\text{см}^2$; σ — поверхностное натяжение на границе металл — раствор, $\text{дж}/\text{см}^2$; φ — потенциал электрода, в.

Выражение (VII, 209) называется уравнением Липпмана. Оно позволяет определять величину и знак заряда поверхности электрода при разных потенциалах с помощью электрокапиллярных измерений.

В любой точке на левой ветви Ab электрокапиллярной кривой касательная к кривой 1 на рис 83 образует острый угол с осью абсцисс. При этом, как следует из уравнения (VII, 209), заряд e поверхности металла положительный; обкладка двойного электрического слоя со стороны раствора состоит из анионов. В любой

точке на правой ветви Bb заряд q поверхности металла отрицательный, а двойной электрический слой со стороны раствора образуется катионами.

В точке b на кривой I имеется максимум и касательная к кривой горизонтальна ($d\sigma/d(-\varphi)=0$). В этой точке заряд поверхности q равен нулю. Следовательно, в точке b — потенциал нулевого заряда.

Присутствие на поверхности металла зарядов (положительных или отрицательных) уменьшает поверхностное натяжение, так как между ними возникают силы отталкивания. При отсутствии избыточных зарядов на поверхности металла поверхностное натяжение достигает максимальной величины. Ниже приводятся значения потенциала нулевого заряда относительно стандартного водородного электрода для ряда металлов в водных растворах при отсутствии поверхностно-активных веществ в растворе:

Металл	Pt	Cu	Hg	Pb	Bi	Tl	Cd
$\varphi_n, \text{ в}$	+0,20	+0,09	-0,19	-0,69	-0,38	-0,69	-0,89

Потенциал нулевого заряда сильно зависит от природы металла. Между потенциалом нулевого заряда φ_n в водных растворах и работой выхода электрона A_e для разных металлов (при отсутствии поверхностно-активных веществ в растворе) существует корреляционная зависимость:

$$\varphi_n = \frac{A_e}{F} - 4,7.$$

Форма электрокапиллярной кривой и потенциал нулевого заряда зависят от присутствия в растворе поверхностно-активных молекул, неорганических и органических анионов или катионов.

Электрокапиллярная кривая при отсутствии в растворе поверхностно-активных веществ, например, в растворе Na_2SO_4 представлена на рис. 83 (кривая 1). Ионы Na^+ и SO_4^{2-} не адсорбируются специфически на ртути. В присутствии специфически адсорбирующегося аниона, например, при добавлении KI к раствору Na_2SO_4 вид электрокапиллярной кривой изменяется (кривая 2). Строение двойных электрических слоев, соответствующих точкам на кривых рис. 83, 1, представлено на рис. 83, II. В точке g на кривой 2 (см. рис. 83) имеется максимум, который соответствует потенциалу нулевого заряда. Точка g сдвинута в сторону отрицательных потенциалов на величину $\varphi_n - \varphi'_n$ по сравнению с точкой b и расположена при том же потенциале, что и точка c на кривой 1. Поэтому в точке g на поверхности ртути имеется адсорбционный двойной электрический слой из специфически адсорбированных анионов I^- и притянутых к ним катионов K^+ , а поверхность ртути не заряжена. Разность потенциалов нулевого заряда для кривых 1 и 2 равна адсорбционному φ_1 -потенциалу: $\varphi_1 = \varphi_n - \varphi'_n$. Правее точки g на кривой 2 на поверхности ртути появляется отрицательный заряд и в точке d кривые 1 и 2 сливаются. Это объясняется тем, что при увеличении отрицательного заряда на ртути анионы I^- выталкиваются электроста-

тическими силами с ее поверхности, поверхностная концентрация их уменьшается и в точке d происходит их практически полная десорбция (потенциал десорбции φ_d). Влево от точки g поверхность ртути заряжена положительно. Увеличение положительного заряда поверхности ртути при изменении потенциала от точки g до f и e способствует адсорбции анионов I^- . Точкам f и b соответствует один и тот же потенциал. Это значит, что суммарные потенциал и заряд адсорбционного и обменного слоя в точке f равны нулю.

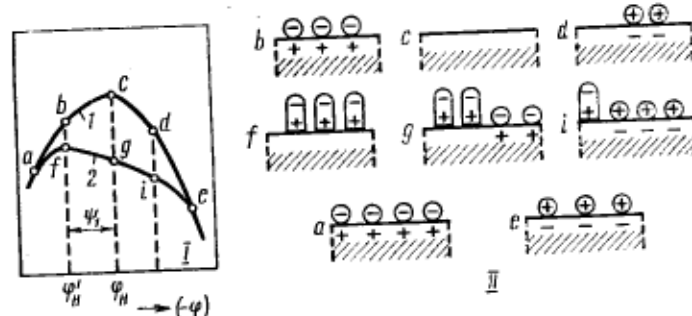


Рис. 84. Электрокапиллярные кривые на ртути в растворе Na_2SO_4 (I) и строение д. э. с. (II):

1 — без добавления поверхностно-активных молекул; 2 — с добавлением поверхностно-активных молекул

Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что адсорбция ионов I^- на поверхности ртути понижает ее поверхностное натяжение.

Примерами анионов, обладающих специфической адсорбцией на ртути, могут служить анионы: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CN^- и др. К числу анионов, не обладающих или обладающих слабой поверхностной активностью на ртути, относятся SO_4^{2-} и CO_3^{2-} .

Электрокапиллярная кривая при адсорбции на поверхности ртути поверхностно-активных молекул приведена на рис. 84 (кривая 2). При этом на электрокапиллярной кривой наблюдаются два потенциала десорбции: точки a и e . Десорбция органических молекул с поверхности ртути при достаточно большом ее положительном или отрицательном заряде объясняется тем, что диэлектрическая проницаемость воды (около 80) больше, чем диэлектрическая проницаемость многих органических веществ (10—30). Диэлектрик с большей диэлектрической проницаемостью вытягивается в электрическое поле конденсатора, причем тем сильнее, чем больше напряженность этого поля (чем больше заряд на обкладках конденсатора). Поэтому при увеличении положительного или отрицательного электрического заряда в двойном электрическом слое на поверхности ртути молекулы воды из раствора вытягиваются в это поле и вытесняют молекулы органического вещества, обладающего меньшей диэлектрической проницаемостью. Таким образом максимальная адсорбция органических молекул должна достигаться вблизи потенциала нулевого заряда, где заряд поверхности металла равен нулю.

Рассмотрим строение двойных электрических слоев в разных точках электрокапиллярной кривой при отсутствии и в присутствии в растворе поверхностно-активных молекул (рис. 84, I и II). Точка f соответствует потенциалу нулевого заряда в присутствии поверхностно-активных молекул в растворе. Она расположена при том же потенциале, что и точка b на кривой 1, в которой поверхность ртути заряжена положительно. Разность потенциалов $\varphi_n - \varphi'_n$ равна адсорбционному ψ_1 -потенциалу. Положительное значение адсорбционного ψ_1 -потенциала указывает на то, что молекулы органического вещества обращены к поверхности ртути положительным концом диполя. Другие органические вещества могут быть обращены к поверхности ртути отрицательным концом диполя, что приведет к сдвигу максимума электрокапиллярной кривой в сторону отрицательных потенциалов.

Адсорбция поверхностно-активных молекул понижает поверхностное натяжение на границе ртуть — раствор. Это явление описывается уравнением Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{1}{2,3RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lg a} \right)_{\varphi}, \quad (\text{VII, 210})$$

где Γ — поверхностная концентрация вещества*; a — активность поверхностно-активного вещества в растворе.

К числу поверхностно-активных органических веществ относятся алифатические спирты, амины, серосодержащие органические вещества и др.

§ 103. Емкость двойного электрического слоя

Емкость двойного электрического слоя является его важной характеристикой. Изучение зависимости емкости двойного электрического слоя от потенциала и состава раствора позволяет получить сведения о его строении.

Различают интегральную и дифференциальную емкости.

Интегральную емкость определяют по уравнению

$$C_i = \frac{\varepsilon}{\varphi - \varphi_n}, \quad (\text{VII, 211})$$

где ε — плотность заряда в двойном электрическом слое, $\kappa/\text{см}^2$; φ — потенциал электрода, в ; φ_n — потенциал нулевого заряда, в . Размерность емкости $\text{ф}/\text{см}^2$.

Дифференциальной емкостью называется отношение бесконечно малого изменения плотности заряда к бесконечно малому изменению потенциала, которое при этом происходит:

$$C_d = \frac{d\varepsilon}{d\varphi} = - \frac{d\varepsilon}{d(-\varphi)}. \quad (\text{VII, 212})$$

* Поверхностная концентрация вещества представляет собой избыток числа молей вещества в некотором объеме раствора вблизи поверхности (1 см^2) по сравнению с таким же объемом в глубине раствора.

Для изучения строения двойного электрического слоя более удобной величиной является дифференциальная емкость*.

Зависимость емкости от потенциала (кривая емкости) при отсутствии поверхностно-активных веществ в растворе (например, ртуть в 0,1 М растворе Na_2SO_4) приведена на рис. 85, в (кривая 1).

При потенциалах более положительных, чем потенциал нулевого заряда, емкость двойного электрического слоя больше (около 40 мкф), чем при более отрицательных потенциалах (около 20 мкф/см²) при отсутствии поверхностно-активных веществ в растворе. Это объясняется тем, что при $\varphi > \varphi_n$ в двойном электрическом слое со стороны раствора расположены анионы, а при $\varphi < \varphi_n$ — катионы. Анионы в двойном электрическом слое сильнее деформируются, чем катионы, так как в них имеются избыточные электроны и они слабее удерживаются ядром. Поэтому расстояние между зарядами двойного электрического слоя с обкладкой из анионов меньше, чем когда обкладка состоит из катионов. С уменьшением расстояния между обкладками конденсатора его емкость увеличивается.

Из электрокапиллярных измерений можно вычислить не только заряд поверхности металла [см. уравнение (VII, 209)], но и емкость д. э. с. Подставляя уравнение (VII, 209) в (VII, 212), получим (см. рис. 85, б, в)

$$C_d = - \frac{d^2\sigma}{d(-\varphi)^2}. \quad (\text{VII, 213})$$

Наоборот, из измерений емкости можно рассчитать заряд поверхности металла и электрокапиллярную кривую.

Интегрируя уравнение (VII, 213) и считая приближенно емкость постоянной, находим (см. рис. 85, б)

$$\epsilon = C_d (\varphi - \varphi_n). \quad (\text{VII, 214})$$

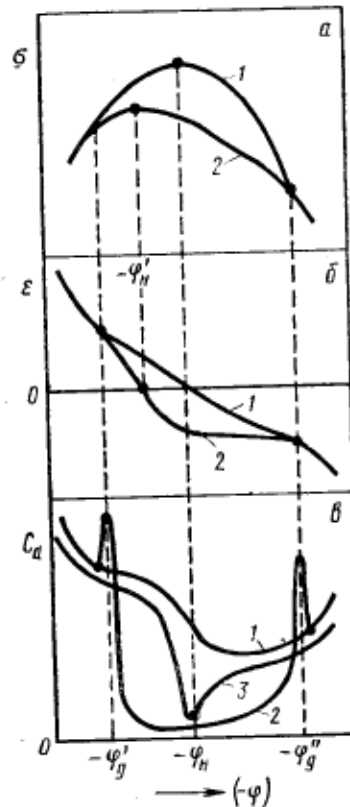


Рис. 85. Зависимость поверхностного натяжения (а), заряда двойного электрического слоя (б) и емкости двойного электрического слоя (в) от потенциала

* Для краткости будем далее употреблять термины «емкость» и «заряд» вместо «дифференциальная емкость 1 см² поверхности металла» и «плотность заряда», считая, что поверхность электрода равна 1 см².

Интегрирование уравнения (VII, 214) дает (см. рис. 85, а)

$$\sigma_n - \sigma = \frac{1}{2} C_d (\varphi - \varphi_n)^2, \quad (\text{VII, 215})$$

где σ_n — поверхностное натяжение в максимуме электрокапиллярной кривой.

Поверхностно-активные вещества сильно влияют на емкость двойного электрического слоя. В присутствии в растворе поверхностно-активных молекул емкость заметно снижается и составляет 2—4 мкф/см² вместо 20—40 мкф/см² при их отсутствии (кривая 2 на рис. 85, в).

Концентрацию поверхностно-активных веществ в растворе можно определить по измерению емкости.

В разбавленных растворах электролитов (0,001 М и меньше) на кривой емкости появляется минимум вблизи потенциала нулевого заряда (см. рис. 85, в, кривая 3). Появление этого минимума объясняется тем, что заряд поверхности близок к нулю, ионы слабо притягиваются к поверхности и поэтому двойной электрический слой становится практически только диффузным. С увеличением расстояния между зарядами емкость двойного слоя уменьшается.

ГЛАВА VIII ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

А. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика представляет собой учение о скоростях химических реакций, о факторах, определяющих эти скорости, а также о механизме химических реакций.

Формальной кинетикой называется раздел химической кинетики, в котором рассматривается количественное описание хода химической реакции во времени при постоянной температуре в зависимости от концентрации реагирующих веществ. Знание кинетических характеристик химических процессов имеет большое практическое и теоретическое значение, так как позволяет рассчитывать реакторы и различную химическую аппаратуру и находить наиболее общие методы выяснения механизма реакции, открывая пути для сознательного управления и совершенствования существующих и создания новых технологических процессов.

В настоящее время бурно развиваются исследования по изучению кинетики элементарных процессов, детально изучается поведение участвующих в реакциях атомов, радикалов и комплексов, а также отдельные элементарные акты сложных химических процессов.

§ 104. Основные понятия химической кинетики

Простые вещества и химические соединения, вступающие в реакцию друг с другом, называются исходными веществами. Конечные вещества, возникшие в результате реакции и не претерпевающие в ее ходе дальнейших химических превращений, называются продуктами реакции. Вещества, появляющиеся в одних и исчезающие в других стадиях химического процесса, называются промежуточными веществами, а реакции образования и расходования этих веществ — промежуточными реакциями.

Гомогенной химической реакцией называется процесс, протекающий в одной фазе. Гетерогенной реакцией называется процесс, протекающий на поверхности раздела фаз. Любая реакция в растворе или реакция горения природного газа на воздухе будет гомогенной реакцией, реакция окисления SO_2 в SO_3 на твердом катализаторе — гетерогенной реакцией.

Если одна стадия сложной реакции — гомогенная, а другая — гетерогенная, то эта реакция называется гомогенно-гетерогенной. Примером такой реакции может служить получение KCl , которое состоит во взаимодействии газообразных водорода и хлора с образованием HCl , который далее реагирует с кристаллами KOH .

Различают гомофазные и гетерофазные процессы. Процессы, в которых исходные, промежуточные и конечные вещества образуют одну фазу, называют гомофазными. Гетерофазными называют процессы, где компоненты образуют две или три фазы.

Понятия гомогенности и гетерогенности нужно отличать от понятий гомофазности и гетерофазности. Так, например, реакция нейтрализации водного раствора щелочи раствором кислоты является гомогенным гомофазным процессом. Реакция взаимодействия газообразных HCl и NH_3 с образованием кристалликов (дыма) NH_4Cl относится к гомогенно-гетерофазным процессам. Процесс образования гипса по реакции



где участники реакции образуют три фазы и реакция идет на поверхности раздела $(CaSO_4)_2 \cdot H_2O$ и воды, принадлежит к гетерогенным гетерофазным процессам.

Скорость химической реакции служит важнейшей количественной характеристикой химического взаимодействия. Различные реакции идут с разными скоростями. Процессы разложения взрывчатых веществ протекают практически мгновенно, другие реакции продолжаются минутами, часами и сутками, а превращения в земной коре тянутся тысячи и миллионы лет. Скорость реакции также может значительно меняться в зависимости от условий ее протекания. Как правило, скорость реакции со временем уменьшается. Известны автокаталитические и цепные реакции, скорости которых с течением времени увеличиваются. Но можно создать и такие условия, при которых скорость реакции будет оставаться постоянной.

В общем случае скорость химической реакции зависит от времени. Решающее влияние на нее оказывают концентрации реагирующих веществ, температура и катализаторы. Скорость реакции характеризуется количеством вещества, вступающего в реакцию в единицу времени. Такое определение не является точным, поскольку в реакции участвует несколько химических соединений: исходные, промежуточные вещества и продукты реакции. Поэтому в химической кинетике принято говорить не о скорости химической реакции вообще, а о скорости по некоторому компоненту.

На практике обычно приходится встречаться с реакциями, протекающими в статических условиях и в потоке. Реакции в статических условиях протекают при постоянном объеме. Рассмотрим гомофазную реакцию



Скоростью реакции ω_A по веществу A в момент времени t в статических условиях называется изменение количества веществ

ва А в единицу времени в единице объема или изменение концентрации вещества в единицу времени:

$$\omega_A = - \frac{dc_A}{dt}. \quad (\text{VIII}, 1)$$

Скорость реакции всегда положительная величина, а производная dc/dt — отрицательная, так как концентрация исходного вещества с течением времени уменьшается (рис. 86). Поэтому в правой части уравнения (VIII, 1) указан знак минус.

Скорость реакции ω_B по веществу В равна

$$\omega_B = - \frac{dc_B}{dt}.$$

Между скоростями ω_A и ω_B существует соотношение

$$\frac{1}{a} \omega_A = \frac{1}{b} \omega_B, \quad (\text{VIII}, 2)$$

где a и b — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Скорость реакции может быть выражена также по изменению концентрации продукта реакции. Например, скорость реакции ω по веществу G в уравнении реакции (а) можно определить по уравнению

$$\omega_G = \frac{dc_G}{dt}.$$

Производная dc_G/dt положительна, так как с течением времени концентрация c_G продукта реакции G увеличивается (см. рис. 86).

Скорость реакции зависит от ряда факторов. При заданных внешних условиях, к которым относятся температура, давление и среда, в которой совершается процесс (растворитель, катализаторы и т. п.), скорость является функцией концентрации реагирующих веществ. Скорость реакции ω равна разности скоростей прямой ω_1 и обратной ω_2 реакций:

$$\omega = \omega_1 - \omega_2. \quad (\text{VIII}, 3)$$

Такие реакции называются двусторонними или обратимыми. Если скоростью обратной реакции можно пренебречь, то такие реакции называются односторонними или необратимыми.

Скорость односторонней реакции, протекающей в статических условиях, обычно пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в соответствующих степенях. Напри-

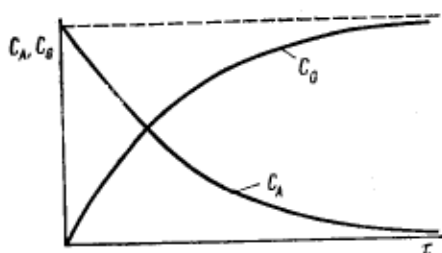


Рис. 86. Зависимость концентрации c_A исходного вещества и концентрации c_G продукта реакции в одностадийном процессе $A \rightarrow G$ от времени

мер, скорость реакции между веществами А и В можно записать в виде уравнения

$$\omega = k c_A^{n_1} c_B^{n_2}, \quad (\text{VIII, 4})$$

где k — константа скорости реакции; n_1 — порядок реакции по веществу А; n_2 — порядок реакции по веществу В; n_1 и n_2 могут быть дробными, но часто они бывают целыми числами. Сумма величин $n_1 + n_2$ называется порядком реакции.

Если $c_A = c_B = 1$, то

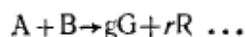
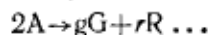
$$\omega = k. \quad (\text{VIII, 5})$$

Таким образом, константа скорости химической реакции равна скорости реакции, если концентрации реагирующих веществ равны единице; ее называют иногда удельной скоростью реакции.

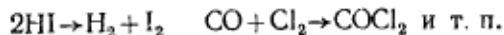
Химическая реакция, протекающая в одну стадию, называется элементарной или простой реакцией. В элементарной реакции показатели степени в уравнении (VIII, 4) равны стехиометрическим коэффициентам.

Правило, выраженное уравнением (VIII, 4), называется основным постулатом химической кинетики. Для элементарных реакций оно было установлено Гульдбергом и Вааге и называется законом действия масс в химической кинетике.

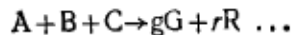
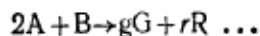
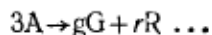
В отношении кинетики химические реакции разделяются или по признаку молекулярности, или по признаку порядка реакции. Молекулярность реакций определяется числом молекул, одновременным взаимодействием которых осуществляется акт химического превращения. По этому признаку реакции разделяются на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные; реакции более высокой молекулярности на практике не встречаются. Это объясняется тем, что вероятность одновременного столкновения в акте химического превращения четырех и более молекул очень мала. Мономолекулярные реакции представляют собой процессы, в которых элементарным актом является распад одной частицы. К ним относятся: реакция термического распада молекулы иода на атомы, реакция распада молекулы четырехоксида азота N_2O_4 на две молекулы NO_2 и др. К бимолекулярным реакциям относятся такие реакции, в которых элементарный акт осуществляется при столкновении двух одинаковых или разных молекул:



Например,

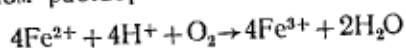


Тримолекулярные реакции могут быть трех видов:

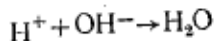
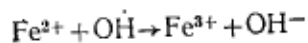
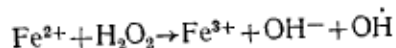
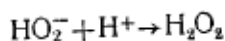
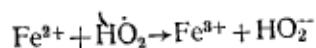
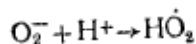
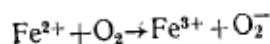


Экспериментальное изучение кинетики химической реакции только в исключительных случаях позволяет отнести ее к одному из перечисленных процессов. Это удается сделать для наиболее простых (элементарных) реакций, протекающих в одну стадию, когда уравнение процесса, на основе которого составляется кинетическое уравнение, совпадает со стехиометрическим уравнением реакции в целом, например, для реакции синтеза и разложения иодистого водорода, реакции разложения двуокиси азота и др.

Огромное большинство химических реакций является совокупностью последовательных или же параллельно протекающих элементарных реакций, каждая из которых может принадлежать к любой кинетической группе. Это осложняет изучение кинетики процесса в целом. Например, реакцию окисления ионов Fe^{2+} молекулярным кислородом в кислом растворе записывают обычно в виде



Но этот процесс таким образом осуществляться не может, поскольку соударение одновременно девяти исходных частиц является событием маловероятным и, кроме того, восемь исходных частиц заряжены положительно и должны отталкиваться друг от друга. По современным представлениям процесс окисления железа (II) идет через семь стадий, в которых участвуют ионы, молекулы и свободные радикалы:



где $\text{HO}_2^\cdot$, $\text{OH}^\cdot$, HO_2^- и O_2^- — радикалы.

Приведенный сложный путь реакции — более вероятен и, следовательно, более осуществим, так как в каждой стадии сталкиваются только две частицы и ни в одной из них не происходит соударения одинаково заряженных частиц.

Многие реакции протекают с участием радикалов. Радикалами называются частицы, имеющие неспаренные p -электроны. Такими частицами могут быть свободные атомы некоторых элементов (H, N, O, Cl, Na и др.), а также многоатомные частицы, в состав которых входит атом с неспаренным p -электроном. Продолжительность существования свободных радикалов обычно исчисляется долями секунды.

В связи с тем, что большинство химических процессов многостадийно, даже случайное совпадение наблюдаемого кинетического закона с законом мономолекулярной, бимолекулярной или тримолекулярной реакций еще не может служить доказательством подлинности того или иного механизма реакции. Поэтому для характеристики кинетики экспериментально изучаемых химических реакций введено понятие о порядке реакции.

В отличие от молекулярности реакции, порядок реакции определяется по уравнению, выражающему зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Не осложненные какими-либо побочными процессами элементарные мономолекулярные реакции являются реакциями первого порядка, бимолекулярные — второго порядка и тримолекулярные — третьего порядка. Различные осложнения в ходе химических реакций вызывают отклонения от такого совпадения. Так, например, при протекании элементарной односторонней бимолекулярной реакции между веществами А и В в статических условиях молекулярность совпадает с порядком реакции ($n=2$). Но если, например, вещество В находится в избытке по сравнению с веществом А и его концентрацию в ходе реакции можно считать практически постоянной, то процесс протекает по кинетическому уравнению реакции первого порядка.

Для сложных реакций совпадение между молекулярностью и порядком реакции является скорее исключением, чем правилом.

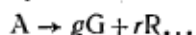
Совокупность всех стадий, из которых складывается процесс превращения исходных веществ в конечные продукты, называется механизмом химической реакции. В многостадийных реакциях общая скорость процесса определяется или лимитируется стадией с самой малой константой скорости. Такая стадия называется лимитирующей. В установившейся многостадийной реакции все стадии протекают с одинаковой скоростью, определяемой лимитирующим процессом. Выявление лимитирующей стадии в сложной многостадийной реакции — одна из важных задач химической кинетики.

§ 105. Кинетика односторонних реакций простых типов, протекающих в статических условиях

Реакциями простых типов называются реакции, скорость которых выражается степенной функцией с целыми показателями степени у концентрации исходных веществ.

Рассмотрим формальную кинетику односторонних реакций простых типов, протекающих в статических условиях.

Для реакции первого порядка



скорость ω согласно (VIII, 4) выражается уравнением

$$\omega = - \frac{dc}{dt} = kc; \quad (VIII, 6)$$

для реакции второго порядка $2A \rightarrow gG + rR$

$$\omega = -\frac{dc}{dt} = kc^2; \quad (\text{VIII, 7})$$

для реакции второго порядка $A + B \rightarrow gG + rR$

$$\omega = -\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt} = kc_1c_2; \quad (\text{VIII, 8})$$

для реакции третьего порядка $3A \rightarrow gG + rR$

$$\omega = -\frac{dc}{dt} = kc^3. \quad (\text{VIII, 9})$$

Определим константу скорости, время, за которое прореагирует определенное количество вещества, и другие кинетические величины для реакции первого, второго и третьего порядка.

Разделив переменные в уравнении (VIII, 6), получим

$$kdt = -\frac{dc}{c}. \quad (\text{VIII, 10})$$

Интегрируя левую часть уравнения (VIII, 10) в пределах от 0 до t и правую в пределах от c_0 до c , получим:

$$kt = \ln \frac{c_0}{c}; \quad (\text{VIII, 11})$$

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{c_0}{c}; \quad (\text{VIII, 12})$$

$$c = c_0 e^{-kt}, \quad (\text{VIII, 13})$$

где c_0 — начальная концентрация вещества, отвечающая моменту времени, равному нулю; c — концентрация вещества к моменту времени t .

Константа скорости реакции первого порядка имеет размерности сек^{-1} , мин^{-1} , ч^{-1} . Величина, обратная константе скорости реакции первого порядка, имеет размерность времени и называется средней продолжительностью жизни отдельной частицы. Для характеристики скорости реакции первого порядка наряду с константой скорости часто пользуются так называемым временем полупревращения или полураспада $t_{1/2}$, равным промежутку времени, в течение которого реагирует половина взятого количества вещества.

Из уравнения (VIII, 12) при $c = 0,5c_0$ получаем для времени полураспада $t_{1/2}$ реакции первого порядка выражение

$$t_{1/2} = \frac{0,6932}{k}. \quad (\text{VIII, 14})$$

Время полураспада не зависит от количества или концентрации исходного вещества и обратно пропорционально константе скорости реакции.

Доля распавшегося вещества согласно (VIII, 11) определяется по уравнению

$$-\ln(1-\alpha)=kt, \quad (\text{VIII, 15})$$

где $(1-\alpha)=c/c_0$ — доля вещества, которая к моменту времени t еще не успела прореагировать; $\alpha=(c_0-c)/c_0$ — доля распавшегося вещества к моменту времени t . Для реакции первого порядка доля оставшегося или распавшегося вещества к моменту времени t не зависит от начального количества вещества.

При кинетическом изучении реакции первого порядка вместо концентраций можно использовать любые другие величины, которые меняются пропорционально концентрации. Например, концентрации можно выразить через количество исходного вещества в системе:

$$k=\frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}, \quad (\text{VIII, 16})$$

где $a=c_0v$ — начальное количество вещества; $a-x=cv$ — количество вещества, которое осталось во всем объеме v системы к моменту времени t ; x — количество прореагировавшего вещества.

Для реакции второго порядка после интегрирования уравнения (VIII, 7) получаем

$$k=\frac{1}{t} \cdot \frac{c_0-c}{c_0c}. \quad (\text{VIII, 17})$$

Размерность константы скорости второго порядка обычно выражают л/моль·сек.

Подставляя в (VIII, 17) $c=c_0-c=0,5c_0$, получим

$$t_{1/2}=\frac{1}{kc_0}. \quad (\text{VIII, 18})$$

В реакциях второго порядка время полупревращения $t_{1/2}$ обратно пропорционально концентрации исходного вещества.

Выражение (VIII, 8) для скорости реакции второго порядка при разной концентрации исходных веществ можно представить в виде

$$\frac{dx}{dt}=k(c_{01}-x)(c_{02}-x), \quad (\text{VIII, 19})$$

где c_{01} и c_{02} — начальные концентрации веществ А и В; x — уменьшение концентрации веществ А и В к моменту времени t .

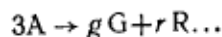
Преобразуем уравнение (VIII, 19):

$$kdt=\frac{1}{c_{01}-c_{02}} \left(\frac{dx}{c_{02}-x} - \frac{dx}{c_{01}-x} \right). \quad (\text{VIII, 20})$$

В результате интегрирования уравнения (VIII, 20) в пределах от 0 до t и от 0 до x получим

$$k=\frac{2,3}{t(c_{01}-c_{02})} \lg \frac{c_{02}(c_{01}-x)}{c_{01}(c_{02}-x)}. \quad (\text{VIII, 21})$$

Для реакции



третьего порядка в результате интегрирования уравнения (VIII, 9) в пределах от 0 до t и от c_0 до c (после разделения переменных) получим

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0 c^2}. \quad (\text{VIII, 22})$$

Размерность константы скорости реакции третьего порядка $\text{л}^2/\text{моль}^3 \cdot \text{сек}$. Подставляя в формулу (VIII, 22) $c = c_0 - c = 0,5c_0$, получим выражение для времени полураспада:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}. \quad (\text{VIII, 23})$$

§ 106. Способы определения порядка реакции

Для выяснения механизма химической реакции важно знать ее порядок, который может быть определен несколькими способами.

1. Метод подстановки. По этому способу экспериментальные данные для концентрации реагирующих веществ в разные моменты времени протекания реакции подставляют в кинетические уравнения реакций первого, второго и третьего порядков и определяют, которое из них приводит к практически постоянному значению константы скорости реакции.

2. Метод определения времени полураспада. Этот метод, предложенный А. В. Раковским, основан на определении времени, в течение которого концентрации или количества исходных веществ в ходе реакции уменьшаются в два раза. При этом концентрации всех исходных веществ должны быть одинаковыми. Зависимость времени полупревращения от начальной концентрации исходного вещества для реакции любого порядка можно представить

$$t_{1/2} = \frac{\text{const}}{c_0^{n-1}} \quad \text{или} \quad \lg t_{1/2} = \lg \text{const} + (n-1) \lg c_0, \quad (\text{VIII, 24})$$

где c_0 — начальная концентрация; n — порядок реакции. Если провести одну и ту же реакцию при двух различных начальных концентрациях c_{01} и c_{02} , то можно составить два уравнения:

$$\lg t'_{1/2} = \lg \text{const} + (n-1) \lg c_{01}; \quad (\text{VIII, 25})$$

$$\lg t''_{1/2} = \lg \text{const} + (n-1) \lg c_{02}. \quad (\text{VIII, 26})$$

Вычитая (VIII, 25) из (VIII, 26), получим

$$n = \frac{\lg t'_{1/2} - \lg t''_{1/2}}{\lg c_{02} - \lg c_{01}} + 1. \quad (\text{VIII, 27})$$

3. **Графический метод.** Перепишем уравнения (VIII, 12), (VIII, 17), (VIII, 21) и (VIII, 22) в следующем виде:

$$\lg c_0 - \lg c = \frac{kt}{2,303}; \quad (\text{VIII, 28})$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt; \quad (\text{VIII, 29})$$

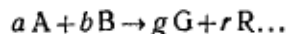
$$\lg \frac{c_1}{c_2} - \lg \frac{c_{01}}{c_{02}} = \frac{c_{01} - c_{02}}{2,303} kt; \quad (\text{VIII, 30})$$

$$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt. \quad (\text{VIII, 31})$$

По опытным данным c и t строят графики в координатах $\lg c - t$; $\frac{1}{c} - t$; $\lg \frac{c_1}{c_2} - t$; $\frac{1}{c^2} - t$. Каждое кинетическое уравнение дает прямую линию только в соответствующих координатах. Если, например, опытные точки расположились на прямой линии на графике в координатах $\lg c - t$, а на других графиках получились кривые, то это указывает на то, что рассматриваемая реакция протекает по кинетическому уравнению первого порядка. По угловому коэффициенту этой прямой можно определить константу скорости реакции.

4. **Метод изоляции, или метод избытка реагента.** По этому методу, предложенному Оствальдом, проводят серию опытов, в каждом из которых изучается влияние концентрации только одного из исходных веществ на скорость реакции. Для этого все остальные исходные вещества берут в таком избытке, по сравнению с исследуемым, чтобы их концентрации в ходе реакции можно было считать практически постоянными. Составляют кинетические уравнения и определяют порядок реакции по каждому из исследуемых исходных веществ при помощи первого, второго или третьего способов. Сумма порядков реакций по всем исходным веществам представляет собой порядок реакции в целом.

Рассмотрим одностороннюю реакцию



кинетическое уравнение которой имеет вид

$$-\frac{dc_A}{a dt} = -\frac{dc_B}{b dt} = kc_A^n c_B^m. \quad (\text{VIII, 32})$$

В первом опыте берется избыток вещества В, в связи с чем уравнение (VIII, 32) преобразуется:

$$-\frac{dc_A}{dt} = ak_1 c_A^n, \quad (\text{VIII, 33})$$

где $k_1 = kc_B^m$.

Во втором опыте берется избыток вещества А. Тогда уравнение (VIII, 32) можно написать следующим образом:

$$-\frac{dc_B}{dt} = bk_2c_B^{n_2}, \quad (\text{VIII, 34})$$

где $k_2 = akc_A^{n_1}$.

Суммарный порядок реакции составит

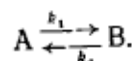
$$n = n_1 + n_2. \quad (\text{VIII, 35})$$

§ 107. Кинетика двусторонних и параллельных реакций

Двусторонние и параллельные реакции относятся к сложным процессам, которые характеризуются одновременным протеканием в системе нескольких реакций, взаимно связанных друг с другом.

К двусторонним реакциям первого порядка относятся реакции изомерного превращения алифатических терпенов и их производных, например, взаимное превращение правовращающего ментона в левовращающий *d*-ментон $\rightleftharpoons l$ -ментон, взаимное превращение тиоционата аммония в тиомочевину $\text{NH}_4\text{NCS} \rightleftharpoons (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ и др.

Рассмотрим двустороннюю реакцию первого порядка, протекающую по схеме



Общая скорость реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакций*:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x), \quad (\text{VIII, 36})$$

где a — начальное количество вещества А; b — начальное количество вещества В; x — убыль вещества А или прибыль вещества В к моменту времени t ; k_1 — константа скорости прямой реакции; k_2 — константа скорости обратной реакции. В момент равновесия скорость двусторонней реакции равна нулю. Отсюда из (VIII, 36)

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_p}{a - x_p} = K, \quad (\text{VIII, 37})$$

где K — константа равновесия; x_p — убыль вещества А или прибыль вещества В в состоянии равновесия. Константа равновесия равна соотношению констант скоростей прямой и обратной реакций.

Преобразуя (VIII, 36) получим

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(L - x), \quad (\text{VIII, 38})$$

* Если a , b и x отнесены к единице объема системы, то

$$\omega = k_1'c_A - k_2'c_B,$$

где $c_A = (a - x)/v$; $c_B = (b + x)/v$; $k_2' = k_2v$; $k_1' = k_1v$.

где

$$L = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}. \quad (\text{VIII, 39})$$

Интегрирование уравнения (VIII, 38) дает

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{L}{L-x}. \quad (\text{VIII, 40})$$

Из уравнений (VIII, 37) и (VIII, 40) можно найти значения k_1 и k_2 . Разделив числитель и знаменатель в (VIII, 39) на k_2 и учитывая соотношение (VIII, 37), получим выражение для расчета постоянной L :

$$L = \frac{Ka - b}{K+1}. \quad (\text{VIII, 41})$$

Для двусторонних реакций второго порядка получаются более сложные кинетические уравнения. Двустороннюю реакцию практически можно рассматривать как одностороннюю, если можно пренебречь скоростью обратной реакции с некоторой погрешностью. При этом можно записать неравенство

$$gk_1(a-x) \geq k_2(b+x), \quad (\text{VIII, 42})$$

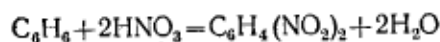
где g — погрешность определения скорости реакции (в долях).

Учитывая соотношение (VIII, 37), имеем

$$\frac{b+x}{a-x} \leq gK. \quad (\text{VIII, 43})$$

Выполнению условия (VIII, 43) благоприятствуют большие значения g , K , a и малые значения b , x . Если при $t=0$ продукт реакции В отсутствует ($b=0$), то в начальный период реакция всегда односторонняя.

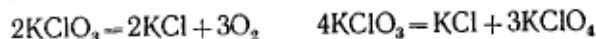
К параллельным реакциям относятся химические превращения, когда взятое для реакции вещество претерпевает одновременное изменение в двух и более направлениях. Например, при нитровании бензола



одновременно получается *o*-, *m*- и *p*-динитробензол. Разложение гидроксилamina может одновременно протекать по двум направлениям:



При умеренной температуре хлорат калия участвует одновременно в двух реакциях:



Пусть, например, вещество А одновременно претерпевает превращение в вещества В и D:



Обозначим через c_0 начальную концентрацию вещества А, а через x — изменение концентрации этого вещества к моменту времени t . Общую скорость превращения вещества А можно выразить уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k(c_0 - x). \quad (\text{VIII, 44})$$

Интегрирование (VIII, 44) от 0 до t и от c_0 до c дает

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}, \quad (\text{VIII, 45})$$

где k — константа скорости превращения вещества А по обоим направлениям.

Обозначив через y концентрацию вещества В и через z — концентрацию вещества D в момент времени t , получим

$$x = y + z, \quad (\text{VIII, 46})$$

или

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}. \quad (\text{VIII, 47})$$

Скорость превращения вещества А в вещество В выражается уравнением

$$\frac{dy}{dt} = k_1(c_0 - x), \quad (\text{VIII, 48})$$

а скорость превращения А в D — уравнением

$$\frac{dz}{dt} = k_2(c_0 - x), \quad (\text{VIII, 49})$$

где k_1 и k_2 — константы скорости превращения вещества А по первому и второму направлениям. Подставляя уравнения (VIII, 44), (VIII, 48) и (VIII, 49) в (VIII, 47), получим

$$k = k_1 + k_2. \quad (\text{VIII, 50})$$

Из (VIII, 45) и (VIII, 50) находим

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}. \quad (\text{VIII, 51})$$

Разделим (VIII, 48) на (VIII, 49):

$$\frac{dy/dt}{dz/dt} = \frac{k_1}{k_2} = H, \quad (\text{VIII, 52})$$

где H — коэффициент, который не зависит от времени. Из уравнений (VIII, 51) и (VIII, 52) находим константы скорости k_1 и k_2 двух параллельных реакций. Аналогичным путем можно получить кинетические уравнения для расчета констант скоростей параллельных реакций, если исходное вещество реагирует по трем направлениям.

Если параллельные реакции значительно различаются по скорости, то реакцию, обладающую большей скоростью, называют основной или главной, а остальные — побочными.

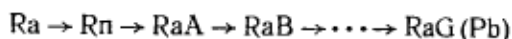
Последовательными реакциями называются химические процессы с промежуточными стадиями. В этих реакциях образовавшийся в одной из предыдущих стадий промежуточный продукт расходуется в следующей стадии с образованием или последующих промежуточных продуктов, или конечных веществ. Почти все встречающиеся на практике химические процессы представляют собой многостадийные последовательные реакции.

В подавляющем большинстве случаев механизм многостадийной реакции неизвестен. Поэтому составляют вероятную схему протекания реакции по стадиям. По этой схеме получают общее кинетическое уравнение суммарной реакции.

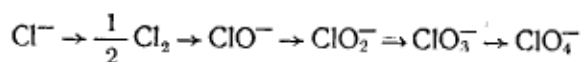
Если расчетное кинетическое уравнение согласуется с опытными данными, то предположенный механизм реакции является вероятным, но не достоверным, так как не исключена возможность, что существует другая схема протекания реакции, которая приведет к такому же кинетическому уравнению.

Расчет кинетики последовательных реакций в общем виде довольно сложен, так как если процесс состоит из двух или нескольких последовательных реакций, то кинетика его описывается системой дифференциальных уравнений. В реакции наиболее простого вида $A \rightarrow G$ приходится иметь дело с двумя кинетическими кривыми и двумя дифференциальными уравнениями. Кривая c_A на рис. 86 показывает уменьшение концентрации исходного вещества A со временем и кривая c_G — рост концентрации конечного продукта G . Для последовательной реакции, имеющей одну промежуточную стадию, число кинетических кривых равно трем, для двух промежуточных стадий — четырем и т. п. По мере увеличения числа стадий возрастает число и соответствующих им дифференциальных уравнений кинетических кривых.

В качестве примера последовательных реакций можно привести распад радия по схеме

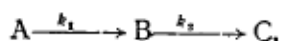


окисление на аноде ионов хлора до ионов перхлората в водной среде



омыление диэтилоксалата едким натром, протекающее в две стадии, и др.

Простейшую последовательную реакцию можно представить схемой



в которой последовательно осуществляются две односторонние мономолекулярные реакции. Вещество B является промежуточным продуктом в процессе получения вещества C .

Рассмотрим случай, когда константы скорости k_1 и k_2 двух последовательных стадий различаются не более чем на один порядок и, следовательно, обе стадии являются лимитирующими. Пусть в начальный момент времени $t=0$ имеется a молей вещества А, а вещества В и С отсутствуют. Если к моменту времени t прореагировало x молей вещества А, то осталось его $m_A = (a - x)$ молей. Обозначим через y количество В, превратившееся к этому времени в С. Следовательно, вещества В имеется $m_B = (x - y)$ молей, а вещества С $m_C = y$ молей.

Скорость превращения вещества А можно выразить уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x). \quad (\text{VIII, 53})$$

Интегрирование уравнения (VIII, 53) от 0 до t и от 0 до x приводит к выражению

$$k_1 t = \ln \frac{a}{a - x}. \quad (\text{VIII, 54})$$

Отсюда

$$m_A = a - x = a e^{-k_1 t} \quad (\text{VIII, 55})$$

и

$$x = a(1 - e^{-k_1 t}). \quad (\text{VIII, 56})$$

Скорость превращения вещества В в С описывается уравнением

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x - y). \quad (\text{VIII, 57})$$

Подставляя значение x из (VIII, 56) в (VIII, 57), получим

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = k_2 a(1 - e^{-k_1 t}). \quad (\text{VIII, 58})$$

Интегрирование уравнения (VIII, 58) в пределах от 0 до t и от 0 до y дает

$$m_C = y = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right). \quad (\text{VIII, 59})$$

Вычитая уравнение (VIII, 59) из (VIII, 55), получим

$$m_B = x - y = \frac{a k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (\text{VIII, 60})$$

Зависимость m_A , m_B , m_C и x от времени представлена на рис. 87. Количество промежуточного вещества m_B меняется со временем по кривой с максимумом. Из условия

$$\frac{d(x - y)}{dt} = 0$$

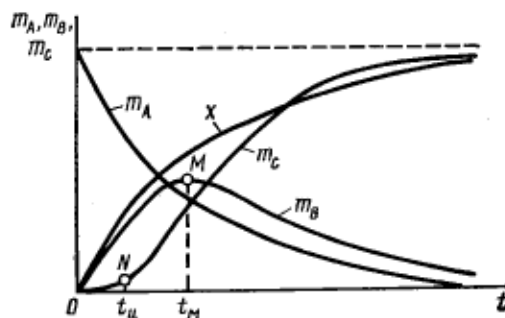


Рис. 87. Зависимость количества веществ А, В и С в двухстадийной мономолекулярной реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$ от времени. Обе стадии являются лимитирующими

находим

$$t_M = \frac{\ln r}{(r-1)k_1}, \quad (\text{VIII, 61})$$

где

$$r = k_2/k_1; \quad (\text{VIII, 62})$$

t_M — время, соответствующее наибольшему содержанию вещества В. Подстановка t_M в уравнение (VIII, 60) дает

$$(m_B)_M = (x-y)_M = \frac{a}{1-r} \left(\frac{r}{r^M - r} - \frac{1}{r^M - r} \right). \quad (\text{VIII, 63})$$

Из равенства (VIII, 63) видно, что наибольшее накопление вещества В не зависит от констант скоростей обеих последовательных реакций, а зависит только от их соотношения. Чем меньше значение r , тем быстрее идет первая реакция по сравнению со второй, тем выше лежит максимум кривой m_B и тем ближе он к начальному моменту времени.

Скорость накопления продукта реакции С в начале процесса очень мала (рис. 87, кривая m_C). Этот начальный период реакции сменяется периодом быстрого развития химического превращения и называется периодом индукции. Зададимся некоторой минимальной долей $g_n = y/a$ конечного продукта С по сравнению с начальным содержанием a вещества А, когда можно считать, что вещество С еще практически отсутствует в реакционной смеси. В соответствии с уравнением (VIII, 59) период индукции t_n рассчитывается:

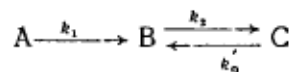
$$g_n = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t_n} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t_n}. \quad (\text{VIII, 64})$$

Период индукции наблюдается не только в реакциях с несколькими лимитирующими стадиями, но также и в цепных и автокаталитических реакциях. Разделив уравнение (VIII, 60) на (VIII, 55), получим

$$\frac{x-y}{a-x} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (1 - e^{-(k_2 - k_1)t}). \quad (\text{VIII, 65})$$

Предел отношения $(y-x)/(a-x)$ при большом времени t ($t \rightarrow \infty$) равен $k_1/(k_2 - k_1)$. Такое состояние называется переходным равновесием.

Если $k_1 \ll k_2$, то лимитирующей является первая стадия реакции, а во второй стадии реакции успевает установиться состояние, практически не отличающееся от равновесного:



Пусть к моменту времени t протекания реакции прореагировало x молей вещества А. Тогда

$$m_A = a - x. \quad (\text{VIII, 66})$$

Уравнение для скорости первой лимитирующей стадии имеет вид

$$-\frac{dm_A}{dt} = k_1 m_A; \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x). \quad (\text{VIII}, 67)$$

Разделив переменные и проинтегрировав уравнение (VIII, 67) в пределах от 0 до t и от 0 до x , получим:

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t; \quad (\text{VIII}, 68)$$

$$m_A = a - x = a e^{-k_1 t} \quad (\text{VIII}, 69)$$

и

$$x = a (1 - e^{-k_1 t}). \quad (\text{VIII}, 70)$$

Константу равновесия второй стадии K_2 реакции можно представить уравнением

$$K_2 = \frac{k_2}{k_2'} = \frac{m_C}{m_B} = \frac{y}{x-y}. \quad (\text{VIII}, 71)$$

Из (VIII, 71) получаем

$$y = \frac{K_2 x}{K_2 + 1}; \quad (\text{VIII}, 72)$$

$$x - y = \frac{x}{K_2 + 1}. \quad (\text{VIII}, 73)$$

Подставляя уравнение (VIII, 70) в (VIII, 72) и (VIII, 73), находим

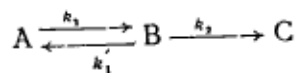
$$m_B = x - y = \frac{a}{K_2 + 1} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{VIII}, 74)$$

и

$$m_C = y = \frac{a K_2}{K_2 + 1} (1 - e^{-k_1 t}). \quad (\text{VIII}, 75)$$

Как видно из рис. 88, промежуточное вещество В постепенно накапливается при протекании реакции; оно находится в равновесии с веществом С.

Если $k_1 \gg k_2$, то лимитирующей является вторая стадия, которую считаем практически односторонней, а в первой стадии реакции успевает установиться состояние, которое практически не отличается от равновесного:



Полагаем, что в начальный момент времени $t=0$ в равновесии находятся a молей вещества А и b молей вещества В. При этом

$$K_1 = \frac{b}{a}; \quad b = K_1 a. \quad (\text{VIII}, 76)$$

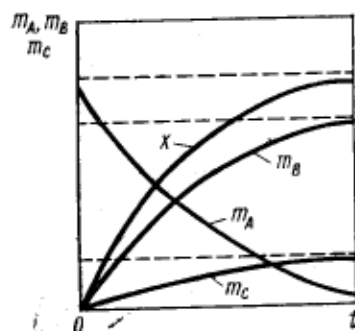


Рис 88. Зависимость количества веществ А, В и С в двухстадийной мономолекулярной реакции $A \rightarrow B \rightleftharpoons C$ от времени. Первая стадия является лимитирующей

Пусть к моменту времени t прореагировало x молей вещества А, тогда

$$m_A = a - x. \quad (\text{VIII, 77})$$

Поскольку в первой стадии сохраняется состояние, практически не отличающееся от равновесного, то

$$K_1 = \frac{m_B}{m_A} = \frac{m_B}{a-x}; \quad m_B = K_1(a-x). \quad (\text{VIII, 78})$$

Прореагировавшее к моменту времени t количество x вещества А превратилось в В и одновременно количество $x + K_1x$ вещества В превратилось в вещество С*:

$$m_C = x + K_1x = (K_1 + 1)x. \quad (\text{VIII, 79})$$

Кинетика лимитирующей (второй) стадии определяет закономерность протекания всего процесса. Учитывая, что вторая стадия представляет собой одностороннюю реакцию первого порядка, получим

$$\begin{aligned} -\frac{dm_B}{dt} &= k_2 m_B; \\ -\frac{dK_1(a-x)}{dt} &= k_2 K_1(a-x). \end{aligned} \quad (\text{VIII, 80})$$

Сократив на K_1 , разделив переменные и проинтегрировав в пределах от 0 до t и от 0 до x , получим

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_2 t; \quad m_A = a - x = ae^{-k_2 t} \quad (\text{VIII, 81})$$

и

$$x = a(1 - e^{-k_2 t}). \quad (\text{VIII, 82})$$

На основании уравнений (VIII, 81) и (VIII, 77) можно написать

$$m_B = K_1(a-x) = K_1 a e^{-k_2 t}. \quad (\text{VIII, 83})$$

Из (VIII, 82) и (VIII, 79) получаем

$$m_C = (K_1 + 1)a(1 - e^{-k_2 t}). \quad (\text{VIII, 84})$$

* Этот результат можно получить также другим путем. К моменту времени t x молей А превратились в x молей В. За это же время y молей В превратились в $y = m_C$ молей С, т. е. количество вещества В в момент времени t равно $b + x - y$. Поскольку равновесие в первой стадии между веществами А и В при протекании реакции практически не нарушается, можно написать (учитывая, что $b = K_1 a$):

$$K_1 = \frac{K_1 a + x - y}{a - x}; \quad m_C = y = (K_1 + 1)x.$$

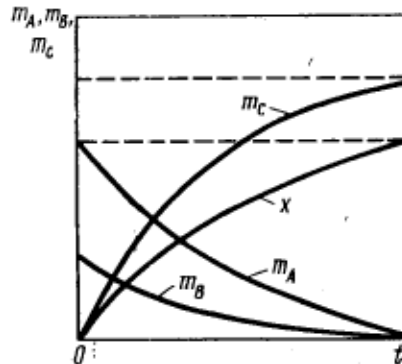


Рис. 89. Зависимость количества веществ А, В и С в двухстадийной мономолекулярной реакции $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ от времени. Вторая стадия является лимитирующей

Количества исходного вещества А и промежуточного вещества В в процессе реакции уменьшаются до нуля, а количество продукта С приближается к предельному значению $(K_1 + 1)a$ (рис. 89).

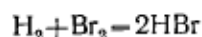
Сравнение рис. 87, 88 и 89 показывает, что в зависимости от соотношения констант скоростей первой и второй стадий вид кинетической кривой для промежуточного вещества В и конечного продукта С различен. Таким образом, по виду кинетических кривых $m_B = f(t)$ и $m_C = f(t)$ можно различить три случая реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$.

§ 109. Метод стационарных концентраций Боденштейна

Для кинетического описания даже простейшей двухстадийной односторонней мономолекулярной реакции требуется составлять и решать систему дифференциальных уравнений. Если число стадий превышает две и некоторые из них являются бимолекулярными или тримолекулярными, то математические соотношения усложняются. В связи с этим в химической кинетике используются приближенные методы, позволяющие упростить математические расчеты. Таким широко распространенным приближенным методом служит предложенный Боденштейном метод стационарных концентраций.

Метод Боденштейна применим при изучении последовательных, последовательно-параллельных и цепных реакций, если промежуточные частицы, возникающие в ходе процесса, обладают высокой реакционной способностью. Такого рода процессы широко распространены в химии; к ним относятся каталитические реакции и реакции с участием свободных радикалов.

Характерной особенностью сложных реакций, идущих с участием активных промежуточных частиц, является быстрое установление в системе стационарного режима, когда разность между скоростями возникновения и расходования промежуточных частиц становится малой по сравнению с этими скоростями. Концентрация промежуточных частиц, отвечающая этому режиму, называется стационарной. Принимается, что концентрация промежуточных частиц является стационарной на всем протяжении процесса. Метод стационарных состояний позволяет заменить дифференциальные уравнения для концентраций промежуточных частиц алгебраическими уравнениями. Иногда метод Боденштейна дает возможность свести систему дифференциальных уравнений к одному дифференциальному уравнению. На примере реакции образования бромистого водорода рассмотрим применение метода Боденштейна. Скорость реакции образования бромистого водорода



описывается эмпирическим уравнением

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k \frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad (VIII, 85)$$

Эта реакция в начальном периоде имеет по бром порядка 0,5. Кроме того, скорость этой реакции зависит от соотношения концентраций бромистого водорода и брома; с течением времени это соотношение увеличивается и порядок по бром у меняется от 0,5 до 1,5. Уравнение (VIII, 85) можно получить теоретическим путем, если исходить из следующей вероятной последовательности стадий сложной реакции*:



Из схемы видно, что HBr образуется в стадиях (б) и (в) и расходуется в стадии (г). Поэтому для суммарной скорости образования HBr можно написать уравнение

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}], \quad (\text{VIII, 86})$$

в которое входят концентрации [Br] и [H], недоступные измерению из-за их малой величины и кратковременности существования атомов брома и водорода в свободном виде. Эти концентрации можно исключить из кинетического уравнения, пользуясь методом стационарных концентраций Боденштейна. Через короткое время после начала реакции достигается стационарное состояние, при котором скорость образования атомов брома и водорода равна скорости их исчезновения. В противном случае они быстро накапливались бы, обнаруживаясь в продуктах реакции, или же быстро исчезли бы и реакция с их участием прекратилась бы.

Атомарный водород появляется в стадии (б) и исчезает в стадиях (в) и (г). Условие стационарности дает для атомов водорода соотношение

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0, \quad (\text{VIII, 87})$$

откуда находим

$$[\text{H}] = \frac{k_2[\text{H}_2][\text{Br}]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}. \quad (\text{VIII, 88})$$

Аналогичным путем для атомарного брома можно написать

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Br}]}{dt} = & 2k_1[\text{Br}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - \\ & - 2k_5[\text{Br}]^2 = 0. \end{aligned} \quad (\text{VIII, 89})$$

* Формально в этой реакции можно рассматривать три стадии, из которых две являются двусторонними (а и д; б и г). Приведенная последовательность стадий оправдана тем, что эта реакция цепная.

Из сопоставления уравнений (VIII, 87) и (VIII, 89) находим

$$[\text{Br}] = \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2}. \quad (\text{VIII}, 90)$$

Подставляя значения $[\text{H}]$ в $[\text{Br}]$ из равенств (VIII, 88) и (VIII, 90) в (VIII, 86), получим уравнение (VIII, 85), где

$$k = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2}; \quad k' = \frac{k_4}{k_3}.$$

§ 110. Кинетика реакций, протекающих в потоке

В настоящее время многие химические реакции проводят в потоке газа, проходящего через реактор, в котором поддерживаются постоянная температура и давление. Примером реакций в потоке могут служить процессы термического и каталитического крекинга нефтепродуктов, синтеза аммиака, контактного способа получения серной кислоты и многие другие.

Реакции в потоке представляют большой практический интерес, так как они позволяют осуществлять непрерывность производственных процессов, а также их автоматизацию. Непрерывность процесса обеспечивается непрерывной, с постоянной скоростью подачи в реактор исходных веществ и непрерывным отводом из реактора конечных продуктов. При этом в зоне реакции устанавливается стационарное состояние, при котором в каждом данном сечении реактора концентрации всех реагентов постоянны.

Кинетические уравнения реакций в потоке отличаются от кинетических уравнений в статических условиях (при постоянном объеме).

Рассмотрим поток вещества в трубчатом реакторе между двумя сечениями с расстоянием между ними dl . Пусть в реакторе осуществляется реакция первого порядка:



Скорость химической реакции ω , определенная по веществу В, равна количеству этого вещества, реагирующему в единицу времени в единице объема:

$$\omega = - \frac{dn_{\text{B}}}{dv}, \quad (\text{VIII}, 91)$$

где

$$dv = s dl; \quad (\text{VIII}, 92)$$

$$n_{\text{B}} = n_{\text{B}}^0 (1 - \alpha); \quad (\text{VIII}, 93)$$

s — площадь сечения реактора;
 n_{B} — число молей вещества В, проходящих в единицу времени через данное сечение реактора на расстоянии l от начала реакционной зоны; n_{B}^0 — число молей того же вещества, поступающих в единицу времени в начало реакционной зоны; α — доля вещества В,

прореагировавшего в единицу времени на расстоянии l от начала реакционной зоны. Дифференцируя уравнение (VIII, 93), получим

$$dn_B = -n_B^\circ d\alpha. \quad (\text{VIII, 94})$$

Подставляя (VIII, 94) и (VIII, 92) в (VIII, 91), имеем

$$\omega = \frac{n_B^\circ}{s} \cdot \frac{d\alpha}{dt}. \quad (\text{VIII, 95})$$

Скорость реакции (а) согласно уравнению (VIII, 4) можно выразить

$$\omega = kc_B, \quad (\text{VIII, 96})$$

где k — константа скорости реакции; c_B — концентрация исходного вещества В;

$$c_B = \frac{n_B}{v'}; \quad (\text{VIII, 97})$$

σ' — объем смеси газов, проходящий в 1 сек через поперечное сечение реактора на расстоянии l от начала реакционной зоны.

Полагая, что смесь газов подчиняется законам идеальных газов, получим для объема σ' смеси газов выражение

$$v' = \frac{RT}{P} \sum n. \quad (\text{VIII, 98})$$

Общее число молей $\sum n$ реакционной смеси для реакции (а), проходящее в 1 сек через поперечное сечение реактора на расстоянии l от начала реакционной зоны, равно

$$\sum n = n_B^\circ (1 + q\alpha), \quad (\text{VIII, 99})$$

$$q = d + e - 1. \quad (\text{VIII, 100})$$

Из (VIII, 99) и (VIII, 98) получим

$$v' = \frac{RT}{P} n_B^\circ (1 + q\alpha). \quad (\text{VIII, 101})$$

Подставляя уравнения (VIII, 93) и (VIII, 101) в (VIII, 97), находим

$$c_B = \frac{P}{RT} \cdot \frac{1 - \alpha}{1 + q\alpha}. \quad (\text{VIII, 102})$$

Подстановка (VIII, 95) и (VIII, 102) в (VIII, 96) приводит к уравнению

$$\frac{1 + q\alpha}{1 - \alpha} d\alpha = k \frac{sP}{n_B^\circ RT} dl, \quad (\text{VIII, 103})$$

которому придают перед интегрированием следующий вид:

$$(1 + q) \frac{d\alpha}{1 - \alpha} - q d\alpha = \frac{ksP}{n_B^\circ RT} dl. \quad (\text{VIII, 104})$$

Интегрирование (VIII, 104) в пределах от 0 до a и от 0 до l позволяет рассчитать k :

$$k = n_B^0 \frac{RT}{P_{sl}} [-(1+q) \ln(1-a) - qa]. \quad (\text{VIII, 105})$$

Константу скорости k и величину q можно определить графическим методом. Для этого уравнение (VIII, 105) преобразуют:

$$\frac{n_B^0 a}{l} = -k \frac{P}{RT} \cdot \frac{s}{q} + 2,3 \frac{1+q}{q} \left[-\frac{n_B^0}{l} \lg(1-a) \right]. \quad (\text{VIII, 106})$$

Из опыта определяют a — долю прореагировавшего вещества В на разных расстояниях l от начала реакционной зоны по длине реактора. На графике в координатах $y = n_B^0 a/l$ и $x = -n_B^0 \lg(1-a)/l$ уравнение (VIII, 106) имеет вид прямой линии:

$$y = a + bx, \quad (\text{VIII, 107})$$

где $b = 2,3(1+q)/q$ — угловой коэффициент прямой; $a = -kPs/RTq$ — отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (при $x=0$). Из углового коэффициента b определяется величина q , а по отрезку a на оси ординат вычисляется константа скорости k реакции в потоке.

Опыт подтверждает линейную зависимость в указанных координатах. Кинетическое уравнение для реакции в потоке, описывающее зависимость a от l , может быть использовано для расчета длины и объема реактора, необходимых для осуществления заданной степени превращения исходного вещества.

§ 111. Влияние температуры на скорость реакции

Скорость химической реакции сильно изменяется с температурой. С повышением температуры она растет и лишь у некоторых многостадийных реакций уменьшается. Температурная зависимость скорости реакции в основном определяется изменением константы скорости реакции. Примером увеличения скорости реакции с температурой может служить процесс разложения иодистого водорода на водород и иод:

$t, ^\circ\text{C}$	398	508	600	700
$k \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$	0,21	40	625	8330

Зависимость скорости реакции от температуры, выраженная графически, дает круто поднимающуюся по экспоненциальному закону кривую.

Для приблизительной оценки влияния температуры на скорость реакции в небольшом температурном интервале и при сравнительно низких температурах может служить правило Вант-Гоффа, согласно

которому повышение температуры на 10° увеличивает скорость химической реакции в 2—4 раза:

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = 2-4, \quad (\text{VIII}, 108)$$

где γ — температурный коэффициент скорости химической реакции.

При повышении температуры на $n \cdot 10^\circ$ отношение констант скорости равно

$$\frac{k_{t+n \cdot 10}}{k_t} = \gamma^n, \quad (\text{VIII}, 109)$$

где n может быть дробным числом.

Правило Вант-Гоффа — приближенное, так как температурный коэффициент γ изменяется с температурой.

Более точную зависимость скорости химической реакции от температуры экспериментально установил Аррениус, предложивший уравнение

$$\ln k = B - \frac{A}{T}, \quad (\text{VIII}, 110)$$

где A и B — индивидуальные константы, характерные для данной реакции. Уравнение Аррениуса хорошо применимо к реакциям в газах и растворах.

Уравнение (VIII, 110) можно получить из уравнения изобары химической реакции:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (\text{VIII}, 111)$$

Константу равновесия K_p можно определить по уравнению (VIII, 37):

$$\ln K_p = \ln k_1 - \ln k_2. \quad (\text{VIII}, 112)$$

Представим тепловой эффект реакции ΔH как разность двух энергетических величин:

$$\Delta H = E_1 - E_2. \quad (\text{VIII}, 113)$$

Подставляя (VIII, 112) и (VIII, 113) в (VIII, 111), получим

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2}. \quad (\text{VIII}, 114)$$

Уравнение (VIII, 113) можно представить как разность двух уравнений, относящихся к прямой и обратной реакциям:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C; \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C. \quad (\text{VIII}, 115)$$

Опыт показывает, что постоянная C равна нулю. Таким образом, константа скорости реакции k связана с энергией E соотношением

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \quad (\text{VIII}, 116)$$

Разделив переменные k и T и считая E постоянной величиной, получим после интегрирования

$$\ln k = \ln B - \frac{E}{RT}, \quad (\text{VIII, 117})$$

где $\ln B$ — постоянная интегрирования.

Потенцируем уравнение (VIII, 117):

$$k = Be^{-\frac{E}{RT}}. \quad (\text{VIII, 118})$$

Из сравнения уравнений (VIII, 117) и (VIII, 110) видно, что

$$A = \frac{E}{R}. \quad (\text{VIII, 119})$$

Уравнения (VIII, 116), (VIII, 117) и (VIII, 118) называются уравнениями Аррениуса. В уравнения (VIII, 117) и (VIII, 118) входят

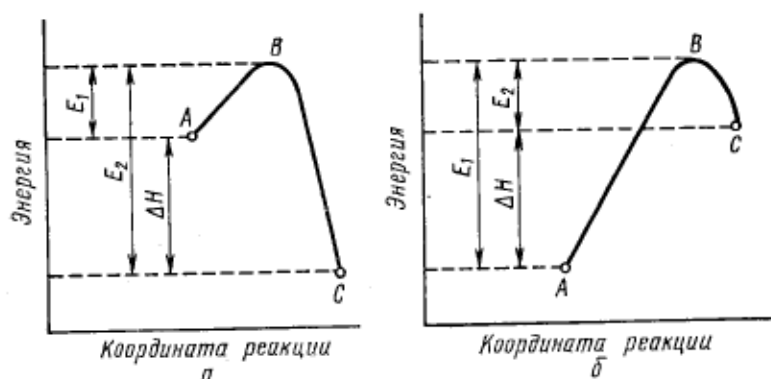


Рис. 90. Зависимость теплового эффекта от энергии активации прямой E_1 и обратной E_2 реакций:
а — экзотермическая реакция; б — эндотермическая реакция

две постоянные величины B и E , которые приближенно можно считать не зависящими от температуры. Величину B называют предэкспоненциальным множителем; величину E — энергией активации. Эти величины имеют важное значение в химической кинетике. Зная величины B и E для химической реакции, можно вычислять константу скорости реакции при любой температуре.

Соотношение (VIII, 113), в котором тепловой эффект реакции представлен как разность энергий активации прямой и обратной реакции, можно представить графически (рис. 90). Точками A и C обозначена энтальпия реагирующих веществ в начальном и конечном состояниях. Кривая ABC показывает изменение суммарной энергии реагентов в ходе реакции. Разность энергий между точками A и C представляет собой изменение энтальпии при протекании реакции. Разность энергий между точками A и B и между точками C и B — это энергии активации соответственно прямой и обратной реакции. На рис. 90

показано соотношение между величинами ΔH , E_1 и E_2 для экзотермической и эндотермической реакций.

Графически величины B и E определяют согласно уравнению (VIII, 117), которое записывают в виде

$$\lg k = \lg B - \frac{E \cdot 10^{-3}}{2,3R} \cdot \frac{10^3}{T}. \quad (\text{VIII, 120})$$

Если уравнение Аррениуса справедливо, опытные точки на графике в координатах $\lg k - 10^3/T$ должны располагаться на прямой. Угловой коэффициент этой прямой равен $-E \cdot 10^{-3}/2,3R$ и отрезок на оси ординат $-\lg B$.

Значения E и B можно также рассчитать по двум значениям константы скорости реакции при двух разных температурах. Интегрируя уравнение (VIII, 116) в пределах от T_1 до T_2 и соответственно от k_1 до k_2 , получим

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

отсюда

$$E = \frac{2,3R(T_2 - T_1)}{T_2 T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}, \quad (\text{VIII, 121})$$

где k_2 и k_1 — константы скоростей реакций при температурах T_2 и T_1 соответственно. Зная энергию активации E , можно по уравнению

$$\lg B = \lg k + \frac{E}{2,3RT}, \quad (\text{VIII, 122})$$

вычислить предэкспоненциальный множитель B .

Для некоторых сложных реакций уравнение Аррениуса неприменимо и на графике в координатах $\ln K - 1/T$ получается кривая, что можно формально интерпретировать как зависимость энергии активации от температуры. Энергия активации имеет физический смысл лишь для элементарной реакции и для сложной реакции с одной лимитирующей стадией. Если в сложной реакции имеется несколько лимитирующих стадий, то определяемая по уравнению (VIII, 117) величина E теряет физический смысл.

Покажем, что температурный коэффициент реакции γ зависит от температуры. Для этого напишем уравнение Аррениуса (VIII, 117) для двух температур T и $T+10$ и вычтем первое уравнение из второго [учитывая соотношение (VIII, 109)]:

$$\lg \gamma = \lg \frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{10}{T(T+10)} \approx \frac{0,5E}{T^2}. \quad (\text{VIII, 123})$$

С ростом температуры $\lg \gamma$ уменьшается и температурный коэффициент приближается к единице.

§ 112. Теория активных столкновений

Теория активных столкновений (Аррениус) основана на том, что химическое взаимодействие осуществляется только при столкновении активных частиц, которые обладают достаточной энергией для преодоления потенциального барьера реакции и ориентированы в пространстве друг относительно друга. Чтобы произошла реакция, частицы в момент столкновения должны обладать некоторым минимальным избытком энергии, называемым энергией активации.

В теории активных столкновений считается, что акт превращения начальных веществ в конечные продукты совершается в момент столкновения активных молекул и протекает мгновенно. При этом молекулы рассматриваются как бесструктурные частицы, хотя в действительности химические реакции происходят путем постепенной перестройки молекул и перераспределения энергии между химическими связями.

Согласно молекулярно-кинетической теории энергия активации равна разности между средней энергией активных столкновений и средней энергией всех столкновений.

Доля активных молекул, как показывают расчеты, составляет примерно от 10^{-20} до 10^{-10} . Если эта доля меньше, то скорость реакции мала, если же она больше, то реакция происходит быстро, иногда практически мгновенно. Чем выше энергия активации данной реакции, тем при более высоких температурах она совершается. Энергия активации ниже энергии диссоциации реагирующих молекул, так как для протекания реакции достаточно такого ослабления связей в молекулах, при котором начинают преобладать силы образования новых связей.

Источники активации могут быть самые разнообразные. Реакции между ионами в растворе происходят с небольшой энергией активации, которая требуется для дегидратации ионов. Реакции между свободными атомами и радикалами не требуют энергии активации, так как атомы и радикалы являются активными частицами. В гомогенных газовых реакциях основным источником активации служат особо благоприятные столкновения, доля которых определяется законом распределения Больцмана и растет с температурой. В гетерогенных каталитических реакциях источниками активации могут служить изменения, протекающие в реагирующих молекулах при адсорбции их поверхностью катализатора.

Активация может быть вызвана также внешними причинами, к которым относятся поглощение квантов света при фотохимических реакциях, действие электрических разрядов, удары электронов, α -частиц, нейтронов и других излучений.

При подсчете числа столкновений нужно учитывать эффективный диаметр столкновений σ . Рассмотрим элементарную бимолекулярную реакцию



Предположим, что молекула А неподвижна, а молекулы В движутся в пространстве параллельно прямой, проходящей через центр молекулы А. При отсутствии взаимодействия между молекулами А и В с молекулой А столкнутся все молекулы В, центры которых находятся внутри цилиндра, имеющего радиус

$$r = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2},$$

где σ_A и σ_B — диаметры сталкивающихся молекул А и В соответственно. При притяжении между молекулами А и В прямолinéйные пути молекул В, начиная с некоторого расстояния, искривляются, и молекулы начинают сближаться, в результате чего с молекулой А столкнется часть молекул В, центры которых первоначально находились вне цилиндра с радиусом r . Тогда

$$\frac{\sigma'_A + \sigma'_B}{2} < r.$$

При отталкивании молекул

$$\frac{\sigma''_A + \sigma''_B}{2} > r.$$

Таким образом, эффективный диаметр столкновения характеризует не только диаметры сталкивающихся молекул, но и взаимодействие между ними.

Эффективный диаметр столкновения σ молекул одного вида в газе можно рассчитать по уравнению

$$\sigma^2 = 0,179 (mkT)^{1/2} \eta^{-1}, \quad (\text{VIII}, 124)$$

которое выводится на основе молекулярно-кинетической теории, или по полуэмпирической формуле Сезерленда:

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 \left(1 + \frac{\varphi_0}{RT} \right), \quad (\text{VIII}, 125)$$

где η — коэффициент вязкости газа; σ_0 и φ_0/R — постоянные, которые зависят от природы газа и определяются из опыта. Средний эффективный диаметр при столкновении молекул разного вида вычисляется по уравнению

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2). \quad (\text{VIII}, 126)$$

Согласно молекулярно-кинетической теории газов полное число столкновений Z_0 за 1 сек в 1 см³ между одинаковыми молекулами рассчитывается по уравнению

$$Z_0 = 2n^2\sigma^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2}, \quad (\text{VIII, 127})$$

где n — число молекул в 1 см³; m — масса частиц, г.

Если в системе реагируют молекулы двух разных видов, то

$$Z_0 = n_1 n_2 \sigma_{12}^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2}. \quad (\text{VIII, 128})$$

Число столкновений активных молекул Z_a , рассчитанное на основе закона распределения Максвелла — Больцмана, определяется соотношением

$$Z_a = Z_0 e^{-E'/RT}, \quad (\text{VIII, 129})$$

где Z_0 — полное число столкновений; E' — энергия активации.

Исходя из теории активных соударений и молекулярно-кинетических представлений, вычислим константу скорости элементарной бимолекулярной реакции (а) с участием молекул двух разных видов. Скорость рассматриваемой реакции согласно основному постулату химической кинетики выражается уравнением

$$\omega = kc_1 c_2, \quad (\text{VIII, 130})$$

где k — константа скорости; c_1 и c_2 — концентрации веществ А и В, моль/см³;

$$c_1 = \frac{n_1}{N_A} \text{ и } c_2 = \frac{n_2}{N_A}, \quad (\text{VIII, 131})$$

где n_1 и n_2 — числа частиц А и В в 1 см³; N_A — число Авогадро.

Число активных столкновений равно числу реагирующих молекул А или В:

$$Z_a = -\frac{dn_1}{dt} = -N_A \frac{dc_1}{dt}. \quad (\text{VIII, 132})$$

Из выражения для скорости реакции

$$\omega = -\frac{dc_1}{dt},$$

с учетом (VIII, 132) и (VIII, 129)

$$\omega = \frac{Z_a}{N_A} e^{-E'/RT}. \quad (\text{VIII, 133})$$

Приравняв правые части уравнений (VIII, 130) и (VIII, 133) с учетом (VIII, 131), получим

$$k = \frac{N_A}{n_1 n_2} Z_0 e^{-E'/RT}. \quad (\text{VIII, 134})$$

Подставляя значение Z_0 из (VIII, 128) в (VIII, 134), получим уравнение для расчета константы скорости реакции:

$$k = B e^{-E'/RT} = B' T^{1/2} e^{-E'/RT}, \quad (\text{VIII, 135})$$

где

$$B = \frac{N_A}{n_1 n_2} Z_0 = N_A \sigma_{12}^2 \left[8\pi k \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right]^{1/2} T^{1/2}. \quad (\text{VIII, 136})$$

Логарифмирование уравнения (VIII, 135) дает

$$\ln k = \ln B' + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E'}{RT}. \quad (\text{VIII, 137})$$

Дифференцирование по T равенства (VIII, 137) приводит к соотношению (так как B' приближенно не зависит от температуры)

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E'}{RT^2} = \frac{E' + \frac{1}{2} RT}{RT^2}. \quad (\text{VIII, 138})$$

Из сравнения (VIII, 138) и (VIII, 116) получаем

$$E = E' + \frac{1}{2} RT. \quad (\text{VIII, 139})$$

При температуре 298°K величина $\frac{1}{2} RT = 1,24 \text{ кдж/моль}$. Поскольку энергия активации химических реакций обычно имеет величину от 50 до 200 кдж/моль, приближенно можно считать $E \approx E'$. Поэтому для теоретического расчета констант скоростей бимолекулярных реакций вместо значения E' можно использовать энергию активации E , вычисленную по уравнению Аррениуса на основании опытных данных.

Уравнение (VIII, 135) можно рассматривать как теоретическое обоснование уравнений Аррениуса на основе теории активных столкновений.

Бимолекулярные реакции, для которых экспериментально найденные скорости совпадают с рассчитанными на основании теории активных столкновений, встречаются сравнительно редко. Чаще всего скорости, рассчитанные теоретически, как для реакций в газах, так и в растворах в десятки раз превышают экспериментальные значения. Это связано с упрощенным характером теории активных столкновений, которая считает, что столкновения между молекулами аналогичны столкновениям упругих шаров. В связи с этим в уравнение (VIII, 135) вводится множитель P , учитывающий отклонение теоретических расчетов от опытных данных. Этот множитель называется стерическим фактором. Уравнение (VIII, 135) с учетом этого фактора принимает вид

$$k = P B e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (\text{VIII, 140})$$

При столкновении активных молекул должно быть вполне определенное расположение в пространстве активных групп, входящих в состав молекулы, которое бы обеспечило образование конечных продуктов. Стерический фактор P характеризует вероятность определенной геометрической конфигурации частиц при столкновении.

Есть и другие причины, приводящие к расхождению теории

активных столкновений с опытом, которые также учитываются стерическим фактором. Вследствие туннельного эффекта* элементарный акт может произойти при значениях энергии активации меньше E . Вновь образующиеся молекулы могут быть сильно возбужденными. Если такие молекулы не освободятся от избытка энергии после своего возникновения, то они вновь могут превратиться в молекулы исходного вещества. При протекании реакций по цепному механизму константа скорости значительно превышает значение, вычисленное по теории столкновений. При этом стерический фактор P может иметь величину больше единицы. Таким образом, в теории активных столкновений стерический фактор представляет собой эмпирический поправочный коэффициент.

Теория активных столкновений с ее сравнительно простой трактовкой проблем химической кинетики оказалась довольно плодотворной и объяснила много разнообразных факторов. Но вместе с тем из-за своей схематичности она привела к противоречиям с опытом. Метод активных столкновений не объясняет влияния растворителя, давления, добавок инертных газов и других факторов на скорость реакции.

§ 113. Теория активного комплекса или переходного состояния

Теория активного комплекса основана на том, что элементарный акт взаимодействия молекул состоит в постепенной перестройке химических связей, при котором начальная конфигурация атомов в исходных молекулах переходит в конечную у продуктов реакции при непрерывном изменении межатомных расстояний.

Например, при сближении двух двухатомных молекул между ними образуется сначала некоторое неустойчивое соединение — переходное состояние или активный комплекс — из четырех атомов, который после перераспределения энергии по химическим связям распадается на две новые молекулы. Таким образом, механизм элементарной реакции



согласно теории активного комплекса можно представить следующим образом:



Активный комплекс не является молекулой или промежуточным соединением, так как реагирующие молекулы в переходном состоянии обладают максимальной энергией, где не может быть даже метастабильного, неустойчивого равновесного состояния. А реакцию (a) нужно рассматривать как элементарную одностадийную реакцию.

* Согласно квантовой механике у элементарных частиц имеется определенная вероятность проникновения сквозь энергетический барьер, т. е. возможность химического взаимодействия между молекулами, когда их энергия меньше энергии активации.

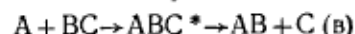
Теорию активного комплекса предложили в 1935 г. Эйринг и одновременно Эванс и Поляни. Применение статистической термодинамики позволило им создать принципиальный метод теоретического вычисления абсолютных скоростей химических реакций.

Рассмотрим механизм реакции



согласно теории активного комплекса. При сближении атома А с молекулой ВС ослабляется связь В—С и возникает связь А—В.

Процесс завершается образованием молекулы АВ и атома С, для чего система должна пройти через активный комплекс ABC^* , когда атом В в одинаковой степени принадлежит прежней молекуле ВС и новой молекуле АВ:



В течение реакции изменяются расстояния между А—В и В—С и соответственно этому изменяется потенциальная энергия системы. Указанные изменения могут быть представлены трехмерной диаграммой, на двух координат-

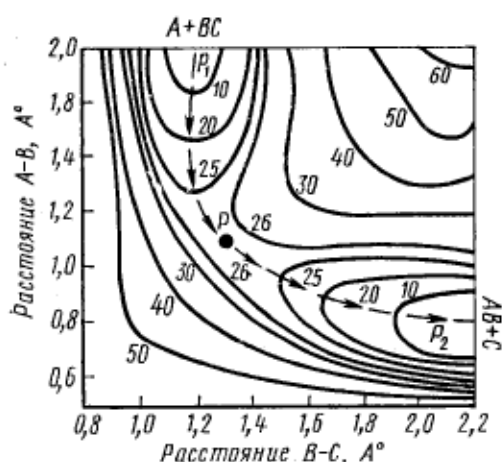


Рис. 91. Изменение потенциальной энергии реакции $A + BC \rightarrow AB + C$

ных осях которой наносят расстояния А—В и В—С между атомами, а отвечающую им энергию E откладывают на третьей координате. Для более сложных случаев требуется многомерная диаграмма. Трехмерную диаграмму можно заменить плоской, если на горизонтальную плоскость, ограниченную координатами А—В и В—С, нанести линии равной энергии, которые представляют собой проекции сечения энергетической кривой плоскостями, перпендикулярными к оси энергии. Такое построение называется энергетической картой.

Потенциальная поверхность реакции (6) представлена на энергетической карте (рис. 91). Цифры около горизонталей обозначают энергию, которой обладают системы $A + BC$ и $AB + C$ в зависимости от расстояния А—В или В—С. На энергетической карте можно выделить долину P_1 , в которой система $A + BC$ находилась до реакции, и долину P_2 , в которой находится система $AB + C$, возникшая в результате реакции. Для перехода от P_1 к P_2 система должна преодолеть энергетический барьер, разделяющий обе долины. Для такого перехода существует наиболее выгодный энергетический путь, проходящий по ложбине через самую низкую точку P перевала. Перевальная точка P и соседние с ней участки отвечают области

существования активного комплекса, который отличается от стабильных молекул своей неустойчивостью вдоль пути реакции, изображенной на карте пунктирной линией. По отношению к изменениям в других направлениях активный комплекс устойчив, так как эти изменения энергетически невыгодны. Активный комплекс как бы катится в ложбине вдоль пути реакции, тогда как стабильные молекулы находятся в долинах. От обыкновенных молекул он отличается тем, что вместо одной колебательной степени свободы имеет дополнительную внутреннюю поступательную степень свободы вдоль пути реакции*. Эту особенность активного комплекса можно объяснить тем, что, совершив половину колебания, он скатывается на энергетической диаграмме с перевала P в ложбину P_2 , распадаясь на продукты реакции.

В реакции (в) трехатомный активный комплекс имеет всего $3n = 3 \times 3 = 9$ степеней свободы; в том числе $3 + 1 = 4$ поступательных степени свободы, две вращательные степени свободы (если активный комплекс линейный) и $9 - (4 + 2) = 3$ колебательные степени свободы.

Разность между потенциальной энергией P_1 исходных веществ и потенциальной энергией активного комплекса в перевальной точке P равна энергии активации, обладая которой, молекулы исходных веществ в состоянии преодолеть потенциальный барьер и перейти в конечные продукты реакции. Если сделать разрез потенциальной поверхности, перпендикулярный к плоскости чертежа и проходящий вдоль пути реакции, а затем развернуть поверхность разреза в одну плоскость, то получим кривую, представляющую собой профиль пути реакции (рис. 92).

Теория активного комплекса позволяет рассчитать скорость реакции, если известны свойства активного комплекса (переходного состояния). Обозначим δ некоторый интервал вдоль пути реакции, включающий вершину P потенциального барьера (см. рис. 92). Существующая в этом интервале конфигурация атомов, движущихся на энергетической диаграмме в сторону конечных продуктов, называется активным комплексом или переходным состоянием. Система проходит участок δ за некоторое время τ , называемое средним временем жизни активного комплекса.

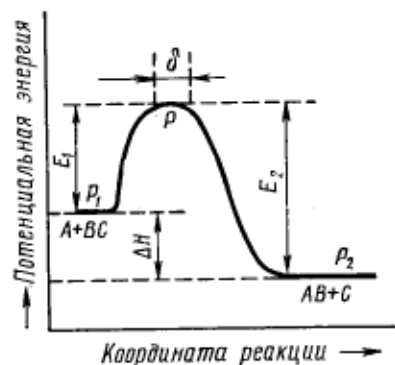


Рис. 92. Изменение потенциальной энергии вдоль координаты реакции

* Термины «путь реакции», «поступательное движение» и др. относятся не к перемещениям самого активного комплекса в пространстве, а к движению его фигуративной точки по энергетической поверхности.

Прохождение системы через переходное состояние можно рассматривать как поступательное ее движение вдоль пути реакции. Среднее время жизни активных комплексов

$$\tau = \frac{\delta}{v^*}, \quad (\text{VIII, 141})$$

где v^* — средняя скорость прохождения активными комплексами вершины потенциального барьера P .

Согласно молекулярно-кинетической теории средняя скорость поступательного движения активных комплексов вдоль пути реакции (в одном направлении) равна

$$v^* = \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2}. \quad (\text{VIII, 142})$$

Подставляя выражение для v^* из уравнения (VIII, 142) в (VIII, 141), получим

$$\tau = \delta \left(\frac{2\pi m^*}{kT} \right)^{1/2}, \quad (\text{VIII, 143})$$

где m^* — масса активного комплекса. Обозначим через $c_{ак}$ концентрацию активных комплексов в интервале δ на координате реакции. Она равна числу возникающих активных комплексов или числу элементарных актов реакции за время τ . Скорость реакции, равная числу актов реакции в единице объема за единицу времени, определяется уравнением

$$\omega = \frac{c_{ак}}{\tau} = c_{ак} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \delta^{-1}, \quad (\text{VIII, 144})$$

которое справедливо тогда, когда возникшие активные комплексы полностью превращаются в конечные продукты реакции.

В более общем случае в уравнение (VIII, 144) нужно ввести добавочный множитель χ , называемый трансмиссионным коэффициентом или коэффициентом прохождения. Он учитывает долю χ активных комплексов, скатывающихся с перевала P в долину P_2 и распадающихся при этом на конечные продукты реакции; а доля $1 - \chi$ активных комплексов скатывается обратно в долину P_1 , распадаясь на исходные вещества. Для большинства реакций трансмиссионный коэффициент близок к единице и для приближенных расчетов его можно не учитывать. Для некоторых реакций, где облегчен процесс превращения активного комплекса в исходные продукты, трансмиссионный коэффициент меньше единицы. Это, например, наблюдается в реакциях, протекающих с образованием одной частицы при малых давлениях. У одной частицы имеется больше возможностей снова попасть в переходное состояние и после этого вернуться в исходное состояние. Таким образом,

$$\omega = \chi c_{ак} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \delta^{-1}. \quad (\text{VIII, 145})$$

На основе теории активного комплекса рассчитаем константу скорости бимолекулярной реакции:



Согласно (VIII, 5) скорость ω односторонней элементарной реакции (a) выражается уравнением

$$\omega = k c_A c_B, \quad (VIII, 146)$$

где k — константа скорости реакции. Приравнявая правые части уравнений (VIII, 146) и (VIII, 145), получим

$$k = \chi \frac{c_{AB^*}}{c_A c_B} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \delta^{-1}. \quad (VIII, 147)$$

В теории активного комплекса делается допущение, что активный комплекс находится в статистическом равновесии с исходными реагирующими веществами. Поэтому уравнение (VIII, 147) можно представить в виде

$$k = \chi K \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \delta^{-1}, \quad (VIII, 148)$$

где K — константа равновесия;

$$K = \frac{c_{AB^*}}{c_A c_B}. \quad (VIII, 149)$$

Статистическая термодинамика позволяет вычислить константу равновесия с использованием сумм по состояниям. Для константы равновесия между исходными веществами и активным комплексом можно написать*:

$$K = \frac{Q'_{AB^*}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta H_0^*}{RT}}, \quad (VIII, 150)$$

где Q'_{AB^*} , Q_A , Q_B — суммы по состояниям активного комплекса и исходных веществ; ΔH_0^* — энтальпия активации при абсолютном нуле;

$$Q'_{AB^*} = Q_{AB^*} Q_{\pi}, \quad (VIII, 151)$$

где Q_{AB^*} — сумма по состояниям для всех степеней свободы без одной колебательной степени свободы; Q_{π} — сумма по состояниям для внутреннего поступательного движения вдоль координаты реакции.

Выражение для суммы по состояниям для внутреннего поступательного движения активного комплекса имеет вид

$$Q_{\pi} = (2\pi m k T)^{1/2} \delta h^{-1}. \quad (VIII, 152)$$

Подставляя (VIII, 152) в (VIII, 151), получим

$$Q'_{AB^*} = Q_{AB^*} (2\pi m k T)^{1/2} \delta h^{-1}. \quad (VIII, 153)$$

* Для упрощения пишем Q в (VIII, 150) вместо Q_{π} в (IV, 131).

Подстановка Q'_{AB^*} из (VIII, 153) в (VIII, 150) дает

$$K = \frac{\delta}{h} (2\pi mkT)^{1/2} \frac{Q_{AB^*}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta H_0^*}{RT}}. \quad (\text{VIII, 154})$$

Если заменить в равенстве (VIII, 148) K на ее значение из (VIII, 154) и произвести необходимые преобразования, то получим выражение для расчета константы скорости бимолекулярной реакции:

$$k = \chi \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{AB^*}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta H_0^*}{RT}}. \quad (\text{VIII, 155})$$

Выражение в (VIII, 155)

$$\frac{Q_{AB^*}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta H_0^*}{RT}} = K^* \quad (\text{VIII, 156})$$

в отличие от (VIII, 150) представляет собой константу равновесия K^* между активным комплексом и исходными веществами, в котором активный комплекс рассматривается формально, как обычная молекула без одной колебательной степени свободы. А специфическая особенность активного комплекса — внутренняя поступательная степень свободы вдоль пути реакции — учтена отдельно.

Подставляя выражение (VIII, 156) в (VIII, 155), получим наиболее общее уравнение теории активного комплекса

$$k = \chi \frac{kT}{h} K^*, \quad (\text{VIII, 157})$$

справедливое для всех типов химических реакций. Оно связывает константу скорости реакции с константой равновесия между исходными веществами и активным комплексом и позволяет использовать математический аппарат химической термодинамики для расчетов в химической кинетике. Фактически такие расчеты во многих случаях не удастся провести из-за недостаточных сведений о строении активного комплекса.

В соответствии с общим термодинамическим уравнением для равновесия между активным комплексом и исходными веществами можно написать

$$\Delta G^* = -RT \ln K^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$$

или

$$K^* = e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} = e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}. \quad (\text{VIII, 158})$$

Подставляя (VIII, 158) в (VIII, 157), получим

$$k = \chi \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} = \chi \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}, \quad (\text{VIII, 159})$$

где ΔG^* — изобарный потенциал активации; ΔS^* — энтропия активации; ΔH^* — энтальпия активации.

Из уравнения (VIII, 159) можно рассчитать константу скорости реакции, зная энтропию и энтальпию активации.

Чтобы выяснить физический смысл энтальпии активации ΔH^* , прологарифмируем уравнение (VIII, 157):

$$\ln k = \ln \chi \frac{k}{h} + \ln T + \ln K^\ddagger \quad (\text{VIII, 160})$$

и возьмем от него производную по температуре:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^\ddagger}{dT}. \quad (\text{VIII, 161})$$

Согласно уравнениям (VIII, 116) и (III, 53)

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (\text{VIII, 162})$$

и

$$\frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta H^*}{RT^2}. \quad (\text{VIII, 163})$$

Подставляя (VIII, 162) и (VIII, 163) в (VIII, 161), получим

$$E = \Delta H^* + RT. \quad (\text{VIII, 164})$$

Для многих реакций значение энергии активации значительно больше RT ($E \approx 50-200$ кдж/моль; при 25° $RT = 2,5$ кдж/моль). Поэтому величиной RT в уравнении (VIII, 164) можно пренебречь и заменить ΔH^* в (VIII, 159) или ΔH_0^* в (VIII, 155) энергией активации, определенной из уравнения Аррениуса.

Теория активного комплекса позволяет вычислить стерический фактор P .

Приравняв правые части уравнений (VIII, 140) и (VIII, 159) с учетом (VIII, 136) и полагая $E^\ddagger \approx \Delta H^* \approx E$, получим выражение для стерического фактора:

$$P = \frac{\chi n_1 n_2}{Z_0 N_A} \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R}. \quad (\text{VIII, 165})$$

Согласно уравнению (VIII, 165) стерический фактор называют также энтропийным множителем, или вероятностным фактором. Энтропия активации может быть вычислена при помощи статистической термодинамики, если известно строение активного комплекса. В настоящее время такие расчеты могут быть выполнены только для простейших реакций, так как в большинстве случаев строение активного комплекса неизвестно.

Рассмотрим применение теории активного комплекса для расчета константы скорости некоторых реакций. Для мономолекулярной реакции



уравнение (VIII, 165) примет вид

$$k = \chi \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{A^*}}{Q_A} e^{-E/RT}. \quad (VIII, 166)$$

Суммы по состояниям исходных молекул Q_A и активного комплекса Q_{A^*} различаются на одну колебательную степень свободы, так как у активного комплекса одна колебательная степень свободы заменена на внутреннюю поступательную степень свободы, которая учтена отдельно, и отсюда в соответствии с уравнением (IV, 107)

$$Q_{A^*} = Q_A (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}. \quad (VIII, 167)$$

Подставляя (VIII, 167) в (VIII, 166), получим

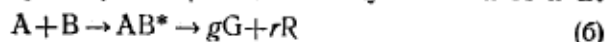
$$k = \chi \frac{kT}{h} (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} e^{-E/RT}. \quad (VIII, 168)$$

При высоких температурах величина $h\nu/kT$ мала и $1 - e^{-h\nu/kT} \approx h\nu/kT$ (после разложения $e^{-h\nu/kT}$ в ряд). Полагая $\chi = 1$, получаем при этом из (VIII, 168)

$$k = \nu e^{-E/RT}. \quad (VIII, 169)$$

Таким образом, предэкспоненциальный множитель представляет собой частоту колебаний по линии разрываемой связи (при высоких температурах). Порядок величины предэкспоненциального множителя 10^{13} для многих мономолекулярных реакций удовлетворительно согласуется с частотой колебаний атомов в молекулах для разрываемой связи (характеристическая температура $\theta = h\nu/k \approx 10^3 - 10^4$).

Рассчитаем константу скорости реакции между атомами А и В:



где AB^* — двухатомный активный комплекс. Для расчетов по уравнению (VIII, 155) нужно знать суммы по состояниям атомов А и В и активного комплекса. Суммы по состояниям Q_A и Q_B в соответствии с уравнениями (IV, 59) и (IV, 77) при $\sigma = 1$ см³ можно представить:

$$Q_A = h^{-3} (2\pi m_A kT)^{3/2} \quad \text{и} \quad Q_B = h^{-3} (2\pi m_B kT)^{3/2}. \quad (VIII, 170)$$

Сумма по состояниям активного комплекса AB^* имеет вид *

$$Q_{AB^*} = Q_{AB^*_{\text{пос}}} Q_{AB^*_{\text{вр}}}, \quad (VIII, 171)$$

где $Q_{AB^*_{\text{пос}}}$ — сумма по состояниям для поступательного движения;

$$Q_{AB^*_{\text{пос}}} = h^{-3} [2\pi (m_A + m_B) kT]^{3/2}; \quad (VIII, 172)$$

* Единственная колебательная степень свободы двухатомного активного комплекса заменена внутренней поступательной степенью свободы вдоль пути реакции, которая учтена отдельно.

$Q_{AB^*_{вр}}$ — сумма по состояниям для вращательного движения:

$$Q_{AB^*_{вр}} = h^{-2} (8\pi^2 kT) I, \quad (\text{VIII, 173})$$

где I — момент инерции активного компонента;

$$I = \mu r^2, \quad (\text{VIII, 174})$$

μ — приведенная масса активного комплекса:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \quad (\text{VIII, 175})$$

где m_A и m_B — масса атомов А и В; r — расстояние между атомами А и В в активном комплексе. В связи с тем, что конфигурация активного комплекса и расстояние r между атомами неизвестны, делается допущение

$$r = r_A + r_B, \quad (\text{VIII, 176})$$

где r_A и r_B — радиусы атомов А и В.

Подставляя (VIII, 174), (VIII, 175) и (VIII, 176) в (VIII, 173), получим

$$Q_{AB^*_{вр}} = h^{-2} (8\pi^2 kT) \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} (r_A + r_B)^2. \quad (\text{VIII, 177})$$

Константу скорости реакции между двумя атомами можно рассчитать, подставляя (VIII, 170), (VIII, 171), (VIII, 172) и (VIII, 177) в (VIII, 155):

$$k = \left(8\pi kT \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{1/2} (r_A + r_B)^2. \quad (\text{VIII, 178})$$

При этом полагаем $\Delta H_0^* = 0$, так как при реакции между атомами энергия активации равна нулю.

Вычислим константу скорости для реакции между атомами А и В на основе теории активных столкновений. Константа скорости k , рассчитанная по уравнению (VIII, 178), равна числу частиц, реагирующих в 1 сек в объеме 1 см³. Общее число столкновений атомов А и В в 1 сек в единице объема определяется по равенству

$$Z_0 = n_1 n_2 \sigma_{12}^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2}. \quad (\text{VIII, 179})$$

Подставляя (VIII, 179) в (VIII, 134) и учитывая, что $E' = 0$ и $\sigma_{12} = r_A + r_B$, получим

$$k = \left(8\pi kT \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{1/2} (r_A + r_B)^2. \quad (\text{VIII, 180})$$

Сравнение выражений (VIII, 178) и (VIII, 180) показывает, что расчеты предэкспоненциального множителя и константы скорости реакции между двумя атомами, выполненные по теории активного комплекса и по теории активных столкновений, дают одинаковый результат.

Если реагируют не атомы, а молекулы, такого совпадения не получается, так как предэкспоненциальные множители, которые

рассчитываются на основе той и другой теории, оказываются различными*. При взаимодействии многоатомных нелинейных молекул стерический фактор, характеризующий различие предэкспоненциальных множителей, определяется на основе теории активного комплекса:

$$P = \left(\frac{Q_{\text{кол}}}{Q_{\text{вр}}} \right)^5,$$

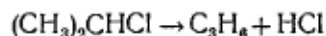
где $Q_{\text{кол}}$ и $Q_{\text{вр}}$ — колебательная и вращательная суммы по состояниям реагирующих молекул. Сумма по состояниям для колебательной энергии близка к единице, а для вращательной находится в пределах от 10 до 100. В связи с этим стерический фактор равен от 10^{-5} до 10^{-10} .

§ 114. Мономолекулярные реакции. Реакции в растворах

В настоящее время известно большое количество гомогенных мономолекулярных реакций, протекающих в газовой фазе и удовлетворяющих кинетическим уравнениям первого порядка. К ним относятся реакции распада N_2O_5 с образованием NO_2 , реакция разложения азометана $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ с образованием C_2H_6 и N_2 , процесс разложения диметилового эфира с получением CH_4 , H_2 и CO , гидролиз ряда углеводов и многие другие.

Изучение многих реакций показало, что мономолекулярный распад претерпевают обычно сложные молекулы, состоящие из большого числа атомов, причем энергия активации этих реакций сравнительно велика.

Для многих мономолекулярных реакций первого порядка при понижении давления наблюдается переход к кинетике реакций второго порядка. Например, для термического разложения изопропилхлорида



при парциальных давлениях этого вещества выше 4 мм рт. ст. процесс представляет собой реакцию первого порядка, а при давлениях ниже 4 мм рт. ст. — реакцию второго порядка. Добавление паров HCl или водорода при давлении изопропилхлорида ниже 4 мм рт. ст. вновь возвращает процесс к первому порядку.

Механизм протекания мономолекулярных реакций можно объяснить на основе теории Линдемана, согласно которой мономолекулярное превращение является сложным процессом, состоящим из бимолекулярной стадии активации и мономолекулярного превращения активных частиц.

Если молекулы, активированные при столкновениях, распадаются не сразу, то часть из них дезактивируется при соударениях и не

* Энергия активации принимается в обеих теориях равной значению, определенному по уравнению Аррениуса из опытных данных.

успевает распасться. При этом доля активных молекул остается постоянной, число их оказывается пропорциональным концентрации и реакция идет по кинетическому уравнению первого порядка. Если время существования активных молекул мало, то большинство их распадается, не успев дезактивироваться. Скорость активации пропорциональна числу двойных столкновений (квадрату концентрации) и реакция идет по уравнению второго порядка.

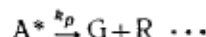
Чем давление больше, тем чаще дезактивируются возбужденные молекулы. Поэтому при высоких давлениях наблюдается первый порядок реакции. При понижении давления уменьшается концентрация реагента, возбужденные молекулы дезактивируются реже и при достаточно низком давлении реакция идет по кинетическому уравнению второго порядка. Добавление постороннего газа ведет к тому, что молекулы примеси, участвуя в дезактивирующих столкновениях, компенсируют уменьшение концентрации реагирующих газов и устраняют превращение мономолекулярных реакций первого порядка в реакции второго порядка.

Рассмотрим отдельные стадии, из которых складывается мономолекулярная реакция в газовой фазе. Процессы активации и дезактивации молекул путем их соударения можно записать в виде уравнения



где A — неактивная молекула; A^* — активная молекула; k_a — константа скорости процесса активации; k_d — константа скорости процесса дезактивации.

При протекании химической реакции



концентрация активных молекул убывает, так как они превращаются в продукты реакции. При стационарном процессе скорость активации равна сумме скоростей дезактивации и химического превращения

$$k_a [A]^2 = k_d [A] [A^*] + k_p [A^*], \quad (\text{VIII, 182})$$

где k_p — константа скорости превращения активных молекул в продукты реакции.

Из (VIII, 182) находим

$$[A^*] = \frac{k_a [A]^2}{k_d [A] + k_p}. \quad (\text{VIII, 183})$$

Скорость химической реакции определяется по уравнению

$$\omega = k_p [A^*]. \quad (\text{VIII, 184})$$

Из (VIII, 184) и (VIII, 183) получаем

$$\omega = \frac{k_a [A]^2}{1 + \frac{k_p}{k_d} [A]}. \quad (\text{VIII, 185})$$

Если $k_p \ll k_d$ или $[A]$ велика, то

$$1 + \frac{k_d}{k_p} [A] \approx \frac{k_d}{k_p} [A]$$

и

$$\omega = \frac{k_d k_p}{k_d} [A]. \quad (\text{VIII, 186})$$

Процесс кинетически является реакцией первого порядка.

Если $k_p \gg k_d$ или $[A]$ — малая величина, знаменатель в правой части уравнения (VIII, 185) приближается к единице

$$\omega = k_d [A]^2. \quad (\text{VIII, 187})$$

Реакция идет по кинетическому уравнению второго порядка.

Теория Линдемана позволяет также установить зависимость константы скорости реакции от давления. Скорость мономолекулярной реакции может быть выражена равенством

$$\omega = k [A], \quad (\text{VIII, 188})$$

где k — опытная константа скорости.

Сравнение уравнений (VIII, 188) и (VIII, 183) дает

$$k = \frac{k_d k_p [A]}{k_d [A] + k_p}, \quad (\text{VIII, 189})$$

откуда

$$\frac{1}{k} = \frac{k_d}{k_d k_p} + \frac{1}{k_d [A]}. \quad (\text{VIII, 190})$$

Учитывая, что в газовой фазе

$$[A] = \frac{p_A}{RT} \quad (\text{VIII, 191})$$

(где p_A — парциальное давление вещества A), получим из (VIII, 181)

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{RT}{k_d} \cdot \frac{1}{p_A}, \quad (\text{VIII, 192})$$

где $k_\infty = k_d k_p / k_d$.

Для многих мономолекулярных реакций, например для разложения диметилового эфира, уравнение (VIII, 192) выполняется довольно хорошо и зависимость $1/k$ от $1/p_A$ прямолинейная.

При рассмотрении реакций в растворах нужно учитывать влияние растворителя на реагирующие частицы, так как при этом изменяются энергия активации, стерический фактор и трансмиссионный коэффициент в кинетических уравнениях.

К наиболее сильным взаимодействиям между частицами в растворе относятся взаимодействия между ионами, между ионами и диполями, а также между диполями. Поэтому при взаимодействии полярных или заряженных частиц наблюдается наиболее резкое влияние растворителя на скорость реакции. Значение константы скорости реакции между ионами зависит от ионной силы раствора (первичный солевой эффект). С увеличением ионной силы раствора

скорость реакции между одноименно заряженными ионами возрастает, а между разноименно заряженными уменьшается.

Сравним уравнения для константы скорости при проведении реакции



в газовой фазе [см. уравнение (VIII, 157); $\chi = 1$]

$$k = \frac{kT}{h} K^* = \frac{kT}{h} \cdot \frac{c_{AB}^*}{c_A c_B} \quad (\text{VIII, 193})$$

и в растворе. Для реакции в растворе константа равновесия выражается через активности и определяется уравнением

$$K_a^* = \frac{a_{AB^*}}{a_A a_B} = \frac{c_{AB^*}}{c_A c_B} \cdot \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \gamma_B}, \quad (\text{VIII, 194})$$

где γ_A , γ_B , γ_{AB^*} — коэффициенты активности веществ А, В и активного комплекса AB^* . Константа скорости реакции в растворе может быть выражена соотношением

$$k_p = \frac{kT}{h} \cdot \frac{c_{AB^*}}{c_A c_B} \cdot \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \gamma_B}. \quad (\text{VIII, 195})$$

Из (VIII, 193) и (VIII, 195) получим уравнение

$$k_p = k \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \gamma_B}. \quad (\text{VIII, 196})$$

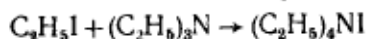
Уравнение (VIII, 196) называется уравнением Бренстеда — Бьеррума. Оно позволяет рассчитать константу скорости реакции в растворе, если известна константа скорости этой реакции в газовой фазе.

Если конфигурация активного комплекса мало отличается от исходных молекул, что наблюдается у большинства мономолекулярных реакций, то скорость реакции в растворе близка к скорости в газовой фазе. При взаимодействии между растворителем, исходными молекулами и активным комплексом происходит искажение поверхности потенциальной энергии реакции, что может привести к изменению энергии активации и скорости реакции по сравнению с реакциями в газовой фазе.

Влияние природы растворителя на скорость реакций в растворах изучалось Н. А. Меншуткиным, Н. А. Шиловым, С. Глестоном и др. Было установлено, что значительное число реакций имеют почти одинаковые скорости как в газовой среде, так и в ряде растворителей, независимо от природы последних. Так, например, мономолекулярная реакция разложения пятиоксида азота N_2O_5 в газовой фазе при 20° имеет константу скорости, равную $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$. При использовании в качестве растворителя хлороформа, дихлорэтана, нитрометана, жидкого брома и четыреххлористого углерода константы скорости соответственно равны $3,7 \cdot 10^{-6}$; $4,2 \cdot 10^{-6}$; $3,1 \cdot 10^{-6}$ и $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$. Для ряда бимолекулярных реакций

между алкоголями металлов и галоидными алкилами и динитробензолами скорость реакции почти не зависит от природы растворителя.

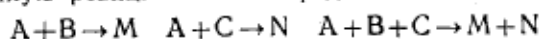
Наряду с этим многие очень медленные бимолекулярные реакции в растворах имеют скорость, сильно зависящую от природы растворителя. Классическим примером таких реакций может служить изученная Меншуткиным реакция между иодистым алкилом и триалкиламином с образованием иодистого тетраэтиламмония:



Например, при переходе от гексана к нитробензолу скорость реакции возрастает в 1380 раз. Причины медленного течения реакций в растворах могут быть разными и не всегда поддаются учету. Образование неустойчивых промежуточных соединений молекул растворителя с молекулами реагирующих веществ может ускорить реакцию, если при этом уменьшается энергия активации. Наименьшими являются скорости реакций в алифатических углеводородах, затем идут галоидопроизводные алифатических углеводородов и наибольшей скоростью обладают реакции в кетонах и спиртах, что можно связать с различной полярностью и поляризуемостью молекул этих веществ.

Особую группу представляют собой сопряженные реакции, когда самопроизвольно идущая в системе реакция вызывает протекание другой реакции, неосуществимой в отсутствие первой (Шилов). Это явление называется химической индукцией. Поэтому две реакции, одна из которых индуцирует протекание другой, называются сопряженными.

Сопряженную реакцию можно представить в виде схемы



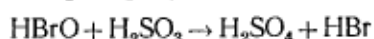
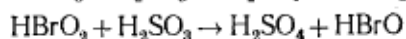
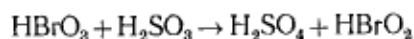
Вещество А, реагируя с веществом В, дает вещество М. Вещество А в отсутствие вещества В не взаимодействует с веществами С, но при взаимодействии веществ А, В и С образуются вещества М и N. Таким образом, вещество В реагируя с веществом А, вызывает реакцию между веществами А и С. Вещество А, участвующее в обеих реакциях, называется актором; вещество В, легко реагирующее с актором и индуцирующее реакцию А с С, называется индуктором; вещество С, воспринимающее индукцию, — акцептором. Отношение количеств, в которых актор распределяется между индуктором В и акцептором С, называется фактором или коэффициентом индукции I и определяется по уравнению

$$I = \frac{\Delta c_{\text{и}}}{\Delta c_{\text{а}}}, \quad (\text{VIII}, 197)$$

где $\Delta c_{\text{и}}$ — убыль концентрации индуктора; $\Delta c_{\text{а}}$ — убыль концентрации акцептора.

Сопряженные реакции осуществляются в том случае, если промежуточные вещества первой стадии служат исходными для последующей стадии, вступая во взаимодействие с акцептором.

Примером сопряженной реакции может служить реакция между бромноватой кислотой и смесью сернистой и мышьяковистой кислот. Кислота HBrO_3 непосредственно окисляет H_2SO_3 , но не окисляет H_3AsO_3 . При действии HBrO_3 на смесь H_2SO_3 и H_3AsO_3 окисляются обе последние кислоты. Это становится понятным, если считать, что процесс окисления H_2SO_3 идет по стадиям:



Промежуточные вещества HBrO_2 и HBrO окисляют мышьяковистую кислоту до мышьяковой кислоты. В рассматриваемой реакции HBrO_3 — актор, H_2SO_3 — индуктор и H_3AsO_3 — акцептор. Таким образом, промежуточное активное вещество связывает первичную и вторичную реакции и обеспечивает их совместное протекание. Функции актора, индуктора и акцептора не являются свойствами, закрепленными за теми или иными химическими соединениями. Одно и то же вещество, в зависимости от партнеров, может играть роль актора, индуктора или акцептора. В данной реакции H_3AsO_3 выступает как акцептор. В реакции, где смесь H_3AsO_3 и MnSO_4 окисляется перманганатом калия, H_3AsO_3 играет роль индуктора, а при взаимодействии H_3AsO_3 со смесью H_2CrO_4 и HBrO мышьяковистая кислота — актор.

Сопряженные химические реакции интересны в том отношении, что свободная энергия, выделяемая при самопроизвольном процессе, в котором участвует актор, может быть израсходована для образования вещества с большим запасом свободной энергии.

В. ЦЕПНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 115. Основные понятия кинетики цепных реакций

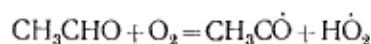
Цепными реакциями называются химические реакции, в которых появление активной частицы вызывает большое число превращений неактивных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте реакции. В ходе цепной реакции активирование одной частицы приводит к тому, что не только данная частица, но последовательно целый ряд других частиц вступает в реакцию, в результате чего, кроме продуктов реакции, возникают новые активные частицы. Активными частицами могут быть свободные атомы, ионы, радикалы и возбужденные молекулы. Свободные радикалы представляют собой частицы, содержащие хотя бы один неспаренный электрон и поэтому обладающие ненасыщенными валентностями.

В зависимости от типа химической реакции свободная валентность у радикала или сохраняется, или исчезает. Исчезновение свободной валентности может произойти при взаимодействии свобод-

ного радикала со стенкой сосуда, молекулой примеси или растворителя, с другим свободным радикалом или с соединением переходного металла, способным отнять или передать ему один электрон. Взаимодействие свободных радикалов с насыщенными молекулами приводит к образованию новых свободных радикалов, которые в свою очередь вступают в реакцию. Этот процесс происходит до тех пор, пока свободный радикал не перестанет существовать.

Таким образом в цепных реакциях превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляется путем регулярного чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов, сохраняющих свободную валентность. К цепным реакциям относятся реакции сгорания топлива, окисления молекулярным кислородом, хлорирования и бромирования, многие процессы полимеризации, крекинг тяжелых нефтепродуктов, процессы получения ядерной энергии и др.

Цепная реакция начинается с зарождения цепи, т. е. с образования свободных радикалов. Например, в цепной реакции крекинга этана образуются два одинаковых радикала: $C_2H_6 \rightarrow 2\dot{C}H_3$. Цепная реакция окисления уксусного альдегида кислородом начинается со стадии образования двух разных радикалов:



Иногда зарождение цепей осуществляется на стенках реакционных сосудов в результате гетерогенной реакции, а также за счет каких-либо внешних воздействий на систему, например, при действии света, излучений и др. После зарождения цепи наступает ее развитие, что характеризуется длиной цепи. Длиной цепи называется число молекул данного исходного вещества, которые прореагировали в результате одного элементарного акта зарождения цепи. Длина цепи зависит от соотношения между числом цепей, возникающих и исчезающих в единицу времени, т. е. от соотношения между числом активных молекул, образующихся в единицу времени и расходуемых на получение продуктов реакции и другие процессы.

Под обрывом цепи надо понимать процесс, в результате которого активные частицы или исчезают, или дезактивируются. Обрыв цепей может привести к прекращению реакции. Поэтому для течения цепных реакций, в особенности с длинными цепями, очень важное значение имеет форма реакционного сосуда. Например, в узких длинных трубках реакция может идти очень медленно, а в шарообразном сосуде интенсивнее, так как в узких трубках цепи могут чаще обрываться при столкновениях активных частиц со стенками трубки. Обрыву цепей способствует также наличие в сосуде частиц примесей. Для цепных реакций характерна зависимость их скорости от присутствия инертных веществ и от удельной поверхности реакционного сосуда, под которой понимается отношение площади поверхности сосуда к его объему.

Примером цепной реакции может служить процесс образования хлористого водорода из газообразных водорода и хлора. Смесь этих газов при комнатной температуре и в темноте совершенно стабильна, но бурно реагирует после введения в нее очень малого количества паров натрия:



.....



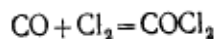
При взаимодействии атомов Na с молекулами Cl_2 происходит образование активных частиц $\dot{\text{Cl}}$, т. е. зарождение цепи [стадия (1)]. Затем идет развитие цепи [стадии (2), (3)]. В стадиях (4) и (5) происходит обрыв цепи в результате дезактивации атомов при ударе о стенки сосуда и об инертные частицы и образования молекул H_2 и Cl_2 . В реакции образования хлористого водорода бурному ее протеканию способствует довольно большая экзотермичность, составляющая 92,3 кдж/моль, в результате чего процесс заканчивается взрывом. Аналогичным образом протекает реакция между бромом и водородом. Образование окиси азота NO из кислорода и азота также осуществляется по цепному механизму. Зарождение цепи получается при диссоциации O_2 , так как энергия связи у O_2 в два раза меньше, чем у N_2 . Цепной механизм развивается по схеме $\text{O}_2 = 2\text{O}$
 $\text{O} + \text{N}_2 = \text{NO} + \dot{\text{N}}$ $\dot{\text{N}} + \text{O}_2 = \text{NO} + \dot{\text{O}}$ и т. д.

Примером цепной реакции полимеризации может служить процесс получения поливинилхлорида из газообразного хлористого винила $\text{CH}_2=\text{CHCl}$.

§ 116. Основы теории цепных реакций

Известны две разновидности цепных реакций: с неразветвленными и с разветвленными цепями. Первые возникают в том случае, если одна активная частица при своем взаимодействии вызывает образование только одной новой активной частицы.

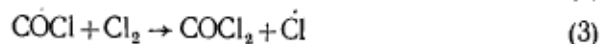
Кинетическое уравнение цепных реакций с неразветвленными цепями может быть получено при помощи метода стационарных концентраций Боденштейна. Например, скорость реакции образования фосгена



определяется эмпирическим уравнением

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}. \quad (\text{VIII, 198})$$

Полагаем, что эта реакция относится к цепным реакциям с неразветвленными цепями:



Первоначальный процесс зарождения [стадия (1)] представляет собой бимолекулярную реакцию диссоциации молекулы хлора при столкновении ее с частицами М, которыми могут быть молекула Cl_2 , СО или какого-либо другого газа. Затем идет развитие цепей [стадии (2), (3), (2') ...]. Обрыв цепей происходит в стадиях (4) и (5). При этом активные частицы — атомы хлора — рекомбинируют в результате тройных столкновений в неактивные молекулы хлора.

Если обозначить константы скоростей пяти элементарных стадий реакции соответственно через k_1 , k_2 , k_3 , k_4 и k_5 и написать их кинетические уравнения, то на основе метода стационарных концентраций Боденштейна можно получить теоретическое уравнение для определения скорости образования фосгена:

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = \frac{k_2 k_3 [\text{CO}] \sqrt{\frac{k_1}{k_2} [\text{Cl}]^3}}{k_4 + k_5 [\text{Cl}_2]}. \quad (\text{VIII, 199})$$

Уравнение (VIII, 199) совпадает с эмпирическим уравнением (VIII, 198) при условии, если константа скорости стадии (3) меньше, чем (4): $k_3 \ll k_4$. Если в результате одного элементарного акта регенерируются две или больше активных частиц, то образуется реакция с разветвленными цепями. Примером такого процесса цепной реакции с разветвленными цепями может служить реакция окисления водорода кислородом, протекающая по схеме



В этой цепной реакции наряду с образующимися радикалами $\text{OH}\dot{\text{O}}$ и $\dot{\text{H}}$, обеспечивающими развитие неразветвленной цепи, в стадии (1) возникает атом кислорода, имеющий две свободные валентности,

Он взаимодействует с молекулой H_2 в стадии (3) и вызывает появление двух добавочных радикалов OH и H , начинающих новые цепи. Образовавшиеся активные частицы в результате разветвленной цепной реакции вызывают превращение большой массы исходных веществ в конечные продукты, что может привести к взрыву или воспламенению.

Для регулирования скорости и торможения разветвленных цепных реакций в реакционную смесь добавляют вещества, называемые замедлителями и ингибиторами; обрывая цепи, они уменьшают скорость процесса. Таким образом ведет себя, например, тетраэтиловый свинец, прибавляемый в небольших количествах к авиационным и автомобильным бензинам. Переходя вместе с бензином в паробразное состояние в камере двигателя, тетраэтилсвинец обрывает цепи при горении топлива. При хранении мономеров часто добавляют ингибиторы, чтобы предотвратить цепную реакцию самопроизвольной полимеризации.

Рассмотрим элементарную вероятностную теорию цепных реакций.

Скорость цепной реакции ω равна числу молекул продукта реакции, образующихся за 1 сек, и может быть выражена уравнением

$$\omega = n_0 \nu, \quad (\text{VIII, 200})$$

где n_0 — число активных частиц, зарождающихся в 1 сек, которое равно числу зарождающихся цепей в 1 сек; ν — средняя длина цепи, равная числу ее звеньев. Обозначим через β вероятность обрыва цепи, которую можно определить

$$\beta = \frac{1}{\nu}. \quad (\text{VIII, 201})$$

Подставляя (VIII, 201) в (VIII, 200), можно рассчитать скорость неразветвленной цепной реакции:

$$\omega = \frac{n_0}{\beta}. \quad (\text{VIII, 202})$$

В присутствии посторонних примесей вероятность β складывается из двух слагаемых: вероятности β_1 обрыва цепей в отсутствие примеси и вероятности β_2 обрыва цепей на частицах примесей. Так как величина β_2 пропорциональна концентрации c примеси, то

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 = \beta_1 + Kc. \quad (\text{VIII, 203})$$

Подставляя (VIII, 203) в (VIII, 202), получим

$$\omega = \frac{n_0}{\beta_1 + Kc}. \quad (\text{VIII, 204})$$

Если $Kc \gg \beta_1$, то уравнение (VIII, 204) примет вид

$$\omega = \frac{n_0}{Kc}. \quad (\text{VIII, 205})$$

Например, присутствие в реакционной смеси кислорода уменьшает во много раз скорость реакции образования хлористого водорода.

Для цепных реакций с разветвленными цепями, кроме вероятности обрыва цепей, необходимо также учитывать вероятность разветвления цепей. Обозначим δ вероятность разветвления цепи на данном звене. Тогда вероятность обрыва цепей уменьшится и станет равной $\beta - \delta$. При этом уравнение (VIII, 202) преобразуется:

$$\omega = \frac{n_0}{\beta - \delta}. \quad (\text{VIII, 206})$$

Если обрывы преобладают над разветвлениями, то $\beta \gg \delta$ и реакция идет стационарно, как и в случае неразветвленных цепей. Если вероятность разветвления δ приближается к вероятности обрыва β , то цепи быстро разветвляются и скорость реакции возрастает. Когда δ становится равной β , скорость реакции в соответствии с уравнением (VIII, 206) должна быть бесконечно большой. При этом скорость реакции быстро растет и наблюдается переход от медленной стационарной реакции к самоускоряющемуся процессу, заканчивающемуся воспламенением или взрывом.

§ 117. Горение и взрыв

Горением называются химические реакции окисления, сопровождающиеся свечением и значительным выделением тепла; к ним отно-

сятся, например, реакции соединения углерода с кислородом, водорода с кислородом или хлором и др.

Взрывом называется процесс очень быстрого выделения энергии, связанного с внезапным изменением состояния вещества, в результате чего в среде образуется ударная или взрывная волна. При ядерном взрыве совершается мгновенный переход внутриядерной энергии атомных ядер в кинетическую энергию их осколков.

Различают цепной и тепловой взрывы. Цепной взрыв, или воспламенение, наблюдается при протекании цепных реакций с разветвленными цепями. Эти реак-

ции характеризуются верхним и нижним пределами воспламенения, которые зависят от температуры. Так, например, для водородно-кислородных смесей при 25°C и общем давлении 760 мм рт. ст. нижний предел воспламенения составляет 5,7 об. % кислорода, верхний предел — 95 об. % кислорода*. Существуют аналогичные пределы для хлоро-водородных и других горючих смесей.

Зависимость нижнего и верхнего пределов воспламенения от температуры представлена на рис. 93. Кривая CAB является границей

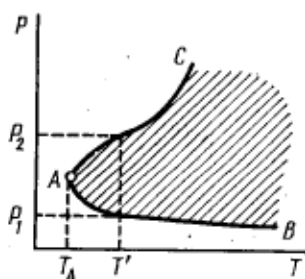


Рис. 93. Полуостров воспламенения. Зависимость границ воспламенения и взрываемости от температуры и давления

* Эти пределы в зависимости от формы сосуда и содержания примесей в газовой смеси могут меняться.

самовоспламенения горючей смеси. Ветвь AB отвечает нижнему, а ветвь AC — верхнему пределу давления. В заштрихованной области реакция достигает стадии самовоспламенения или взрыва (полуостров воспламенения); вне этой области реакция течет медленно и стационарно. Ниже температуры T_A самовоспламенение не наступает ни при каких давлениях. Температуре T' соответствует нижний предел давления P_1 и верхний P_2 , ниже и выше которых самовоспламенение также невозможно. Полуостров самовоспламенения характерен для реакций с разветвленными цепями. Если цепная реакция в горючей смеси протекает ниже нижнего предела давления, то цепи не развиваются из-за их обрыва на стенках сосуда. Поэтому нижний предел воспламенения зависит от состава смеси, диаметра сосуда и материала его стенок; от температуры он зависит незначительно. С ростом давления обрыв цепей затрудняется, они сильно разветвляются, реакция идет самоускоряясь и заканчивается самовоспламенением и взрывом. При достижении верхнего предела воспламенения разветвление цепей снова затрудняется из-за их обрыва в объеме в результате тройных столкновений с частицами загрязнений, концентрация которых растет с давлением. Верхний предел воспламенения зависит от температуры, природы и количества примесей и мало зависит от формы сосуда, его диаметра и состояния стенок.

Возникновение цепного воспламенения или взрыва объясняется лавинообразным нарастанием числа активных частиц (свободных радикалов) при постоянной температуре в результате протекания разветвленной цепной реакции.

Тепловое воспламенение возникает при экзотермической реакции и нарушении теплового равновесия, когда выделение тепла при химической реакции становится больше теплоотдачи. При медленном протекании реакции окисления теплота успевает отводиться в окружающее пространство и температура в зоне реакции окисления лишь немного выше температуры окружающей среды.

При быстром протекании экзотермических реакций тепло не успевает отводиться в окружающую среду и температура в зоне реакции начинает повышаться. По мере нагревания реагирующих веществ скорость реакции быстро увеличивается, а вместе с этим увеличивается и скорость тепловыделения. Одновременно растет и скорость теплоотдачи, но медленнее, чем скорость тепловыделения. Скорость реакции и, следовательно, скорость тепловыделения возрастают с повышением температуры по экспоненциальному закону (уравнение Аррениуса). Скорость теплоотдачи растет с температурой линейно, так как тепловой поток прямо пропорционален градиенту температуры. Начиная с некоторой температуры, теплоотдача отстает от теплообразования и реагирующая система саморазогревается, причем этот процесс идет ускоренно. В результате при повышении температуры реакция может закончиться воспламенением и взрывом. Температура, после достижения которой нарушается тепловое равновесие, называется температурой самовоспламенения; она служит характеристикой жидкого и газообразного топлива.

Температура воспламенения T_v определяется по уравнению

$$T_v = \frac{E}{2R} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4R}{E} T_0} \right), \quad (\text{VIII, 207})$$

где E — энергия активации реакции; T_0 — температура окружающей среды. Максимальное значение температуры воспламенения $T_{v, \max}$ соответствует условию, когда $T_0 = E/4R$:

$$T_{v, \max} = \frac{E}{2R}. \quad (\text{VIII, 208})$$

Если температура окружающей среды $T_0 > E/4R$, то стационарное течение реакций горения невозможно, теплота не будет успевать отводиться в окружающее пространство и произойдут воспламенение и взрыв.

Быстрое повышение температуры при воспламенении и взрыве увеличивает давление газов. Если давление не успевает передаться окружающей среде, то возникает сильное адиабатное сжатие, в результате чего соседние зоны нагреваются до температуры воспламенения и загораются.

§ 118. Фотохимические реакции

Фотохимия изучает химические процессы, идущие при воздействии на вещество света или же сопровождающиеся свечением. Фотохимические реакции называются фотолизом; они могут совершаться в твердых, жидких и газообразных телах. Фотохимические реакции возникают под влиянием видимого света, инфракрасных и ультрафиолетовых лучей с длинами волн от 1000 до 10000 Å. Энергия этих квантов равна от 120 до 1200 кдж/моль или от 1,2 до 12 эв. Поглощение энергии электромагнитных колебаний усиливает вращательное движение молекул или колебания атомов и атомных групп, составляющих молекулу, и может приводить к возбуждению электронов наружных оболочек атомов и появлению активных частиц. Под действием света протекают многие химические процессы. Хлорирование органических веществ хорошо идет под действием ультрафиолетового света. Фотографический процесс основан на фотохимической реакции разложения бромистого серебра под действием видимого света. Исключительно важное значение имеет фотосинтез углеводов в природе, протекающий в зеленых листьях растений.

Эйнштейн и Штарк на основе представления о квантовой природе света и строения молекул установили закон фотохимической эквивалентности, согласно которому каждая молекула, реагирующая под действием света, поглощает один квант радиации, вызывающей реакцию. Из этого закона следует, что в фоточувствительной системе, находящейся под воздействием излучения с частотой ν , на каждый поглощенный квант излучения $h\nu$ приходится одна активированная молекула. По закону Эйнштейна и Штарка количество энергии E_m ,

поглощаемой одной грамм-молекулой вещества, определяется по уравнению

$$E_m = N_A h \nu = \frac{N_A h c}{\lambda}, \quad (\text{VIII, 209})$$

где N_A — число Авогадро; h — постоянная Планка; ν — частота; c — скорость света; λ — длина волны.

Если подставить в уравнение (VIII, 209) численные значения постоянных N_A , h и c , то

$$E_m = \frac{1,196 \cdot 10^6}{\lambda} \frac{\text{кдж}}{\text{моль}} = \frac{1,24 \cdot 10^4}{\lambda} \text{ эв.}$$

Большими энергией и химической активностью обладают колебания с меньшей длиной волны. В видимом свете наиболее активными являются фиолетовые лучи с $\lambda = 4000 \text{ \AA}$; для них $E = 297 \text{ кдж/моль}$. Наименее активна красная часть спектра, где $\lambda = 7500 \text{ \AA}$; для нее $E = 159 \text{ кдж/моль}$.

Число молей вещества, которое в единицу времени в единице объема активируется под действием радиации и может участвовать в первичной фотохимической реакции, в соответствии с (VIII, 209) можно рассчитать по уравнению

$$\omega = \frac{E}{E_m} = \frac{E}{N_A h \nu}, \quad (\text{VIII, 210})$$

где E — световая энергия, которая поглощается единицей объема системы в единицу времени.

При опытной проверке закона фотохимической эквивалентности Эйнштейна — Штарка часто обнаруживается расхождение между числом частиц, которое активируется под действием радиации (числом поглощенных квантов), и числом прореагировавших молекул.

Сложность общего течения фотохимических реакций зависит от последующих вторичных реакций, идущих без воздействия света, в связи с чем для характеристики фотохимических процессов введено понятие квантового выхода γ , который равен отношению числа действительно прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов.

Таким образом, скорость фотохимической реакции определяется по уравнению

$$\omega_2 = \gamma \omega_1 = - \frac{dc}{dt} = \frac{\gamma}{N_A h \nu} E. \quad (\text{VIII, 211})$$

Поглощенную энергию E можно выразить через другие величины. По закону Ламберта — Бера интенсивность I светового потока после прохождения через слой вещества толщиной l равна

$$I = I_0 e^{-\epsilon c l}, \quad (\text{VIII, 212})$$

где I_0 — начальная интенсивность светового потока радиации; c — концентрация вещества, поглощающего свет; ε — молекулярный коэффициент поглощения. Отсюда поглощенная энергия E равна

$$E = I_0 - I = I_0(1 - e^{-\varepsilon cl}). \quad (\text{VIII, 213})$$

Подставляя уравнение (VIII, 213) в (VIII, 212), получим наиболее общее выражение для скорости фотохимической реакции:

$$\omega = \frac{\gamma}{N_A h\nu} I_0(1 - e^{-\varepsilon cl}). \quad (\text{VIII, 214})$$

Квантовый выход γ может меняться от 10^{-3} до 10^6 . При $\gamma < 1$ световая энергия, поглощаемая молекулами, частично расходуется ими на какие-нибудь побочные процессы, например на соударения с молекулами другого вещества, или она поглощается молекулами других веществ, не участвующих в реакции. Квантовый выход может снижаться также вследствие самопроизвольного протекания обратного процесса. Отклонения в сторону $\gamma > 1$ наблюдаются, если реакция является цепной. При этом поглощение молекулой одного кванта приводит к появлению активной частицы, вызывающей развитие цепи, и квантовый выход повышается до очень больших значений.

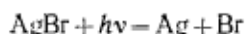
Среди многочисленных фотохимических реакций особое значение имеет реакция ассимиляции углерода растениями, без которой не могла бы существовать жизнь на земле. Эта реакция может быть записана в виде



Квантовый выход этой реакции близок к 0,1 на одну молекулу CO_2 или O_2 . Механизм реакции ассимиляции углерода растениями до сих пор полностью не выяснен. Сильно эндотермический процесс усвоения двуокиси углерода растениями с образованием углеводов осуществляется за счет энергии солнечных лучей.

Фотография, открытая Ньепсом (1826) и впервые практически осуществленная Дагерром (1839), представляет собой наиболее важное практическое применение фотохимических процессов. В основе фотографического процесса лежит способность галоидных солей серебра разлагаться под действием света с выделением металлического серебра. Светочувствительный слой фотопленки толщиной от 0,3 до 5 $\mu\text{м}$ представляет собой в основном эмульсию бромида серебра в желатине.

Фотографируемое изображение проектируется на светочувствительный слой, в освещенных местах которого идет фотохимическая реакция



Образующиеся атомы брома связываются желатиной, а атомы серебра дают скрытое изображение, так как количество выделившегося серебра еще так мало, что внешний вид эмульсии не изменяется. Те участки, которые подвергались более сильному освещению, содер-

жат больше выделившегося серебра. Мельчайшие частицы серебра являются зародышами новой фазы, облегчающими дальнейшее разложение бромида серебра под действием восстановителей при проявлении, при котором получается видимое (негативное) изображение предмета. Оставшийся неразложившимся бромид серебра удаляется раствором гипосульфита натрия.

Галоидные соли серебра нечувствительны к длинноволновым участкам спектра, начиная с зеленого, и этот свет ими не поглощается. Добавление соответствующих органических красителей — сенситизаторов, адсорбирующихся на зернах галогенида серебра, делает светочувствительный слой восприимчивым к тем или другим длинноволновым участкам спектра.

Сенситизаторами называются вещества, которые сами не участвуют непосредственно в фотохимической реакции, но поглощают кванты света и передают их реагентам. Примером сенситизированной реакции может служить фотохимическое разложение молекулярного водорода в присутствии паров ртути. Ртутная линия с длиной волны $2527 \text{ \AA}$ в спектре ртутной лампы имеет квант достаточной величины для расщепления молекул водорода. Для моля этих квантов энергия $E = 471,5 \text{ кдж}$, тогда как энергия связи молекул водорода равна 436 кдж/моль . Тем не менее молекулы водорода не разлагаются при освещении газа ртутной лампой, так как они не поглощают кванты света с такой длиной волны. Если прибавить к водороду пары ртути, то последние поглощают кванты с длиной волны $2527 \text{ \AA}$ и затем передают энергию возбуждения молекулам водорода, которые распадаются на атомы. Значительное число атомов ртути из возбужденного состояния переходят обратно в нормальное состояние, отдавая квант света в виде резонансного свечения до того, как они успеют передать энергию возбуждения молекулам водорода. Квантовый выход рассмотренной сенситизированной реакции меньше единицы.

К фотохимическим процессам относится также люминесценция, которая подразделяется на флуоресценцию (фотолюминесценцию), фосфоресценцию и хемилюминесценцию.

§ 119. Радиационно-химические реакции

Радиационная химия изучает химические реакции, протекающие в веществе при воздействии на него излучений высоких энергий, т. е. при прохождении через него пучков ионизирующих частиц. Радиационно-химические реакции называют радиолизом. К ионизирующим излучениям относятся рентгеновские и γ -лучи, а также пучки электронов, протонов, нейтронов, α -частиц и др.

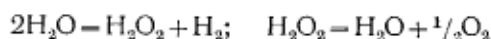
Радиолиз существенно отличается от фотолиза. Поглощение излучений, обладающих значительно большей энергией, чем видимые, инфракрасные или ультрафиолетовые лучи, вызывает возбуждение или отрыв электронов от внутренних оболочек атомов. Первичный акт взаимодействия излучений высоких энергий с веществом

вызывает ионизацию вещества, что разрушает связи между атомами в молекулах и образует химически активные частицы: свободные радикалы, валентно-ненасыщенные атомы, ионы и возбужденные молекулы. Все это может привести к образованию большого числа различных химических соединений, отличающихся по своему строению, устойчивости и свойствам.

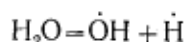
Излучения высоких энергий обладают сильным химическим действием, однако различие и специфика их действия большей частью обусловлены вторичными процессами, так как первичными являются процессы отделения или возбуждения внутренних электронов. Например, при воздействии на вещество α -частиц последние захватывают электроны, в результате чего образуются электронейтральные атомы гелия и однозарядные ионы. При взаимодействии вещества с γ -лучами, имеющими длины волн от 1,5 до 0,01 Å и соответствующие им энергии от $0,8 \cdot 10^4$ до $1,2 \cdot 10^6$ эв, происходит сильная ионизация вещества. Рентгеновские лучи действуют аналогично γ -лучам. Нейтроны, проходя через вещество, взаимодействуют с ядрами и сливаются с ними с образованием изотопов, которые в свою очередь в результате распада могут дать новые элементы.

Количество энергии, поглощенное при облучении 1 г вещества, называется поглощенной дозой излучения, измеряемой в радах; 1 рад равен 100 эрг поглощенной энергии независимо от вида ионизирующего излучения. Дозы рентгеновского и γ -излучений измеряют в рентгенах; 1р энергии эквивалентен 0,87 рад. Радиационно-химические процессы являются весьма сложными и механизм их во многих случаях неизвестен.

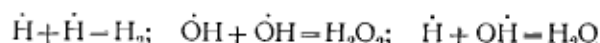
Рассмотрим процессы радиоллиза воды и водных растворов. При действии излучений высоких энергий на воду происходит суммарная реакция



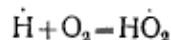
Первичное химическое действие излучения на воду приводит к образованию свободного радикала гидроокисла и атома водорода по схеме



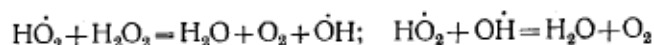
Если вода облучается α -частицами или протонами и электронами малой энергии, то большое число радикалов возникает вдоль пути частиц. Реагируя друг с другом, радикалы могут образовывать водород, перекись водорода и воду:



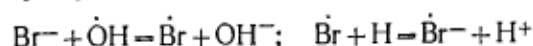
Если в воде содержится растворенный из воздуха кислород, то это приводит к образованию радикалов HO_2 по реакции



Эти радикалы вступают в реакцию с перекисью водорода и гидроксилом:



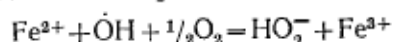
Многие окислительно-восстановительные реакции, протекающие в водных растворах под действием излучений высоких энергий, можно объяснить образованием радикалов $\dot{\text{H}}$, $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{H}}\text{O}_2$. В присутствии, например, брома происходят следующие реакции:



При облучении раствора $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2$ в отсутствие кислорода воздуха протекает реакция



В присутствии растворенного кислорода эта реакция протекает с образованием радикалов $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ по схеме



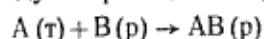
Образование свободных радикалов и атомов с ненасыщенной валентностью, происходящее при облучении, было использовано для процессов полимеризации стирола, акрилонитрила и других веществ, для получения дифенила из бензола и т. п.

Под действием γ -лучей в полиэтилене и в других полимерах увеличивается число поперечных связей, что повышает прочность и стойкость полимера.

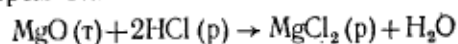
Г. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

§ 120. Гетерогенные процессы при нестационарной диффузии

Гетерогенные процессы — это процессы, протекающие на границе двух фаз. Примерами гетерогенных процессов могут служить процессы растворения, кристаллизации, испарения, конденсации, химическая реакция на границе двух фаз, электрохимические процессы на границе электрод — раствор электролита и гетерогенный катализ. Гетерогенные процессы могут протекать на границе между разными фазами: твердая — твердая, твердая — жидкая, твердая — газообразная, жидкая — жидкая, жидкая — газообразная. Пусть твердое вещество $\text{A}(\text{т})$ реагирует на поверхности с веществом в растворе $\text{B}(\text{р})$ с образованием продукта реакции $\text{AB}(\text{р})$ в растворе:



К такого типа реакциям относится реакция между твердой окисью магния и раствором соляной кислоты:



Эта реакция протекает на границе фаз $\text{MgO}(\text{т})$ — раствор.

Гетерогенный процесс состоит из нескольких стадий: доставки вещества из раствора к поверхности твердого тела, собственно химической реакции на поверхности твердого тела и отвода продуктов реакции от поверхности в глубь раствора. Могут быть и другие стадии. Так, например, дополнительное химическое превращение исходного вещества в растворе: ассоциация или диссоциация молекул, изменение состава компонента и т. п.; или дополнительные химические превращения продукта реакции у поверхности твердого тела: рекомбинация, димеризация, протонизация и т. п. Каждая из этих стадий может быть лимитирующей, т. е. иметь самую малую константу скорости и оказывать наибольшее сопротивление процессу.

Доставка вещества к границе между фазами может осуществляться за счет конвекции и диффузии. Конвекцией называется перемещение всей среды в целом. Конвекция раствора на границе с твердой поверхностью может происходить из-за разной плотности раствора в объеме раствора и вблизи поверхности твердого тела, что вызывается неодинаковой концентрацией или температурой раствора. Конвекцию можно создавать также перемещением твердого тела в растворе или раствора вблизи поверхности твердого тела.

Диффузией называется перемещение молекул вещества в неподвижной среде под влиянием градиента концентрации. Скоростью диффузии называется количество вещества, проходящее через данное поперечное сечение в единицу времени. Количественные закономерности диффузии описываются двумя уравнениями Фика. Согласно первому уравнению Фика скорость диффузии dm/dt пропорциональна площади S поперечного сечения и градиенту концентрации dc/dx :

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{dc}{dx}, \quad (\text{VIII, 215})$$

где D — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии. Если принять $S = 1 \text{ см}^2$ и $dc/dx = 1 \text{ моль/см}^4$, то $D = dm/dt$. Таким образом, коэффициент диффузии равен скорости диффузии через сечение, равное единице, при градиенте концентрации равном единице. Размерность $D \text{ см}^2/\text{сек}$.

При выводе уравнения (VIII, 215) предполагается, что вещество диффундирует в направлении, противоположном оси x , поэтому производная dc/dx — положительна.

С увеличением температуры коэффициент диффузии вещества в растворе растет, так как коэффициент вязкости растворителя уменьшается. Зависимость коэффициента диффузии от температуры можно получить следующим образом. Коэффициент вязкости экспоненциально зависит от температуры:

$$\eta = \eta^0 e^{\frac{E_\eta}{RT}}, \quad (\text{VIII, 216})$$

где E_η — энергия активации вязкого течения жидкости; η^0 — коэффициент, который приближенно можно считать не зависящим от температуры. Для зависимости между коэффициентом диффузии

и фактором трения ϱ Эйнштейн получил следующее приближенное соотношение:

$$D = \frac{kT}{\varrho}, \quad (\text{VIII, 217})$$

где ϱ — фактор трения — это коэффициент пропорциональности между силой, действующей на движущееся тело, и его скоростью. Для шара радиусом r , движущегося в непрерывной среде, Стокс получил выражение

$$\varrho = 6\pi\eta r. \quad (\text{VIII, 218})$$

Из (VIII, 217) и (VIII, 218) получаем

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta N_A}. \quad (\text{VIII, 219})$$

Уравнение (VIII, 219) называется уравнением Стокса — Эйнштейна.

Несмотря на то, что движение молекулы в растворе довольно сильно отличается от движения шара в непрерывной среде, уравнение (VIII, 219) достаточно хорошо передает зависимость коэффициента диффузии от разных факторов, в частности от температуры. Учитывая (VIII, 216), получим из уравнения (VIII, 219) (считая приближенно $E_D \approx E_\eta$):

$$D = D^0 e^{-E_D/RT}, \quad (\text{VIII, 220})$$

$$\lg D = \lg D^0 - \frac{E_D}{2.3R} \frac{1}{T}, \quad (\text{VIII, 221})$$

$$D^0 = \frac{RT}{6\pi\eta^0 N_A}. \quad (\text{VIII, 222})$$

Опыт подтверждает линейную зависимость $\lg D - 1/T$. При изменении температуры на 1° коэффициент диффузии многих веществ меняется на 3—4%.

Второе уравнение Фика можно вывести, если рассмотреть два поперечных сечения 1 см^2 на расстоянии dx друг от друга. Если скорость диффузии через первое сечение равна $D \, dc/dx$, то через второе сечение на расстоянии dx (по направлению диффузии вещества) она равна

$$D \frac{d(c - dc)}{dx}.$$

Расстояние dx частица пройдет (продиффундирует) за время dt . Отсюда изменение концентрации вещества в элементе объемом

$1 \times dx \text{ см}^3$ в единицу времени равно (для линейной диффузии в направлении, противоположном x):

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D \frac{dc}{dx} - D \frac{d(c-dc)}{dx}}{dx}. \quad (\text{VIII, 223})$$

или

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (\text{VIII, 223a})$$

Выражение (VIII, 223a) называется вторым уравнением Фика.

Если диффузия происходит в пространстве, то второе уравнение Фика примет вид

$$\frac{dc}{dt} = D \nabla^2 c, \quad (\text{VIII, 224})$$

$$\nabla^2 c = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad (\text{VIII, 224a})$$

где ∇^2 — оператор Лапласа.

Задавая начальные и граничные условия, можно путем интегрирования второго уравнения Фика (VIII, 224) получить выражение для скорости гетерогенного процесса, лимитируемого процессом диффузии.

Различают диффузию линейную и пространственную; полубесконечную и ограниченную; стационарную и нестационарную. Линейная диффузия происходит в одном направлении, пространственная — в разных направлениях. Диффузия называется полубесконечной, если фронт диффузии в процессе гетерогенной реакции не успевает достигнуть границы системы; диффузия будет ограниченной, если фронт диффузии достигает границы системы. Под фронтом диффузии понимается граница внутри раствора, где еще не заметны изменения в концентрации, вызванные процессом диффузии. При стационарной диффузии концентрация вещества в любой данной точке пространства не меняется со временем; при нестационарной меняется.

Для нестационарной линейной полубесконечной диффузии, когда вещество диффундирует, например, вдоль длинной цилиндрической трубки, а реагирующей твердой поверхностью является дно этого цилиндра, начальные и конечные условия будут следующие. В начальный момент времени, когда реакция на поверхности еще не началась, концентрация вещества вблизи поверхности c^S равна его концентрации c_0 в объеме раствора: $t=0$ и $c^S = c_0$ (начальное условие). Если реакция на поверхности протекает очень быстро, то в любой момент времени после начала процесса концентрация у поверхности равна практически нулю: $t > 0$ и $c^S = 0$ (первое граничное условие). Кроме того, при полубесконечной диффузии концентрация в глубине раствора должна оставаться постоянной: $t > 0$; $x = \infty$ и $c(x, t) = c_0$ (второе граничное условие). Решение второго

уравнения Фика (VIII, 223 а) при этих начальном и граничных условиях имеет вид

$$c(x, t) = c_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erf} z; \quad (\text{VIII, 225})$$

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz; \quad (\text{VIII, 226})$$

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (\text{VIII, 227})$$

где $c(x, t)$ — концентрация вещества в данной точке на расстоянии x от поверхности твердого тела и в момент времени t ; $\operatorname{erf} z$ — интеграл ошибок в уравнении (VIII, 226), который часто встречается при решении различных диффузионных задач; z — переменная интегрирования, которая в рассматриваемом случае меняется от 0 до ∞ . Интеграл ошибок $\operatorname{erf} z$ решается только приближенными методами интегрирования и его значения приводятся в специальных таблицах для разных значений верхнего предела интегрирования z . При

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \infty$$

(т. е. при $x = \infty$ или $t = 0$) $\operatorname{erf} z = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ и, следовательно, $c(x, t) = c_0$

в соответствии со вторым граничным и начальным условиями

На рис. 94 представлено изменение относительной концентрации вещества $c(x, t)/c_0$ с расстоянием x от поверхности твердого тела в разные промежутки времени $t_1 - t_4$. Процесс диффузии является нестационарным; при данном значении x концентрация $c(x, t)$ уменьшается со временем. При этом фронт диффузии с течением времени удаляется от реагирующей поверхности; толщина диффузионного слоя со временем увеличивается.

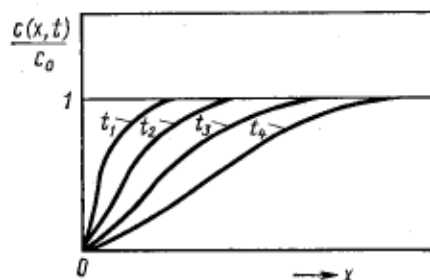


Рис. 94. Изменение концентрации вещества с расстоянием от поверхности твердого тела при нестационарном процессе ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$)

Диффузия считается полубесконечной, пока фронт диффузии за время гетерогенного процесса не дойдет до конца трубки с раствором.

Скорость гетерогенного процесса в соответствии с первым уравнением Фика (VIII, 215) описывается уравнением

$$v = \frac{dm}{dt} = -DS \left(\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad (\text{VIII, 228})$$

(начало координат $x=0$ помещаем на поверхности твердого тела и ось x направляем внутрь раствора). Находим производную от выражения (VIII, 225):

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} = c \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{d \operatorname{erf} z}{dz} = c \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} \frac{1}{2\sqrt{Dt}}. \quad (\text{VIII, 229})$$

При $x=0$ получим

$$\left(\frac{\partial c(x, t)}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}}. \quad (\text{VIII, 230})$$

Подставляя (VIII, 230) в (VIII, 228), получим уравнение для скорости нестационарного гетерогенного процесса, лимитируемого линейной полубесконечной диффузией:

$$v = \frac{dm}{dt} = Sc_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}. \quad (\text{VIII, 231})$$

По истечении достаточно большого времени скорость диффузии падает практически до нуля. На графике в координатах $v - \frac{1}{\sqrt{t}}$

опытные точки согласно уравнению (VIII, 231) должны располагаться на прямой, выходящей из начала координат.

Рассмотрим нестационарную сферическую полубесконечную диффузию, когда реагирующей твердой поверхностью является сфера и скорость процесса определяется диффузией вещества из раствора к этой поверхности. Гетерогенный процесс считаем быстрым и концентрацию вещества у поверхности принимаем равной нулю. При этом начальное и два граничных условия имеют вид:

$$\text{при } t=0 \quad c^S = c_0,$$

$$\text{при } t>0 \quad c^S = 0 \text{ и } c(\infty, t) = c_0.$$

При этих начальных и граничных условиях нужно решить второе уравнение Фика (VIII, 223 а). Скорость данного гетерогенного процесса может быть представлена уравнением

$$v = DS \left(\frac{\partial c(R, t)}{\partial R} \right)_{R=r}, \quad (\text{VIII, 232})$$

где r — радиус сферы.

Опуская математические операции, приводим окончательное выражение:

$$v = SDc \left(\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r} \right); \quad v = Sc \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} + \frac{SDc}{r}. \quad (\text{VIII, 232a})$$

Из уравнения (VIII, 232a) видно, что для нестационарной полубесконечной сферической диффузии по истечении длительного времени ($t \rightarrow \infty$) скорость гетерогенного процесса на сферической поверхности падает до некоторого постоянного значения:

$$v_{t \rightarrow \infty} = \frac{SDc}{r}.$$

Зависимость v от $1/\sqrt{t}$ линейная. При $1/\sqrt{t}=0$ эта прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный SDc/r .

Зная зависимость скорости диффузии v от времени t , можно определять коэффициенты диффузии реагирующих веществ в растворе или (активную) поверхность S реагирующего твердого тела (если известен коэффициент диффузии D).

§ 121. Гетерогенные процессы при стационарной конвективной диффузии

Гетерогенные процессы при стационарной конвективной диффузии осуществляются в перемешиваемых растворах.

Согласно законам гидродинамики поток жидкости вблизи поверхности твердого тела тормозится, причем слой жидкости молекуляр-

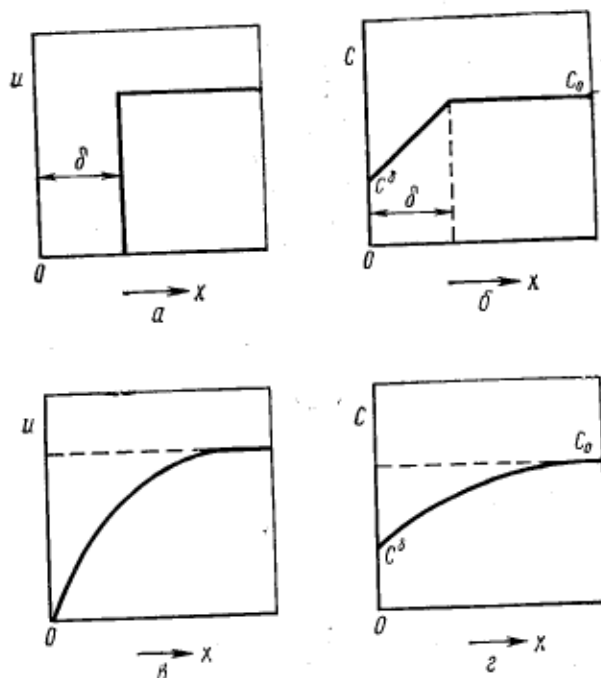


Рис. 95. Изменение скорости потока жидкости (а, в) и концентрации реагента в растворе (б, г) с расстоянием от поверхности твердого тела

ных размеров, непосредственно прилегающий к поверхности, прочно удерживается на ней и не перемещается относительно нее (рис. 95 в). Если раствор перемещается относительно реагирующей поверхности твердого тела, то реагент доставляется из раствора к ней за счет конвекции и диффузии (конвективной диффузии).

Математические выражения для скорости гетерогенных процессов при стационарной конвективной диффузии получаются обычно очень сложными. Поэтому рассмотрим вначале приближенную теорию стационарной конвективной диффузии (Нернст). Предположим, что вблизи поверхности твердого тела даже при наличии конвекции в растворе имеется неподвижный слой толщиной в несколько тысяч молекулярных размеров, так называемый эффективный диффузионный слой толщиной δ , через который доставка вещества к поверхности твердого тела осуществляется только за счет диффузии. Внутри слоя δ конвекция отсутствует (рис. 95, а). Концентрация вещества в эффективном диффузионном слое на границе с раствором равна концентрации c_0 в объеме раствора. А внутри диффузионного слоя концентрация вещества падает вблизи поверхности твердого тела до некоторой величины c^s . Эффективная толщина диффузионного слоя не имеет физического смысла и представляет собой эмпирическую постоянную. Представление об эффективной толщине диффузионного слоя позволяет считать, что вещество доставляется к реагирующей поверхности только за счет диффузии.

Установим зависимость концентрации реагирующего вещества внутри эффективного диффузионного слоя от расстояния до твердой поверхности. Условие стационарности при линейной диффузии запишется как

$$dc/dt=0.$$

Отсюда из второго закона Фика (VIII, 215) получаем

$$D \frac{d^2c}{dx^2}=0$$

и

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0 - c^s}{\delta} = \text{const.} \quad (\text{VIII, 233})$$

Концентрация меняется линейно с расстоянием от поверхности твердого тела (рис. 95, б). Подставляя уравнение (VIII, 233) в (VIII, 215), получим для скорости стационарного гетерогенного процесса, лимитируемого процессом диффузии, на 1 см² поверхности:

$$v = \frac{1}{s} \left(\frac{dm}{dt} \right)_{x=0} = k(c_0 - c^s); \quad (\text{VIII, 234})$$

$$k = \frac{D}{\delta}, \quad (\text{VIII, 235})$$

где k — константа скорости гетерогенного процесса; s — поверхность твердого тела, на которой протекает гетерогенная реакция; D — коэффициент диффузии.

Если реакция на поверхности протекает очень быстро, то можно принять $c^s = 0$. При этом вместо уравнения (VIII, 234) получаем

$$v = kc_0. \quad (\text{VIII, 236})$$

Скорость стационарного гетерогенного процесса, лимитируемого процессом линейной диффузии, подчиняется уравнению реакций первого порядка. Подставляя в (VIII, 236)

$$v = \frac{1}{S} \left(\frac{dm}{dt} \right)_{x=0} \text{ и } c_0 = \frac{m}{v}$$

получим после интегрирования

$$\lg \frac{m_t}{m_0} = -k't; \quad (\text{VIII, 237})$$

$$k' = \frac{k}{V} = \frac{D}{\delta V}, \quad (\text{VIII, 237a})$$

где m_0 и m_t — количество вещества в растворе соответственно в начальный момент времени ($t=0$) и через время t протекания стационарного гетерогенного процесса; V — объем раствора. По уравнению (VIII, 237) можно вычислить количество вещества, прореагировавшего на границе фаз за время t :

$$m_0 - m_t = m_0 (1 - e^{k't}).$$

Значения толщины эффективного диффузионного слоя δ , вычисленные по уравнениям (VIII, 237) или (VIII, 236), колеблются в интервале от 0,01 до 0,001 см.

При растворении твердого тела в перемешиваемом растворе у поверхности твердого тела поддерживается концентрация c_n насыщенного раствора, а внутри раствора концентрация равна $c_0 < c_n$. При этом для скорости растворения твердого тела вместо уравнений (VIII, 234) и (VIII, 236) получаем (Шукарев)

$$v = k(c_n - c_0). \quad (\text{VIII, 237б})$$

При $c_0 = 0$ $v = kc_n$.

Уравнению (VIII, 237б) подчиняется стационарный процесс растворения газа в перемешиваемой жидкости, если доставка газа к поверхности жидкости не лимитирует процесс.

В действительности в перемешиваемой жидкости неподвижный слой отсутствует и осуществляется процесс конвективной диффузии (рис. 95 в, г). Поэтому для расчета количества вещества, доставляемого к реагирующей поверхности, нужно учитывать не только диффузию, но и конвекцию. При этом различают ламинарное и турбулентное движение потока жидкости. При турбулентном движении потока жидкости в нем появляются завихрения. Закономерности конвективной диффузии при ламинарном и турбулентном режиме движения потока жидкости различны.

Математические соотношения конвективной диффузии, как правило, достаточно сложные. Только в нескольких случаях удается получить более простые выражения. Так, например, для скорости гетерогенного процесса на поверхности вращающегося диска при конвективной диффузии и ламинарном движении потока раствора получено выражение:

$$v = \left(\frac{dm}{dt} \right)_{x=0} = 3,90 \delta D^{2/3} \left(\frac{\rho}{\eta} \right)^{1/6} n^{1/2} c_0, \quad (\text{VIII, 238})$$

где ρ — плотность раствора, $г/см^3$; η — вязкость раствора, $пуаз$; n — число оборотов диска в 1 сек; s — поверхность, $см^2$; D — коэффициент диффузии, $см^2/сек$; c_0 — концентрация вещества, $моль/см^3$; 3,90 — теоретический коэффициент.

Вращающийся диск представляет собой круглую пластинку, которая вращается вокруг оси, проходящей через центр круга и перпендикулярно к плоскости пластинки; одна сторона (верхняя) пластинки обычно изолируется от соприкосновения с раствором. Особенностью вращающегося диска является равнодоступность его поверхности для диффузии вещества из раствора. Это означает, что количество вещества, доставляемое диффузией к любой точке на поверхности вращающегося диска в течение данного времени, одинаково.

По уравнению (VIII, 238) можно вычислить скорость гетерогенного процесса на вращающемся диске без использования каких-либо эмпирических констант, в отличие от уравнения (VIII, 236).

В теории конвективной диффузии разъясняется смысл эффективной толщины диффузионного слоя. Из сравнения уравнений (VIII, 238) и (VIII, 236) получаем выражение для толщины эффективного слоя δ на вращающемся диске:

$$\delta = \frac{D^{1/3}}{3,90n^{1/3}} \left(\frac{\eta}{\rho} \right)^{1/6}. \quad (\text{VIII, 239})$$

Эффективная толщина диффузионного слоя согласно теории конвективной диффузии представляет собой комбинацию физико-химических величин: D , n , η , ρ . Согласие теории стационарной диффузии Нернста с опытом объясняется тем, что скорость гетерогенного процесса, так же как и в теории конвективной диффузии, пропорциональна концентрации вещества в растворе. В настоящее время теоретические выражения для скорости стационарных гетерогенных процессов, лимитируемых конвективной диффузией, получены также, например, для струи, набегающей на край тонкой пластинки; для потока жидкости внутри цилиндрической трубы и т. п.

При повышении температуры лимитирующая стадия и соответственно механизм гетерогенного процесса могут измениться. Это связано с разным характером зависимости константы скорости k_x химической реакции и константы скорости k_D диффузионного процесса от температуры и с разной величиной их температурных коэффициентов. Константа скорости химической реакции в соответствии с уравнением (VIII, 116) имеет вид

$$k_x = k_x^\circ e^{-\frac{E_x}{RT}} \quad (\text{VIII, 240})$$

или

$$\lg k_x = \lg k_x^\circ - \frac{E_x}{2,3R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (\text{VIII, 241})$$

где E_x — энергия активации гетерогенной реакции.

Температурный коэффициент химической реакции можно выразить так:

$$\gamma_x = \frac{(k_x)_{T+10}}{(k_x)_T} = 2 \div 4. \quad (\text{VIII}, 242)$$

Зависимость от температуры константы скорости диффузионного процесса определяется выражением

$$k_D = k_D^\circ e^{-\frac{\nu E_D}{RT}}, \quad (\text{VIII}, 243)$$

или

$$\lg k_D = \lg k_D^\circ - \frac{\nu E_D}{2,3R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (\text{VIII}, 244)$$

где ν — показатель степени, с которым коэффициент диффузии входит в выражение для скорости процесса диффузии; E_D — энергия активации процесса диффузии.

Температурный коэффициент скорости диффузионного процесса может быть выражен

$$\gamma_D = \frac{(k_D)_{T+10}}{(k_D)_T} = 1,1 \div 1,4. \quad (\text{VIII}, 245)$$

Пусть при низкой температуре лимитирующая стадия гетерогенного процесса — химическая реакция (кинетическая область гетерогенного процесса). При повышении температуры константа скорости химического процесса быстро увеличивается (в 2—4 раза на 10°) и, начиная с некоторой температуры, когда константа скорости k_x химической реакции делается больше константы скорости процесса диффузии, лимитирующей стадией становится диффузионный процесс (диффузионная область). При этом происходит переход из кинетической области гетерогенного процесса в диффузионную область (рис. 96).

При переходе из кинетической области в диффузионную наблюдается излом и изменение углового коэффициента от $E_x/2,3R$ (прямая AB) до $\nu E_D/2,3R$ (прямая CD). По величине углового коэффициента можно судить о механизме гетерогенного процесса. Если энергия активации, определенная из углового коэффициента, равна 5—20 кдж/моль, то процесс диффузионный (диффузионная область; прямая CD). Если энергия активации равна 50—200 кдж/моль, то имеем кинетическую область гетерогенного процесса (прямая AB). В промежуточной области (кривая CB) гетерогенный процесс лимитируется.

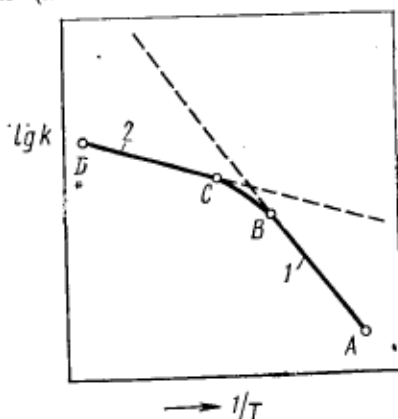


Рис. 96. Влияние температуры на константу гетерогенного процесса: 1 — кинетическая область; 2 — диффузионная область.

тируется как диффузией, так и химическим процессом на границе фаз.

§ 122. Закономерности образования новой фазы

Возникновение новой фазы связано с некоторыми особенностями. Рассмотрим сначала конденсацию жидкости из пара. При охлаждении пара до температуры $T_{\text{пар}}$, при которой пар и макроколичество жидкости находятся в равновесии, новая фаза (жидкость) не появляется (рис. 97, точка A). И только при переохлаждении пара, иногда на несколько десятков градусов, начинается образование зародышей новой фазы — мельчайших капелек пара, которые затем начинают быстро расти (точка B).

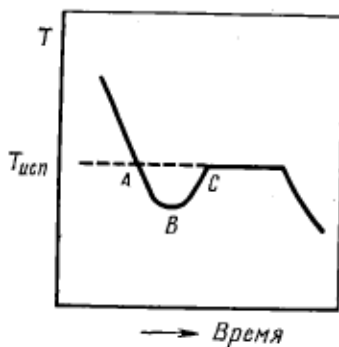


Рис. 97. Кривая охлаждения чистой жидкости

При этом выделяется теплота конденсации, температура повышается до $T_{\text{исп}}$ и между паром и жидкостью устанавливается термодинамическое равновесие (точка C).

Кривая ABC на рис. 97 характеризует метастабильное состояние пара. На этом участке кривой пар находится в переохлажденном состоянии.

Переохлаждение пара ниже температуры конденсации для образования новых мельчайших капелек жидкости (зародышей) необходимо потому, что равновесное давление пара над выпуклой поверхностью мельчайшей сферической капли жидкости (зародыша) выше, чем над плоской поверхностью макроколичества жидкости. При большой кривизне поверхности молекулы слабее удерживаются на поверхности зародыша жидкой капли и легче переходят в парообразную фазу.

Поэтому, если в насыщенный пар при данной температуре поместить маленькую каплю жидкой фазы, она испарится, так как для нее этот пар ненасыщенный. Чтобы капля жидкости (зародыш) могла образоваться, требуется пересыщение пара.

Зависимость радиуса зародыша жидкой фазы от пересыщения пара можно выразить уравнением (Томсон)

$$RT \ln \frac{p_{\text{пер}}}{p_{\text{нас}}} = \sigma \frac{V_{\text{м}}}{r}, \quad (\text{VIII, 246a})$$

где $p_{\text{нас}}$ — равновесное давление пара над жидкой фазой (над макроколичеством жидкости с плоской поверхностью); $p_{\text{пер}}$ — равновесное давление пара над каплей радиуса r ; $V_{\text{м}}$ — мольный объем жидкости, $\text{см}^3/\text{моль}$; σ — поверхностное натяжение, $\text{дж}/\text{см}^2$.

Образование зародышей жидкости в паре имеет статистический характер и связано с возможностью появления в паре флуктуаций. Флуктуацией называется самопроизвольное отклонение распределе-

ния молекул от равномерного и временное скопление их в некоторых местах пространства с повышенной плотностью. При температурах ниже равновесной температуры конденсации эти флуктуации могут привести к образованию зародышей капли жидкости, если число молекул в флуктуации достаточно для образования капли с радиусом, равным (или больше) критическому. Чем сильнее переохлаждение жидкости, тем меньше критический радиус зародыша, тем больше вероятность превращения флуктуации в зародыш.

Получим выражение для работы A образования зародыша. Эта работа состоит из двух частей:

$$A = A_1 + A_2, \quad (\text{VIII, 246б})$$

где A_1 — работа образования новой поверхности S зародыша:

$$A_1 = -\sigma S, \quad (\text{VIII, 246в})$$

A_2 — работа перенесения n молей вещества из пара в жидкость:

$$A_2 = -n(\mu_{\text{пер}} - \mu_{\text{нас}}), \quad (\text{VIII, 246г})$$

$\mu_{\text{пер}}$ — химический потенциал пересыщенного пара, равновесного с зародышем:

$$\mu_{\text{пер}} = \mu^* + RT \ln p_{\text{пер}}, \quad (\text{VIII, 246д})$$

$\mu_{\text{нас}}$ — химический потенциал жидкости в зародыше, равный химическому потенциалу пара, равновесного с плоской поверхностью жидкой фазы:

$$\mu_{\text{нас}} = \mu^* + RT \ln p_{\text{нас}}. \quad (\text{VIII, 246е})$$

Подставляя (VIII, 246в), (VIII, 246г), (VIII, 246д) и (VIII, 246е) в (VIII, 246б), получим

$$A = -\sigma S + nRT \ln \frac{p_{\text{пер}}}{p_{\text{нас}}}. \quad (\text{VIII, 247})$$

Учитывая, что

$$nV_M = 4/3\pi r^3; \quad S = 4\pi r^2$$

и принимая во внимание уравнение (VIII, 246а), получим из (VIII, 247) выражение для работы образования зародыша:

$$A = -1/3\sigma s. \quad (\text{VIII, 248})$$

Знак «—» означает, что при образовании зародыша из пара работа затрачивается. Из уравнения (VIII, 248) следует, что с уменьшением поверхностного натяжения и поверхности зародыша работа для его образования становится меньше.

Подставляя значение r из уравнения (VIII, 246а) в (VIII, 248), получим зависимость работы образования зародыша от пересыщения пара:

$$A = -\frac{16}{3} \pi \sigma^3 \left[\frac{V_M}{RT_{\text{нсп}} \ln \frac{p_{\text{пер}}}{p_{\text{нас}}}} \right]^2. \quad (\text{VIII, 249})$$

Преобразуем выражение (VIII, 249). Из уравнения Клапейрона — Клаузиуса следует, что

$$R \ln \frac{p_{\text{пер}}}{p_{\text{нас}}} = \frac{L_{\text{исп}} \Delta T}{T_{\text{пер}} T_{\text{исп}}}, \quad (\text{VIII, 250})$$

где $\Delta T = T_{\text{исп}} - T_{\text{пер}}$ — переохлаждение пара; $L_{\text{исп}}$ — теплота испарения. После подстановки (VIII, 250) в (VIII, 249) с учетом $T_{\text{пер}} T_{\text{исп}} \approx T_{\text{исп}}^2$ получим зависимость работы A от переохлаждения пара:

$$A = -\frac{16}{3} \pi \sigma^3 \left(\frac{V_m T_{\text{исп}}}{L_{\text{исп}} \Delta T} \right)^2. \quad (\text{VIII, 251})$$

Объяснение образования мелких капель жидкости из переохлажденного пара справедливо также для образования мелких кристалликов твердого вещества из переохлажденного раствора. Вульф показал, что внутри любого кристалла можно найти такую точку, для которой отношение поверхностного натяжения σ_i любой i -й грани к расстоянию l_i от этой точки до i -й грани есть величина постоянная.

Заменяя в (VIII, 241)

$$\frac{\sigma}{r} = \frac{\sigma}{l} \quad \text{и} \quad \frac{p_{\text{пер}}}{p_{\text{нас}}} = \frac{c_{\text{пер}}}{c_{\text{нас}}}$$

и считая приближенно σ и l для всех граней кристалла одинаковыми, получим уравнение Томсона для критического размера твердого кристаллического зародыша из переохлажденного раствора:

$$RT \ln \frac{c_{\text{пер}}}{c_{\text{нас}}} = \frac{2\sigma V_m}{l}. \quad (\text{VIII, 252})$$

При этом работа образования кристаллического зародыша согласно (VIII, 251) может быть представлена уравнением

$$A = -\frac{a}{\Delta T^2}; \quad (\text{VIII, 253})$$

где

$$a = \frac{16}{3} \pi \sigma^3 \left(\frac{V_m T_{\text{пл}}}{L_{\text{пл}}} \right)^2 \quad (\text{VIII, 254})$$

($\Delta T = T_{\text{пл}} - T$ — переохлаждение раствора).

Для развития теории кинетики возникновения новой фазы большую роль сыграли экспериментальные и теоретические работы Таммана, Френкеля, Данилова и др. Рассмотрим некоторые полуколичественные соотношения для кинетики кристаллизации жидкости. Скорость u образования кристаллического зародыша из переохлажденной (ниже температуры плавления) жидкости пропорциональна вероятности образования зародыша:

$$W = k_1 e^{-|A|/RT_{\text{пл}}} k_2 e^{-a/RT_{\text{пл}} \Delta T^2} \quad (\text{VIII, 255})$$

и скорости доставки вещества к поверхности зародыша:

$$U = k_2 e^{-E_{\eta}/RT}. \quad (\text{VIII, 256})$$

Отсюда

$$v = k_3 W U,$$

или

$$v = k e^{-a/RT} e^{-E_n/RT} e^{-E_\eta/RT}, \quad (\text{VIII, 257})$$

где $k = k_1 k_2 k_3$; E_η — энергия активации вязкого течения жидкости; k , a , E_η — постоянные коэффициенты.

При понижении температуры ниже температуры плавления, как следует из уравнения (VIII, 257), вероятность W образования зародыша увеличивается, а скорость U доставки вещества к зародышу уменьшается (рис. 98). Таким образом, при некотором определенном переохлаждении жидкости скорость образования зародышей становится максимальной. Опыты подтверждают эти теоретические соображения. Например, для органической жидкости пиретрин максимальная скорость образования кристаллических зародышей наблюдается при температуре на 90° ниже температуры плавления (т. пл. 129°).

Если кристаллические зародыши не успевают вырасти в крупные кристаллы, то жидкость при переохлаждении ниже температуры плавления переходит в стеклообразное (аморфное) состояние. Этому способствует большая вязкость жидкости и быстрое переохлаждение жидкости. Появление стеклообразного состояния наблюдается у веществ, состоящих из сложных молекул или со сложным строением кристаллической решетки (органические и неорганические полимеры, силикаты и др.), так как в таких веществах упорядоченное расположение в узлах решетки более затруднено.

У большинства веществ после определенного переохлаждения ниже температуры плавления и появления зародышей начинается их рост, выделяется теплота кристаллизации и температура повышается до температуры плавления.

Скорость образования кристаллических зародышей из жидкости при данном переохлаждении (а также скорость образования капель жидкости из пара и т. д.) зависит от присутствия посторонних твердых или растворенных примесей. Эти примеси (пылинки, ионы) служат центрами кристаллизации; поэтому в присутствии примесей для появления кристаллических зародышей из жидкости (или из пара) требуется меньшее переохлаждение. Растворенные поверхностно-активные вещества даже в небольшой концентрации также способствуют появлению кристаллических зародышей при меньшем переохлаждении жидкости. Поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на вновь образованной поверхности зародышей кристаллов, уменьшают поверхностное натяжение на межфазной границе кристалл — жидкость. Согласно уравнению (VIII, 253) снижение поверх-

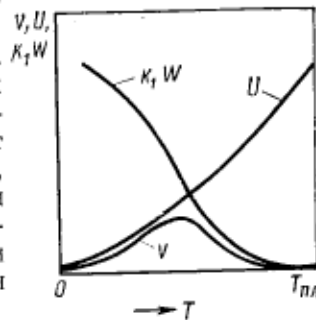


Рис. 98. Зависимость скорости U образования кристаллического зародыша из переохлажденной жидкости от температуры

ностного натяжения уменьшает абсолютное значение работы образования кристаллического зародыша и, следовательно, увеличивает вероятность образования зародыша. Так, например, добавление к ртути 0,05% калия (присутствие калия снижает поверхностное натяжение ртути) снижает переохлаждение ртути, при котором наблюдается максимальная скорость образования кристаллических зародышей ртути, от 18—21 до 7—9°. Растворимые примеси, при помощи которых можно регулировать скорость кристаллизации, называют модификаторами.

Зная закономерности образования новой фазы, можно управлять процессом кристаллизации твердых веществ из жидкости (раствора, расплава).

Д. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Электрохимическая кинетика (кинетика электродных процессов) является разделом химической кинетики и основывается на ее общих законах. К особенностям электрохимических процессов на электродах относится то, что они протекают на границе электронный проводник — ионный проводник тока, причем все электродные реакции протекают с участием электронов.

§ 123. Основные понятия

В технологии электрохимических производств большое значение имеют электролиз и химические источники тока (аккумуляторы, электрохимические элементы). Ток протекает через электролитическую ячейку и электроды, равновесие в системе отсутствует и электродные потенциалы отличаются от равновесных. Отклонение потенциала электрода от равновесного значения при протекании тока через электрод называется перенапряжением.

При электролизе ток от внешнего источника тока протекает через электрохимическую ячейку (электролизер).

При этом

$$\varphi_a = \varphi_{p, a} + \eta_a; \quad (\text{VIII}, 258)$$

$$\varphi_k = \varphi_{p, k} - \eta_k, \quad (\text{VIII}, 259)$$

где φ_a — потенциал анода; φ_k — потенциал катода; $\varphi_{p, a}$ — равновесный потенциал на аноде; $\varphi_{p, k}$ — равновесный потенциал на катоде; η_a — анодное перенапряжение; η_k — катодное перенапряжение; η_a и η_k — положительные величины.

Перенапряжение зависит от плотности тока. Плотностью тока называется ток, протекающий через 1 см² поверхности электрода. С ростом плотности тока перенапряжения на обоих электродах возрастают.

Приложенное внешнее напряжение U , равное разности потенциалов на полюсах электролизера, может быть представлено выражением (см. рис. 99, а)

$$U = \varphi_a - \varphi_k + Ir, \quad (\text{VIII}, 260)$$

или с учетом (VIII, 258) и (VIII, 259)

$$U = E + \eta + Ir, \quad (\text{VIII}, 261)$$

$$E = \varphi_{p,a} - \varphi_{p,k}, \quad (\text{VIII}, 262)$$

$$\eta = \eta_a + \eta_k, \quad (\text{VIII}, 263)$$

где I — ток, протекающий через электролизер; r — сопротивление раствора электролита; E — э. д. с. электрохимической ячейки; η — суммарное перенапряжение при электролизе.

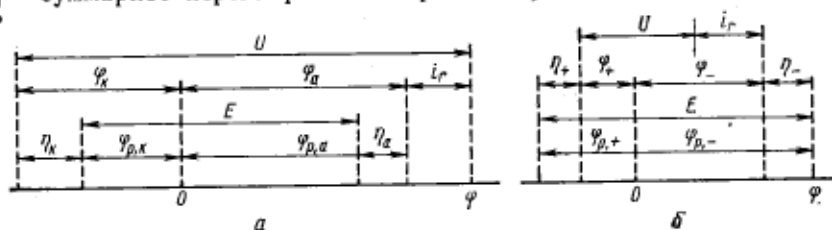


Рис. 99. К расчету напряжения на полюсах электролизера (а) и химического источника тока (б)

Из (VIII, 260) и (VIII, 261) получим выражение для тока:

$$I = \frac{U - (\varphi_a - \varphi_k)}{r} = \frac{U - E - \eta}{r}. \quad (\text{VIII}, 264)$$

Превышение ΔU внешнего напряжения, приложенного к электролизеру, над э. д. с. электрохимического элемента и соответствующую электрическую мощность ΔW следует рассматривать как бесполезные электрические потери:

$$\Delta U = U - E = \eta + Ir, \quad (\text{VIII}, 265)$$

и

$$\Delta W = I \Delta U = I\eta + I^2 r. \quad (\text{VIII}, 266)$$

Чем меньше суммарное перенапряжение η на обоих электродах электролизера и чем меньше сопротивление r электролита между электродами, тем меньше будет бесполезная потеря мощности ΔW . Чтобы снизить сопротивление электролита r , нужно уменьшать расстояние между электродами и повышать удельную электропроводность электролита.

При работе химического источника тока, когда он дает во внешнюю цепь ток, уравнение для электродных потенциалов имеет вид

$$\varphi_+ = \varphi_{p,+} - \eta_+, \quad (\text{VIII}, 267)$$

$$\varphi_- = \varphi_{p,-} + \eta_-, \quad (\text{VIII}, 268)$$

где φ_+ — потенциал положительного электрода; φ_- — потенциал отрицательного электрода; $\varphi_{p,+}$ — равновесный потенциал на положи-

тельном электроде; $\varphi_{p,-}$ — равновесный потенциал на отрицательном электроде; η_+ — перенапряжение на положительном электроде; η_- — перенапряжение на отрицательном электроде.

Напряжение на полюсах химического источника тока выражается уравнением (рис. 99, б)

$$U = \varphi_+ - \varphi_- - Ir. \quad (\text{VIII, 269})$$

С учетом (VIII, 267) и (VIII, 268), получаем

$$U = E - \eta - Ir, \quad (\text{VIII, 270})$$

$$E = \varphi_{p,+} - \varphi_{p,-}, \quad (\text{VIII, 271})$$

$$\eta = \eta_+ + \eta_-, \quad (\text{VIII, 272})$$

где I — ток, получаемый от химического источника тока; η — суммарное перенапряжение на обоих электродах химического источника тока.

Согласно (VIII, 269) и (VIII, 270) выражение для тока имеет вид

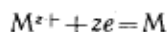
$$I = \frac{\varphi_+ - \varphi_- - U}{r} = \frac{E - \eta - U}{r}. \quad (\text{VIII, 273})$$

С учетом $U = Ir'$ получим из (VIII, 273)

$$I = \frac{E - \eta}{r + r'}, \quad (\text{VIII, 274})$$

где r' — сопротивление внешней цепи.

Рассмотрим зависимость между количеством электричества и количеством вещества, превращенного на электроде. При протекании на электроде электрохимической реакции



и превращении на нем 1 моль вещества через электрод проходит количество электричества

$$zeN_A = zF,$$

где z — число электронов, участвующих в электродном процессе; $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ к — заряд электрона; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро; F — число Фарадея; $F = 96487$ к/г-экв. Для превращения на электроде 1 г-экв вещества требуется всегда одно и то же количество электричества, равное 96487 к, или 1 фарадей.

Для превращения на электроде m грамм-атомов вещества нужно пропустить через электрод и электролитическую ячейку q кулонов электричества (полагая, что на электроде реагирует только одно вещество):

$$q = zFm. \quad (\text{VIII, 275})$$

Возьмем производную по времени от количества электричества в уравнении (VIII, 275) (для 1 см² поверхности электрода)

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dq}{dt} = zF \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt}, \quad (\text{VIII, 276})$$

где

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dq}{dt} = i, \quad (\text{VIII}, 277)$$

i — плотность тока, протекающего через электрод;

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt} = v, \quad (\text{VIII}, 278)$$

v — скорость электродной реакции (на 1 см^2).

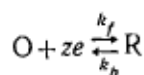
Таким образом, в электрохимической кинетике плотность тока служит мерой скорости электродной реакции

$$i = zFv. \quad (\text{VIII}, 279)$$

Электродный процесс, как и любой гетерогенный процесс, состоит из ряда стадий. В электродном процессе имеются стадии доставки к поверхности или отвода от поверхности электрода участвующих в электродной реакции веществ и стадия собственно электрохимического процесса с участием электронов на электроде. Возможны и другие стадии электродного процесса. Каждая из этих стадий может быть лимитирующей, т. е. оказывать наибольшее торможение электродному процессу и определять закономерность его протекания.

Различают квазиобратимый, необратимый и обратимый электродные процессы. Квазиобратимым называется электродный процесс, в котором лимитирующей стадией служит двусторонняя электрохимическая реакция. Необратимым называется электродный процесс, который лимитируется односторонней электрохимической реакцией. Обратимым называется электродный процесс, в котором лимитирующей стадией является стадия доставки (отвода) вещества к электроду.

Рассмотрим электрохимическую (электродную) реакцию первого порядка с участием окисленной O и восстановленной R формы вещества:



Скорость этой двусторонней гетерогенной мономолекулярной реакции на 1 см^2 поверхности электрода при катодном процессе можно выразить уравнением

$$v = \vec{v} - \overleftarrow{v}, \quad (\text{VIII}, 280)$$

где $\vec{v}$ — скорость процесса разряда; $\overleftarrow{v}$ — скорость процесса ионизации. Согласно основному постулату химической кинетики уравнение (VIII, 280) можно записать в виде

$$v = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt} = k_f c_O^S - k_b c_R^S, \quad (\text{VIII}, 281)$$

где S — поверхность электрода, см^2 ; c_O^S — концентрация окисленной формы вещества вблизи поверхности электрода, моль/см^3 ; c_R^S — кон-

центрация восстановленной формы вещества вблизи поверхности электрода, моль/см³; k_f — константа скорости разряда, см/сек; k_b — константа скорости ионизации, см/сек. Константы скорости k_f и k_b рассчитываются на 1 см² поверхности электрода.

Выразим скорость электродного процесса через плотность тока i , считая, что на электроде протекает только одна электрохимическая реакция. Подставляя (VIII, 281) в (VIII, 279), получим

$$i = zFk_f c_O^S - zFk_b c_R^S. \quad (\text{VIII, 282})$$

§ 124. Электрохимическая реакция как лимитирующая стадия.

Теория замедленного разряда — ионизации

Полагаем, что электрохимическая реакция на электроде — единственная лимитирующая стадия электродного процесса, а стадия отвода и доставки вещества к поверхности электрода не лимитирует процесс. При этом константы скорости разряда k_f и ионизации k_b достаточно малы и вызывают заметное торможение процесса разряда, а стадии отвода и доставки вещества к поверхности электрода протекают со сравнительно небольшим торможением. Поэтому концентрации окисленной c_O^S и восстановленной формы c_R^S вблизи поверхности электрода практически не отличаются от концентраций c_O и c_R этих веществ в объеме раствора. Полагая, что на электроде протекает только одна электродная реакция и поверхность электрода равна 1 см², получим вместо уравнения (VIII, 282) выражение для скорости катодного процесса, который лимитируется только стадией электрохимической реакции:

$$i_K = \overrightarrow{i} - \overleftarrow{i} = zFk_f c_O - zFk_b c_R, \quad (\text{VIII, 283})$$

$$\overrightarrow{i} = zFk_f c_O; \quad (\text{VIII, 284})$$

$$\overleftarrow{i} = zFk_b c_R, \quad (\text{VIII, 285})$$

где i_K — катодный ток на электроде, равный скорости электродной реакции; $\overrightarrow{i}$ — скорость разряда; $\overleftarrow{i}$ — скорость ионизации.

Аналогично для скорости анодного процесса

$$i_a = \overleftarrow{i} - \overrightarrow{i} = zFk_b c_R - zFk_f c_O, \quad (\text{VIII, 286})$$

где i_a — анодный ток.

В соответствии с уравнением Аррениуса зависимость констант скорости k_f и k_b от температуры можно выразить:

$$k_f = \overrightarrow{B} e^{-\frac{\overrightarrow{W}}{RT}}; \quad k_b = \overleftarrow{B} e^{-\frac{\overleftarrow{W}}{RT}}, \quad (\text{VIII, 287})$$

где $\overrightarrow{B}$, $\overleftarrow{B}$ — предэкспоненциальные множители.

Характерная отличительная особенность электрохимических процессов состоит в том, что энергии активации стадий разряда $\vec{W}$ и ионизации $\overleftarrow{W}$ зависят от потенциала φ . Поэтому константы скорости разряда и ионизации тоже зависят от потенциала. Зависимости энергии активации стадий разряда и ионизации от потенциала имеют вид*:

$$\vec{W} = \vec{W}_0 + \alpha z F \varphi; \quad \overleftarrow{W} = \overleftarrow{W}_0 - \beta z F \varphi; \quad (\text{VIII, 288})$$

где $\vec{W}$, $\overleftarrow{W}$ — энергии активации разряда и ионизации при потенциале φ ; $\vec{W}_0$ и $\overleftarrow{W}_0$ — энергии активации разряда и ионизации при $\varphi = 0$; α и β — так называемые коэффициенты переноса электрона при разряде и при ионизации.

Подставляя значения энергии активации $\vec{W}$ и $\overleftarrow{W}$ из (VIII, 288) в (VIII, 287), получим

$$k_f = k_f^0 e^{-\frac{\alpha}{b'} \varphi}; \quad k_b = k_b^0 e^{\frac{\beta}{b'} \varphi}, \quad (\text{VIII, 289})$$

$$k_f^0 = \vec{B} e^{-\frac{\vec{W}_0}{RT}}; \quad k_b^0 = \overleftarrow{B} e^{-\frac{\overleftarrow{W}_0}{RT}}, \quad (\text{VIII, 290})$$

$$b' = \frac{RT}{F}; \quad b = 2,3b' = \frac{2,3RT}{F}, \quad (\text{VIII, 291})$$

где k_f^0 и k_b^0 — константы скорости реакции при $\varphi = 0$.

С увеличением потенциала (при сдвиге его в положительную сторону) константа скорости процесса разряда k_f уменьшается, а константа скорости процесса ионизации k_b увеличивается, и наоборот.

Подстановка (VIII, 289) в (VIII, 283), (VIII, 284) и (VIII, 285) позволяет получить для катодного процесса

$$i_k = \vec{i} - \overleftarrow{i} = z F k_f^0 c_O e^{-\frac{\alpha}{b'} \varphi} - z F k_b^0 c_R e^{\frac{\beta}{b'} \varphi}; \quad (\text{VIII, 292})$$

$$\vec{i} = z F k_f^0 c_O e^{-\frac{\alpha}{b'} \varphi}; \quad \overleftarrow{i} = z F k_b^0 c_R e^{\frac{\beta}{b'} \varphi}, \quad (\text{VIII, 293})$$

для анодного процесса

$$i_a = \overleftarrow{i} - \vec{i} = z F k_b^0 c_R e^{\frac{\beta}{b'} \varphi} - z F k_f^0 c_O e^{-\frac{\alpha}{b'} \varphi}. \quad (\text{VIII, 294})$$

Уравнения (VIII, 292) и (VIII, 293) — основные уравнения теории замедленного разряда — ионизации, предложенной Фольмером и развитой в дальнейшем Фрумкинм.

* Уравнение (VIII, 288) представляет собой частный случай так называемого соотношения Брэнстеда — Поляни в химической кинетике и катализе.

Если через электрод ток не протекает, то на нем устанавливается равновесное состояние:

$$i = 0 \quad \varphi = \varphi_p \quad \vec{i}_p = \overleftarrow{i}_p. \quad (\text{VIII, 295})$$

С учетом (VIII, 295) уравнение (VIII, 292) или (VIII, 294) может быть преобразовано к виду

$$\varphi_p = \frac{b}{\alpha + \beta} \lg \frac{k_f^*}{k_b^*} + \frac{b}{\alpha + \beta} \lg \frac{c_O}{c_R}. \quad (\text{VIII, 296})$$

Сравнение уравнения (VIII, 296) с термодинамическим выражением для равновесного потенциала позволяет заключить, что

$$\alpha + \beta = 1. \quad (\text{VIII, 297})$$

Рассмотрим понятия «ток обмена» и «плотность тока обмена». При равновесном потенциале на электроде устанавливается динамическое равновесие и, хотя внешний ток i равен нулю, через поверхность электрода текут два противоположных тока (катодный и анодный) одинаковой величины. Этот ток называется током обмена:

$$\vec{i}_p = \overleftarrow{i}_p = i_o.$$

Ток обмена — это количество электричества, участвующего в электродной реакции в единицу времени при равновесном потенциале. Плотностью тока обмена называется ток обмена, приходящийся на 1 см^2 поверхности электрода.

Подставляя в (VIII, 292) вместо потенциала φ его равновесное значение φ_p и учитывая, что $S = 1 \text{ см}^2$, получим для плотности тока обмена

$$i_o = \vec{i}_p = zFk_f^* c_O e^{-\frac{\alpha}{b'} \varphi_p}; \quad (\text{VIII, 298})$$

$$i_o = \overleftarrow{i}_p = zFk_b^* c_R e^{\frac{\beta}{b'} \varphi_p}. \quad (\text{VIII, 299})$$

Введем далее понятия «стандартная плотность тока обмена» i_o^* и «стандартная константа скорости» k_s . Исключая из уравнений (VIII, 298) и (VIII, 299) φ_p , получим

$$i_o = i_o^* c_O^\alpha c_R^\beta, \quad (\text{VIII, 300})$$

где

$$i_o^* = zFk_s, \quad (\text{VIII, 301})$$

и

$$k_s = (k_f^*)^\beta (k_b^*)^\alpha. \quad (\text{VIII, 302})$$

При $c_O = c_R = 1$ моль/см³ из (VIII, 300) следует, что $i_o = i_o^\circ$; при этом $\varphi_p = \varphi^\circ$. Таким образом, стандартная плотность тока обмена i_o° — это плотность тока обмена при стандартном потенциале, когда концентрации окисленной и восстановленной формы вещества равны единице. Стандартная константа скорости электрохимической реакции k_s — это константа скорости этой реакции при стандартном потенциале.

Плотность тока обмена, стандартная плотность тока обмена и стандартная константа скорости — важные характеристики электродного процесса. Они не зависят от потенциала электрода. Чем они больше, тем быстрее протекает процесс разряда — ионизации, и, наоборот, чем они меньше, тем большее торможение оказывает электродная реакция протеканию тока через электрод. Ток обмена можно определять из электрохимических измерений или при помощи радиоактивных индикаторов.

Стандартная константа скорости электрохимической реакции k_s связана с константами скорости k_f , k_b и k_f° , k_b° . Принимая во внимание соотношение (VIII, 289), получим

$$k_s = k_f^\circ e^{-\alpha\varphi^\circ/b'} = k_f e^{-\alpha(\varphi^\circ - \varphi)/b'}, \quad (\text{VIII, 303})$$

$$k_s = k_b^\circ e^{\beta\varphi^\circ/b'} = k_b e^{\beta(\varphi^\circ - \varphi)/b'}. \quad (\text{VIII, 304})$$

Выразим скорость электродной реакции через плотность тока обмена. Разделив уравнения (VIII, 292) или (VIII, 294) соответственно на (VIII, 298) или (VIII, 299) и принимая во внимание (VIII, 258) или (VIII, 259), получим

$$i_k = \vec{i} - \overleftarrow{i} = i_o (e^{\alpha\eta_k/b'} - e^{-\beta\eta_k/b'}) \quad (\text{VIII, 305})$$

и

$$i_a = \overleftarrow{i} - \vec{i} = i_o (e^{\beta\eta_a/b'} - e^{-\alpha\eta_a/b'}). \quad (\text{VIII, 306})$$

При $c_O = c_R = 1$ моль/см³ уравнения (VIII, 298) и (VIII, 299) преобразуются:

$$i_o^\circ = zFk_f e^{-\alpha\varphi^\circ/b'}. \quad (\text{VIII, 307})$$

и

$$i_o^\circ = zFk_b e^{\beta\varphi^\circ/b'}. \quad (\text{VIII, 308})$$

Зависимость скорости электродной реакции от стандартной плотности тока обмена можно получить, если разделить уравнения (VIII, 292) или (VIII, 295) соответственно на (VIII, 307) или (VIII, 308):

$$i_k = i_o^\circ \left[c_O e^{\alpha(\varphi^\circ - \varphi_k)/b'} - c_R e^{-\beta(\varphi^\circ - \varphi_k)/b'} \right] \quad (\text{VIII, 309})$$

* $\varphi_p = \varphi^\circ$ при $c_O/c_R = 1$ как при $c_O = c_R = 1$ моль/см³, так и при $c_O = c_R = 1$ моль/л.

и

$$i_a = i_o \left[c_R e^{\beta (\varphi_a - \varphi^0)/b'} - c_O e^{-\alpha (\varphi_a - \varphi^0)/b'} \right]. \quad (\text{VIII, 310})$$

При достаточно малых или больших перенапряжениях уравнения (VIII, 305) и (VIII, 306) можно упростить. Если перенапряжение достаточно мало, то экспоненты можно разложить в ряд

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} \dots$$

и ограничиться первыми двумя членами разложения. Учитывая, что $\alpha + \beta = 1$, вместо уравнений (VIII, 305) и (VIII, 306) получим:

$$i_k = i_o \frac{\eta_k}{b'}, \quad i_a = i_o \frac{\eta_a}{b'}. \quad (\text{VIII, 311})$$

Расчеты по уравнению (VIII, 311) дают достаточно точные результаты только при перенапряжении меньше 3 мв. Если перенапряжение велико, то второй член (скорость обратного процесса) в уравнениях (VIII, 305) и (VIII, 306) становится меньше первого и им можно пренебречь. При этом электрохимическая реакция — односторонняя и электродный процесс — необратимый. Выражение для скорости этого электродного процесса можно записать в виде

$$i_k = i_o e^{\frac{\alpha}{b} \eta_k}, \quad (\text{VIII, 312})$$

$$\eta_k = \varphi_p - \varphi = -\frac{b}{\alpha} \lg i_o + \frac{b}{\alpha} \lg i_k \quad (\text{VIII, 313})$$

и

$$i_a = i_o e^{\frac{\beta}{b} \eta_a}, \quad (\text{VIII, 314})$$

$$\eta_a = \varphi - \varphi_p = -\frac{b}{\beta} \lg i_o + \frac{b}{\beta} \lg i_a \quad (\text{VIII, 315})$$

или в общем виде

$$\eta = a + b^* \lg i, \quad (\text{VIII, 316})$$

(где $a = -\frac{b}{\alpha} \lg i_o$ или $-\frac{b}{\beta} \lg i_o$; $b^* = \frac{b}{\alpha}$ или $\frac{b}{\beta}$).

Равенство (VIII, 316) называется уравнением Тафеля.

Расчет показывает, что электродный процесс можно считать полностью необратимым при перенапряжении больше 40/2 мв. Зависимость тока от потенциала или перенапряжения выражается поляризационной кривой.

Поляризационные кривые для катодного и анодного процесса (для разряда), построенные по уравнениям (VIII, 305) и (VIII, 306), представлены на рис. 100.

Проведем на рис. 100,а касательную к кривой AF в точке O (между точками C и D эта касательная практически совпадает с кривой). Угловой коэффициент этой касательной в соответствии с уравнением (VIII, 311) равен i_0/b' . Отсюда можно определить ток обмена. На рис. 100,б продолжение прямых участков AB и CD до пересечения с осью абсцисс в соответствии с уравнениями (VIII, 313) и (VIII, 315) дает логарифм тока обмена, а тангенс угла наклона этих прямых соответственно равен b/α и b/β , откуда можно вычислить α и β .

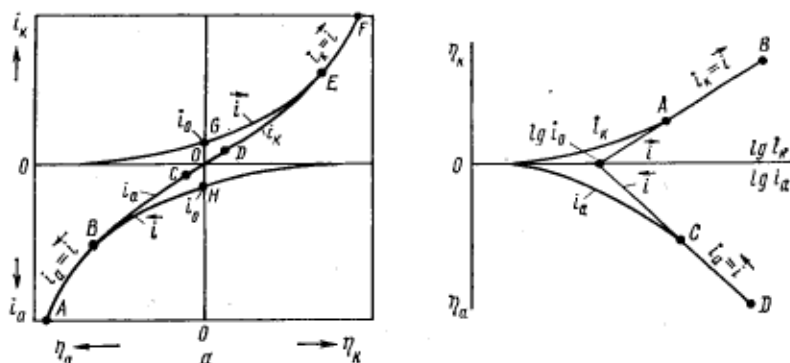


Рис. 100. Поляризационная кривая в стационарных условиях, когда лимитирующей стадией является электрохимическая реакция

Точки пересечения кривых EG и BH с осью ординат при $\eta_k = \eta_a = 0$ на рис. 100,а дают значение тока обмена. В точках E или B кривые OF и GF или OA и HA сливаются вместе, так как ток противоположного направления (ионизации или разряда) при достаточно большом перенапряжении становится практически равным нулю.

На кинетику электродных процессов влияет ψ_1 -потенциал. Рассмотрим влияние ψ_1 -потенциала на скорость электрохимической реакции, когда окисленной формой вещества является z — зарядный катион, а восстановленной формой — атомы металла в амальгаме.

Влияние ψ_1 -потенциала проявляется, во-первых, на величине энергии активации стадии разряда — ионизации. В плотном двойном электрическом слое скачок потенциала равен $\phi - \psi_1$. Поскольку электрохимическая реакция протекает в непосредственной близости от поверхности электрода, на ее энергию активации влияет не весь скачок потенциала, а только его часть $\phi - \psi_1$.

Поэтому вместо уравнений (VIII, 288) и (VIII, 289) нужно написать

$$\vec{W} = \vec{W}_0 + \alpha z F (\phi - \psi_1); \quad \vec{W} = \vec{W}_0 - \beta z F (\phi - \psi_1) \quad (\text{VIII, 317})$$

и

$$k_f = k_f^0 e^{-\alpha (\phi - \psi_1)/b'}; \quad k_b = k_b^0 e^{\beta (\phi - \psi_1)/b'}. \quad (\text{VIII, 318})$$

Существование ψ_1 -потенциала в диффузном двойном электрическом слое приводит к еще одному уточнению в уравнении электрохимической кинетики. Концентрация катионов металла на поверхности электрода должна отличаться от их концентрации в объеме раствора. Согласно закону Больцмана можно написать

$$c_O^* = c_O e^{-\psi_1/b'}, \quad (\text{VIII, 319})$$

где c_O^* — концентрация катионов на поверхности электрода.

Подставляя уравнения (VIII, 318) и (VIII, 319) в (VIII, 283), получим:

$$i_k = \overrightarrow{i} - \overleftarrow{i} = zF e^{-\frac{\beta}{b'} \psi_1} \left(k_f^* c_O e^{-\frac{\alpha}{b'} \varphi} - k_b^* c_R e^{\frac{\beta}{b'} \varphi} \right). \quad (\text{VIII, 320})$$

Присутствие в двойном электрическом слое ψ_1 -потенциала влияет на ток обмена. Учитывая, что при $i=0$

$$\overrightarrow{i} = \overleftarrow{i} = i_o^* \text{ и } \psi_1 = \psi_{1,p},$$

получим из (VIII, 320)

$$i_o^* = zF k_b^* c_O e^{-\frac{\alpha}{b'} \varphi_p} e^{-\frac{\beta}{b'} \psi_{1,p}}; \quad i_o^* = zF k_f^* c_R e^{\frac{\beta}{b'} \varphi_p} e^{-\frac{\beta}{b'} \psi_{1,p}}; \quad (\text{VIII, 321})$$

где i_o^* — ток обмена при наличии ψ_1 -потенциала; $\psi_{1,p}$ — потенциал при равновесном потенциале. Сравнение (VIII, 321) и (VIII, 298) приводит к выражению

$$i_o^* = i_o e^{-\frac{\beta}{b'} \psi_{1,p}}, \quad (\text{VIII, 322})$$

где i_o — ток обмена при отсутствии ψ_1 -потенциала.

Если ψ_1 -потенциал имеет положительное значение, как, например, при разряде катиона, то ток обмена уменьшается; если ψ_1 -потенциал отрицательный, то увеличивается. Через ψ_1 -потенциал можно установить зависимость перенапряжения и скорости электрохимической реакции (тока) от строения двойного электрического слоя и состава раствора.

§ 125. Доставка вещества к электроду как лимитирующая стадия

Кинетика обратимого электрохимического процесса имеет большое сходство с кинетикой гетерогенных процессов, когда лимитирующей стадией является доставка вещества. Однако есть и различие. Первая особенность состоит в том, что кроме диффузии и конвекции ионы могут доставляться к электроду за счет миграции, т. е. под действием электрического поля. Если в катодном процессе участвует катион, то под влиянием миграции скорость движения иона и его доставка к электроду увеличиваются, если анион, то уменьшаются. В анодном процессе скорость катиона за счет мигра-

ции уменьшается, а аниона увеличивается. Миграция практически не влияет на доставку ионов к электроду, если в растворе присутствует избыток индифферентного электролита. В качестве индифферентных электролитов обычно используются соли щелочных металлов (Na_2SO_4 , LiCl , KClO_4 , KNO_3 и т. п.), которые хорошо растворимы в воде и не участвуют в электродном процессе. Это объясняется тем, что катион индифферентного электролита имеет достаточно отрицательный потенциал выделения на катоде, а его анион — достаточно положительный потенциал выделения на аноде. Если концентрация индифферентного электролита в 20—100 раз превышает концентрацию реагирующих на электроде ионов, то миграцией ионов можно пренебречь и считать, что они доставляются к поверхности электрода только за счет диффузии и конвекции.

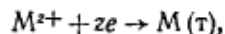
Это связано с тем, что при избытке в растворе индифферентного электролита основная часть тока переносится ионами этого электролита, а участием в переносе тока реагирующих на электроде ионов можно практически пренебречь. В дальнейшем изложении будем предполагать, что в растворе присутствует избыток индифферентного электролита.

Вторая особенность связана с тем, что при протекании тока потенциал электрода изменяется, хотя равновесие на электроде практически не нарушается. Это явление называется концентрационной поляризацией. Сущность ее заключается в том, что концентрация ионов в приэлектродном слое раствора в результате электрохимической реакции уменьшается или увеличивается вследствие затруднений в доставке ионов к электроду или в отводе их от электрода. При этом потенциал принимает другое значение.

Рассмотрим некоторые закономерности концентрационной поляризации. Допустим, что ток обмена электрохимической стадии реакции достаточно велик. Поэтому ток, протекающий через электрод, составляет от него только небольшую долю. Если перенапряжение, связанное с протеканием электродной реакции, при этом мало, например меньше 1 мВ, то состояние на электроде можно считать практически равновесным, а электродный процесс обратимым. При этом согласно (VIII, 311) $i = i_0 z / 25,6$ ($\eta = 10^{-3}$ в; $b' = 0,0256/z$).

Рассмотрим два случая концентрационной поляризации при стационарной конвективной диффузии.

1-й случай. Окисленная форма вещества находится в растворе, а восстановленная форма — на поверхности твердого электрода. Примером может служить электродная реакция



где M^{z+} — ионы металла в растворе; $\text{M}(\text{т})$ — электрод из того же металла.

Напишем термодинамическое выражение для равновесного потенциала φ_p на этом электроде:

$$\varphi_p = \varphi^\circ + b \lg c_0 f_0. \quad (\text{VIII, 323})$$

де φ° — стандартный потенциал; c_O — концентрация ионов металла в растворе; f_O — коэффициент активности ионов металла.

При протекании тока концентрация ионов металла вблизи поверхности электрода изменится и потенциал электрода примет новое значение:

$$\varphi = \varphi^\circ + b \lg c_O^s f_O, \quad (\text{VIII, 324})$$

где c_O^s — концентрация ионов металла вблизи поверхности электродов.

Коэффициенты активности ионов металла в уравнениях (VIII, 323 и VIII, 324) можно считать одинаковыми, так как в растворе имеется избыток индифферентного электролита. При этом общая концентрация ионов вблизи электрода при протекании тока практически не изменяется и коэффициенты активности в соответствии с правилом ионной силы будут постоянными.

Выражение для концентрационной поляризации при катодном процессе получим при вычитании (VIII, 324) из (VIII, 323):

$$\Delta\varphi_k = \varphi_p - \varphi = -b \lg \frac{c_O^s}{c_O}. \quad (\text{VIII, 325})$$

Скорость катодного процесса можно выразить уравнением

$$i_k = zFv = k_O (c_O - c_O^s); \quad (\text{VIII, 326})$$

$$k_O = zF \frac{D_O}{\delta_O}, \quad (\text{VIII, 327})$$

где D_O — коэффициент диффузии ионов металла (окисленной формы вещества); δ_O — эффективная толщина диффузионного слоя. При $c_O^s = 0$ ток достигает наибольшего значения, которое называется предельным диффузионным током. При этом согласно (VIII, 323)

$$I_k = k_O c_O, \quad (\text{VIII, 328})$$

где I_k — катодный предельный диффузионный ток.

Из выражений (VIII, 326) и (VIII, 328) получаем

$$\frac{c_O^s}{c_O} = 1 - \frac{i_k}{I_k}. \quad (\text{VIII, 329})$$

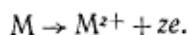
Подставляя (VIII, 329) в (VIII, 325), находим

$$\Delta\varphi_k = -b \lg \left(1 - \frac{i_k}{I_k} \right), \quad (\text{VIII, 330})$$

$$i_k = I_k \left(1 - e^{-\frac{\Delta\varphi_k}{b'}} \right). \quad (\text{VIII, 331})$$

Когда ток приближается к предельному току, то концентрационная поляризация согласно (VIII, 330) стремится к бесконечности (рис. 101).

При анодной поляризации растворимого твердого электрода из чистого металла, погруженного в раствор, содержащий его ионы, протекает процесс



Если процесс обратим и тормозится отводом ионов M^{z+} от поверхности металла, то их концентрация c_O^s у поверхности электрода больше концентрации c_O в растворе.

Выражение для анодной концентрационной поляризации имеет вид

$$\Delta\varphi_a = \varphi - \varphi_p = b \lg \frac{c_O^s}{c_O}. \quad (\text{VIII}, 332)$$

Скорость анодного процесса можно представить уравнением

$$i_a = K_O (c_O^s - c_O), \quad (\text{VIII}, 333)$$

откуда

$$\frac{c_O^s}{c_O} = 1 + \frac{i_a}{I_K}. \quad (\text{VIII}, 334)$$

Подставляя (VIII, 334) в (VIII, 332), получим

$$\Delta\varphi_a = b \lg \left(1 + \frac{i_a}{I_K} \right). \quad (\text{VIII}, 335)$$

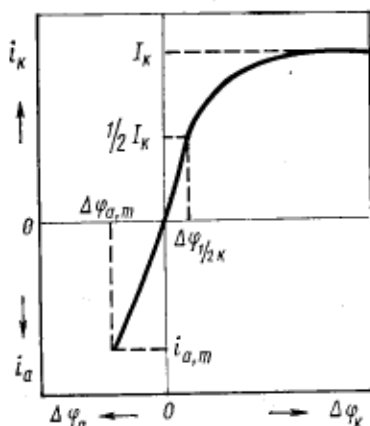


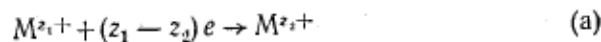
Рис. 101. Анодно-катодная поляризационная кривая в стационарных условиях для обратимого электрохимического процесса на твердом электроде

При возрастании анодного тока i_a концентрационная поляризация также растет без ограничения. Когда концентрация c_O^s ионов металла достигнет концентрации c_O^n насыщенного раствора, определяемого произведением растворимости этой соли, на поверхности металла выпадает осадок соли. При этом ток i_a и концентрационная поляризация $\Delta\varphi_a$ достигнут максимального значения (см. рис. 101):

$$i_{a,m} = K_O (c_O^n - c_O); \quad (\text{VIII}, 336)$$

$$\Delta\varphi_{a,m} = b \lg \left(1 + \frac{i_{a,m}}{I_K} \right). \quad (\text{VIII}, 337)$$

2-й случай. Окисленная форма вещества находится в растворе, а восстановленная форма — или в растворе, например, при перезарядке ионов



или в амальгамном электроде (или другом жидком электроде)



Термодинамическое выражение равновесного потенциала для электрохимической реакции (а) имеет вид

$$\varphi_p = \varphi^\circ + b \lg \frac{c_O f_O}{c_R f_R}, \quad (\text{VIII, 338})$$

где φ° — стандартный потенциал, c_O — концентрация окисленной формы вещества и f_O — коэффициент активности окисленной формы вещества в растворе; c_R — концентрация восстановленной формы вещества; f_R — коэффициент активности восстановленной формы вещества в растворе (или амальгаме).

Для катодного процесса лимитирующими стадиями будут доставка окисленной формы вещества из объема раствора к поверхности электрода и отвод восстановленной формы вещества от поверхности электрода в объем раствора (или амальгамы). При этом концентрация окисленной формы вещества вблизи поверхности электрода уменьшится, а концентрация восстановленной формы вещества увеличится.

Потенциал электрода изменится, причем значение потенциала можно вычислить по уравнению

$$\varphi = \varphi^\circ + b \lg \frac{c_O^s f_O}{c_R^s f_R}. \quad (\text{VIII, 339})$$

Для концентрационной поляризации $\Delta\varphi_k$ из уравнений (VIII, 338) и (VIII, 339) получим

$$\Delta\varphi_k = \varphi_p - \varphi = b \lg \frac{c_O c_R^s}{c_O^s c_R}. \quad (\text{VIII, 340})$$

Скорость отвода восстановленной формы вещества от поверхности электрода рассчитывается по уравнению

$$i_k = k_R (c_R^s - c_R), \quad (\text{VIII, 341})$$

$$k_R = zF \frac{D_R}{\delta_R}, \quad (\text{VIII, 342})$$

где D_R — коэффициент диффузии восстановленной формы вещества; δ_R — эффективная толщина диффузионного слоя.

Анодный предельный ток определяется выражением

$$I_a = k_a c_R \quad (\text{VIII, 343})$$

(I_a — положительная величина). При этом из уравнений (VIII, 326) и (VIII, 341) получаем

$$\frac{c_O^s}{c_O} = \frac{I_k - i_k}{I_k}; \quad \frac{c_R^s}{c_R} = \frac{I_a + i_k}{I_a}. \quad (\text{VIII, 344})$$

Из (VIII, 340) и (VIII, 344) находим зависимость концентрационной поляризации от тока при катодном процессе (считая $\Delta\varphi_k$ и i_k положительными величинами):

$$\Delta\varphi_k = \varphi_p - \varphi = b \lg \frac{I_k}{I_a} + b \lg \frac{I_a + i_k}{I_k - i_k}. \quad (\text{VIII, 345})$$

Выражение для концентрационной поляризации при анодном процессе получим, заменяя в уравнении (VIII, 345) $\Delta\Phi_k$ на $-\Delta\Phi_a$ и i_k на $-i_a$:

$$\Delta\Phi_a = \Phi - \Phi_p = -b \lg \frac{i_k}{I_a} - b \lg \frac{I_a - i_a}{I_k + i_a}. \quad (\text{VIII, 346})$$

Уравнения (VIII, 345) и (VIII, 346) можно объединить и записать в виде

$$\Phi = \Phi_{1/2, \text{обр}} - b \lg \frac{I_a + i}{I_k - i}, \quad (\text{VIII, 347})$$

где

$$\Phi_{1/2, \text{обр}} = \Phi_p - b \lg \frac{I_k}{I_a} = \Phi^\circ + b \lg \frac{f_O}{f_R} - b \lg \frac{k_O}{k_R}, \quad (\text{VIII, 348})$$

$\Phi_{1/2, \text{обр}}$ — потенциал полуволны, равный потенциалу электрода при токе

$$i = 1/2 (I_k - I_a).$$

При катодном процессе $i = i_k$ и при анодном $i = -I_a$.

Зависимость потенциала от тока выражается кривой, называемой обратимой волной (рис. 102, кривая 1). При достаточно больших положительных или отрицательных потенциалах ток достигает постоянного значения (предельный ток):

$$\text{при } \Phi \rightarrow -\infty \quad i_k = I_k$$

$$\text{при } \Phi \rightarrow \infty \quad i_a = -I_a.$$

Если концентрация восстановленной формы вещества равна нулю, то согласно (VIII, 343) $I_a = 0$ и вместо (VIII, 347) получаем (кривая 2 на рис. 102)

$$\Phi = \Phi_{1/2, \text{обр}} - b \lg \frac{i_k}{I_k - i_k}. \quad (\text{VIII, 349})$$

Если концентрация окисленной формы вещества равна нулю, то $I_k = 0$ и (при $i = -i_a$) (кривая 3)

$$\Phi = \Phi_{1/2, \text{обр}} + b \lg \frac{i_a}{I_a - i_a}. \quad (\text{VIII, 350})$$

Зависимость (VIII, 349) выражается кривой, называемой обратной катодной волной, а зависимость (VIII, 350) — обратной анодной волной.

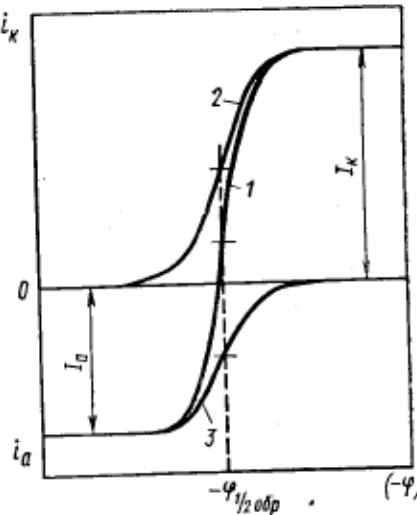


Рис. 102. Поляризационная кривая в стационарных условиях для обратимого электрохимического процесса: 1 — анодно-катодная кривая; 2 — катодная кривая; 3 — анодная кривая

Если раствор не перемешивается и конвекция отсутствует, то диффузия нестационарная.

Рассмотрим два случая нестационарных электродных процессов при постоянном потенциале, лимитируемых процессом диффузии. При нестационарной полубесконечной линейной диффузии к плоскому электроду из уравнений (VIII, 231) и (VIII, 279) получаем зависимость предельного тока от времени:

$$I = zFSc \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}. \quad (\text{VIII, 351})$$

Выражение для предельного тока при нестационарной полубесконечной сферической диффузии в соответствии с уравнениями (VIII, 232, а) и (VIII, 279) имеет вид

$$I = zFSc \left(\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r} \right). \quad (\text{VIII, 352})$$

§ 126. Электродные процессы с двумя лимитирующими стадиями. Полярография

При протекании квазиобратимых или необратимых процессов наряду с электрохимической реакцией лимитирующей стадией может быть также доставка вещества к электроду или его отвод от поверхности электрода. Таким образом, приходится одновременно учитывать две лимитирующие стадии. Влияние конвективной диффузии, как лимитирующей стадии, проявляется в том, что концентрация вещества, участвующего в электрохимической реакции, вблизи поверхности электрода отличается от его концентрации в объеме раствора. При этом уравнение (VIII, 292) принимает вид

$$i_k = zFk_f^s c_O^s e^{-\frac{\alpha}{b'} \eta_k} - zFk_b^s c_R^s e^{\frac{\beta}{b'} \eta_k}, \quad (\text{VIII, 353})$$

где c_O^s — концентрация окисленной формы вещества вблизи поверхности электрода; c_R^s — концентрация восстановленной формы вещества вблизи поверхности электрода.

Разделив уравнение (VIII, 353) на (VIII, 298), или (VIII, 299), получим

$$\frac{i_k}{i_o} = \frac{c_O^s}{c_O} e^{\frac{\alpha \eta_k}{b'}} - \frac{c_R^s}{c_R} e^{-\frac{\beta \eta_k}{b'}}. \quad (\text{VIII, 354})$$

Подстановка (VIII, 344) в (VIII, 354) дает для катодного квазиобратимого процесса выражение

$$\frac{i_k}{i_o} = \frac{I_k - i_k}{I_k} e^{\frac{\alpha}{b'} \eta_k} - \frac{I_a + i_k}{I_a} e^{-\frac{\beta}{b'} \eta_k}. \quad (\text{VIII, 355})$$

Подставляя $i_a = -i_k$ и $\eta_a = -\eta_k$, получим для анодного процесса

$$\frac{i_a}{i_0} = \frac{I_a - i_a}{I_a} e^{\frac{\beta}{b'} \eta_a} = \frac{I_k + i_k}{I_k} e^{-\frac{\alpha}{b'} \eta_k}. \quad (\text{VIII, 356})$$

Учет конвективной диффузии как лимитирующей стадии позволяет вместо уравнений (VIII, 309) и (VIII, 310) получить (при $S=1 \text{ см}^2$):

$$\frac{i_k}{i_0} = \frac{I_k - i_k}{k_O} e^{\frac{\alpha}{b'} (\varphi^* - \varphi_k)} = \frac{I_a + i_k}{k_R} e^{-\frac{\beta}{b'} (\varphi^* - \varphi_k)}; \quad (\text{VIII, 357})$$

$$\frac{i_a}{i_0} = \frac{I_a - i_a}{k_O} e^{\frac{\beta}{b'} (\varphi_a - \varphi^*)} = \frac{I_k + i_a}{k_R} e^{-\frac{\alpha}{b'} (\varphi_a - \varphi^*)}. \quad (\text{VIII, 358})$$

Уравнения (VIII, 355)–(VIII, 358) характеризуют стационарные квазиобратимые электродные процессы, которые лимитируются ста-

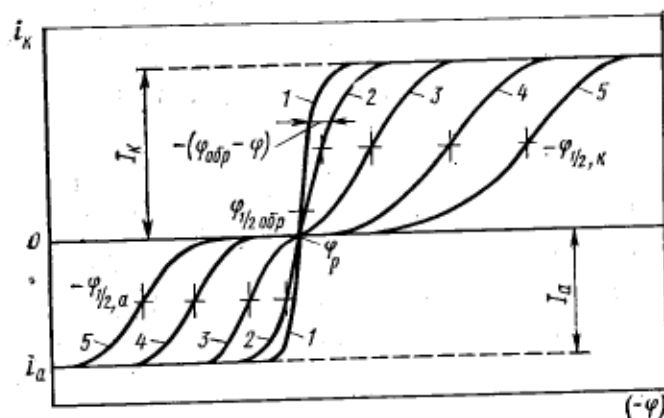


Рис. 103. Поляризационные кривые в стационарных условиях для электрохимической реакции $O + ze = R$, когда лимитирующими стадиями являются доставка вещества к электроду и электродная реакция

дией электрохимической реакции и стадией доставки (отвода) вещества к электроду, причем окисленная и восстановленная формы вещества находятся в объеме раствора или амальгамы (рис. 103).

В отличие от обратимой волны (рис. 103, кривая 1), квазиобратимые волны имеют вид двух ветвей — катодной и анодной — с разными потенциалами полуволн (кривые 2 и 3).

При достаточно малом токе обмена перенапряжение становится настолько большим, что вторым членом (скоростью обратного процесса) в уравнениях (VIII, 355) и (VIII, 356) можно пренебречь.

При этом получаем уравнения необратимой катодной и анодной волн (кривые 4 и 5 на рис. 103):

$$\varphi_k = \varphi_{1/2,k} - \frac{b}{a} \lg \frac{i_k}{I_k - i_k} \quad (\text{VIII, 359})$$

и

$$\varphi_{1/2,k} = \varphi_p + \frac{b}{a} \lg \frac{i_o}{I_k} = \varphi^o + \frac{b}{a} \lg \frac{i_o}{k_o}; \quad (\text{VIII, 360})$$

$$\varphi_a = \varphi_{1/2,a} + \frac{b}{\beta} \lg \frac{i_a}{I_a - i_a} \quad (\text{VIII, 361})$$

и

$$\varphi_{1/2,a} = \varphi_p - \frac{b}{\beta} \lg \frac{i_o}{I_a} = \varphi^o - \frac{b}{\beta} \lg \frac{i_o}{k_R}, \quad (\text{VIII, 362})$$

где $\varphi_{1/2,k}$ — катодный потенциал полуволны (при $i_k = 1/2 I_k$); $\varphi_{1/2,a}$ — анодный потенциал полуволны (при $i_a = 1/2 I_a$).

Потенциалы полуволн не зависят от концентрации окисленной и восстановленной формы вещества в растворе.

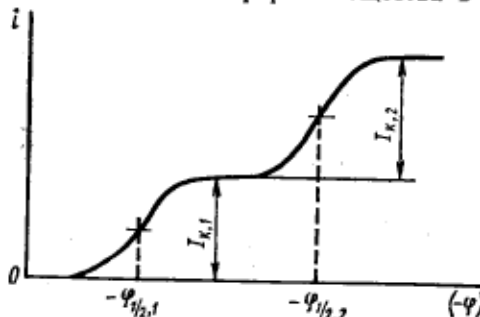


Рис. 104. Полярограмма двух веществ с разными потенциалами полуволн

(VIII, 360) из (VIII, 362), получим

$$\lg i_o = \lg k_o^{\beta} k_R^a - \frac{a\beta}{b} (\varphi_{1/2,a} - \varphi_{1/2,k}). \quad (\text{VIII, 363})$$

Уравнение (VIII, 363) позволяет вычислить стандартную плотность тока обмена i_o^o и соответствующее значение стандартной константы скорости k_s .

Большое практическое значение при изучении электродных процессов имеет ртутный капаящий электрод. Он представляет собой стеклянный капилляр, из которого вытекают капельки ртути (одна капля через каждые 3—4 сек). Метод, основанный на измерении тока в зависимости от потенциала с использованием ртутного капаящего электрода, называется полярографией. Электродный процесс, который протекает на ртутном капаящем электроде, можно считать стационарным (в среднем во времени). На каждой новой

Уравнения (VIII, 359) — (VIII, 362) позволяют определить кинетические параметры необратимых электродных процессов. Согласно (VIII, 359) и (VIII, 361) зависимости $(-\varphi_{1/2,k})$ от $\lg i_k/(I_k - i_k)$ и $(-\varphi_{1/2,a})$ от $\lg i_a/(I_a - i_a)$ линейны. Из угловых коэффициентов этих прямых графически определяются коэффициенты переноса α и β .

Вычитая уравнение

капле ртути процесс повторяется и при постоянном потенциале средний ток также остается постоянным. Поэтому все уравнения, полученные для стационарных электродных процессов, остаются справедливыми и для ртутного капяющего электрода.

Полярография применяется в физико-химических исследованиях и аналитической химии.

Использование полярографии в анализе основано на том, что предельный ток пропорционален концентрации вещества, участвующего в электродной реакции. Поэтому по высоте предельного тока можно судить о концентрации вещества в растворе.

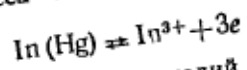
В результате полярографических измерений на графике получается так называемая полярограмма.

На рис. 104 представлена полярограмма двух веществ в растворе с потенциалами полуволн $\Phi_{1/2,1}$ и $\Phi_{1/2,2}$.

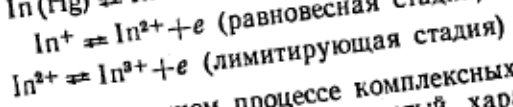
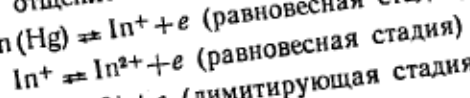
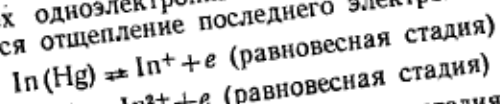
§ 127. Сложные электродные процессы

Кроме стадий собственно электрохимической реакции и доставки (отвода) электроактивного вещества к поверхности электрода, электродный процесс может быть осложнен еще другими дополнительными лимитирующими стадиями.

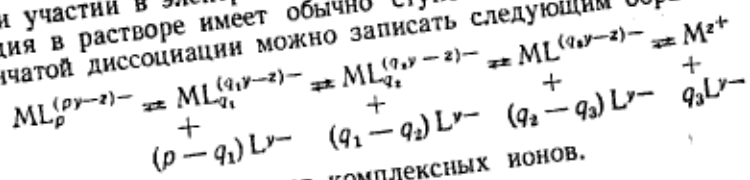
Электрохимическая реакция с участием многозарядных ионов в свою очередь может состоять из нескольких электрохимических стадий с участием одного электрона, причем только одна из них может быть лимитирующей. Так, например, суммарная электрохимическая реакция процесса анодного растворения индия из амальгамы



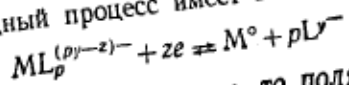
состоит из трех одноэлектронных стадий, причем лимитирующей стадией является отщепление последнего электрона



При участии в электродном процессе комплексных ионов их диссоциация в растворе имеет обычно ступенчатый характер. Процесс ступенчатой диссоциации можно записать следующим образом:



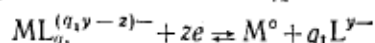
где $p, q_1, q_2, q_3, \dots$ — состав комплексных ионов. Суммарный электродный процесс имеет вид



Если электродный процесс обратим, то полярографически можно определить составы $p, q_1, q_2, \dots$ и константы устойчивости $K_p, K_{q_1}, \dots$

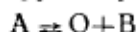
$K_{q_1} \dots$ всех промежуточных равновесных комплексных ионов (метод Де-Форда и Юма).

Непосредственно в электродном процессе участвует обычно один из промежуточных комплексов, для которого энергия активации наименьшая, а константа скорости электрохимической реакции наибольшая. Например, комплекс состава q_1

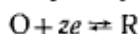


Если электродный процесс необратим, то при помощи полярографии можно определить состав комплекса, принимающего непосредственное участие в электродном процессе, и стандартную плотность тока обмена этого электродного процесса. Кинетические параметры электродного процесса можно определить также при помощи других электрохимических методов.

Лимитирующими стадиями электродного процесса могут быть предшествующие или последующие химические реакции. Пусть, например, вещество А диссоциирует в растворе по реакции



а в электродной реакции участвует продукт диссоциации О:



Если электродный процесс стационарный обратимый и лимитируется процессом линейной полубесконечной диффузии вещества А к поверхности электрода и скоростью его диссоциации вблизи поверхности электрода, то для предельного катодного тока I_k можно написать

$$I_k = k_a (c_A - c_A^s); \quad (\text{VIII, 364})$$

$$I_k = k_d c_A^s, \quad (\text{VIII, 365})$$

где k_A — константа скорости процесса диффузии; k_d — константа скорости диссоциации; c_A — концентрация вещества А в объеме раствора; c_A^s — концентрация вещества А вблизи поверхности электрода. При достижении предельного тока концентрация продукта диссоциации О вблизи поверхности электрода упадет до нуля, но концентрация c_A^s вещества А вблизи поверхности будет отличаться от нуля. Это объясняется тем, что стадия диссоциации вещества А лимитирует, тормозит процесс. Поэтому равновесие процесса диссоциации вблизи поверхности электрода не успевает установиться.

Исключая концентрацию c_A^s из уравнений (VIII, 364) и (VIII, 365), получим

$$I_k = \frac{k_A k_d}{k_A + k_d} c_A. \quad (\text{VIII, 366})$$

Если $k_A \gg k_d$ и $k_A + k_d \approx k_A$, то предельный ток полностью лимитируется стадией диссоциации:

$$I_k = k_d c_A.$$

Такой предельный ток называется кинетическим. Стадия диссоциации может быть лимитирующей, например, при разряде комплексных ионов на электроде. Кинетические токи часто встречаются при электрохимических процессах с участием органических веществ.

При разряде некоторых веществ лимитирующей стадией электродного процесса может оказаться последующая химическая реакция после разряда вещества на электроде. Так, например, при разряде ионов водорода на многих металлах лимитирующей стадией является рекомбинация адсорбированных атомов водорода в молекулу. При электрохимическом восстановлении некоторых органических молекул на электроде лимитирующей стадией после стадии разряда может быть димеризация продуктов восстановления.

Электродный процесс осложняется, если в растворе присутствуют поверхностно-активные вещества, которые, адсорбируясь на поверхности электрода, образуют адсорбционную пленку. Адсорбционная пленка поверхностно-активного вещества может влиять на кинетику собственно электрохимической реакции и на стадию доставки вещества к поверхности электрода.

Это объясняется тем, что пленка поверхностно-активного вещества изменяет ток обмена электродного процесса, а также затрудняет подход вещества к электроду. Поверхностно-активные вещества, которые, адсорбируясь на поверхности металла, затрудняют их растворение в кислотах, называются ингибиторами. Адсорбция электроактивных веществ (исходных веществ или продуктов электрохимической реакции) на поверхности электрода также влияет на кинетику электродных реакций.

Электродный процесс на твердых электродах может осложняться рядом дополнительных процессов. При выделении металлов на твердом электроде лимитирующей стадией может быть замедленная кристаллизация металла, связанная с построением кристаллической решетки на поверхности электрода.

Если материал электрода не участвует в электрохимической реакции, то осложнения могут возникнуть из-за влияния различных факторов на состояние поверхности электрода (окисление растворенным кислородом воздуха и др.).

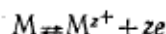
При анодном процессе растворения электрода может возникнуть его пассивация. При достижении определенного потенциала скорость растворения электрода резко уменьшается. Пассивация объясняется образованием на поверхности электрода плотной адсорбционной или фазовой пленки, например пленки окисла металла.

§ 128. Электрохимическая коррозия металлов

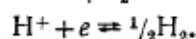
Коррозией металла называют процесс самопроизвольного разрушения его при взаимодействии с окружающей средой. Электрохимическая коррозия возникает на границе между металлом и раствором. Она встречается чаще других видов коррозионного разрушения и наиболее опасна для металлов. Электрохимическая коррозия подчи-

няется законам электрохимической кинетики. Скорость коррозии выражают обычно как потерю в весе за единицу времени, отнесенную к единице площади образца.

Электрохимическая коррозия металлов возникает, если наряду с анодным растворением металла



возможен катодный процесс в другой окислительно-восстановительной системе с более положительным стандартным (равновесным) потенциалом, например в системе $H^+ | H_2$



Так как внешний ток равен нулю, то сумма токов ионизации металла $\overleftarrow{i}_M$ и водорода $\overleftarrow{i}_H$ должна равняться сумме токов разряда иона металла $\overrightarrow{i}_M$ и иона водорода $\overrightarrow{i}_H$:

$$\overleftarrow{i}_M + \overleftarrow{i}_H = \overrightarrow{i}_M + \overrightarrow{i}_H. \quad (\text{VIII, 367})$$

При этом на границе между металлом и раствором протекает стационарный процесс анодного растворения металла и происходит одновременное выделение газообразного водорода. В соответствии с уравнением (VIII, 367) скорость коррозии можно представить

$$i_i = \overleftarrow{i}_M - \overrightarrow{i}_M = \overleftarrow{i}_H - \overrightarrow{i}_H. \quad (\text{VIII, 368})$$

Стационарный потенциал, который устанавливается на границе металл — раствор, отличается от равновесных потенциалов водорода и металла.

Следует различать коррозию идеально чистого металла и технического металла. Для идеально чистого металла скорость коррозии определяется перенапряжением и скоростью выделения водорода на этом же металле. Например, для чистого цинка, погруженного в раствор кислоты, стационарный потенциал почти совпадает с равновесным потенциалом цинка и значительно (более 0,5 в) отличается от равновесного потенциала водорода. Поэтому процесс разряда водорода можно считать полностью необратимым и скоростью ионизации водорода в уравнении (VIII, 368) пренебречь:

$$i_i = \overrightarrow{i}_H. \quad (\text{VIII, 369})$$

Если процесс разряда водорода лимитируется только электрохимической реакцией его выделения на цинке, получим из (VIII, 313) и (VIII, 369) выражение для скорости коррозии:

$$i_i = \overrightarrow{i}_H = ni_0 e^{a\eta_H/b}, \quad (\text{VIII, 370})$$

где ni_0 — ток обмена для водорода; η_H — перенапряжение водорода на цинке.

При рассмотрении коррозии технического металла процесс коррозии усложняется, так как поверхность технического металла неоднородна и содержит включения других, в том числе и более элек-

троположительных металлов с меньшим перенапряжением водорода. Например, в техническом цинке имеются включения кристаллов железа. Неоднородную поверхность технического металла на границе с электролитом можно рассматривать как совокупность локальных (местных) короткозамкнутых электрохимических микроэлементов. В данном примере цинк — отрицательный полюс такого элемента; на нем металл (цинк) электрохимически растворяется. Положительный полюс микроэлемента — железо; на нем выделяется водород. Присутствие локальных микроэлементов приводит к тому, что коррозия технических металлов оказывается во много раз больше коррозии идеально чистых металлов с однородной поверхностью.

Борьба с коррозией имеет важное практическое значение, так как значительное количество металла разрушается в результате коррозии (от 5 до 20 вес. % черных металлов ежегодно).

Методы защиты от коррозии можно разделить на три группы.

1. Методы, связанные с изменением свойств корродирующего металла. К ним относятся покрытие металла поверхностными пассивирующими пленками из его труднорастворимых соединений (окислы, фосфаты, сульфаты, вольфраматы и др.); нанесение покрытий из других металлов (лужение, цинкование, меднение, никелирование, хромирование и т. п.); создание защитных слоев из смазок, битумов, красок, эмалей, полимеров и т. п.

2. Методы, связанные с изменением свойств коррозионной среды. К ним относятся уменьшение концентрации компонентов среды, особенно опасных в коррозионном отношении (например, удаление растворенного в воде кислорода, подщелачивание раствора и т. п.); добавка специальных веществ — ингибиторов коррозии, которые оказывают тормозящее действие на коррозию. Оно связано или с окислением поверхности металла (нитриты, хроматы), или с образованием пленки труднорастворимого соединения между металлом и данным ингибитором (фосфаты, гидрофосфаты). В кислых растворах в качестве ингибиторов коррозии используют органические вещества, содержащие амино-, имино-, тио- и другие группы; их действие связано с образованием защитной адсорбционной пленки органического вещества на поверхности металла.

3. Электрические методы защиты металлов от коррозии. Эти методы основаны на изменении электрохимических свойств металлов под действием поляризующего тока. Например, для защиты трубопровода в земле от коррозии его катодно поляризуют, присоединяя к нему положительный полюс источника тока, или создают макрогальваническую пару с более электроотрицательным металлом (алюминий, магний, цинк и т. п.).

Для усиления эффекта борьбы с коррозией эти три метода обычно комбинируют между собой.

А. СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

§ 129. Основные понятия и определения

Катализ можно определить еще как возбуждение химических реакций или изменение их скорости под влиянием веществ-катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточного взаимодействия свой химический состав.

Влияние катализатора на скорость химической реакции объясняется участием катализатора в образовании активного комплекса, по крайней мере на одной из стадий реакции. Это позволяет дать более глубокое определение понятия катализатор. Катализатором называется вещество, изменяющее скорость химической реакции участием в образовании активного комплекса одной или нескольких стадий химического превращения и не входящее в состав конечных продуктов (Г. К. Боресков).

Если катализатором служит твердое вещество, то обычно наблюдается изменение структуры катализатора, а иногда и его состава в результате взаимодействия с примесями или даже с основными компонентами реакционной смеси. Характерно для катализа то, что все эти изменения представляют собой побочные процессы, не обуславливающие каталитического действия.

Если скорость реакции увеличивается в присутствии катализатора, то катализ называется положительным. При положительном катализе промежуточное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором открывает новый более легкий реакционный путь. В преобладающем большинстве случаев приходится иметь дело с положительным катализом. Не всякое ускорение реакции является катализом. Так, например, цепная реакция между хлором и водородом в газовой фазе ускоряется и протекает со взрывом при введении в реакционную смесь ничтожных количеств паров натрия. Однако натрий нельзя назвать катализатором этой реакции, так как он вступает в реакцию и расходуется во время реакции, превращаясь в NaCl. Натрий является инициатором, но не катализатором, так как к концу реакции он не сохраняется в химически

неизмененном виде. К особым случаям катализа относится автокатализ, когда веществом, ускоряющим реакцию, служит один из продуктов реакции.

Отрицательный катализ встречается, например, в цепных реакциях, когда катализатор вступает в промежуточное взаимодействие с активными частицами, что приводит к обрыву цепей. Замедление реакций в присутствии некоторых веществ часто не связано с катализом. Например, при замедлении химического растворения металлов в присутствии поверхностно-активных веществ проявляется защитное действие адсорбционной пленки этого вещества.

Катализатор не влияет на константу равновесия химической реакции. Для доказательства этого утверждения рассмотрим реакцию, в которой исходные вещества и продукты находятся в стандартном состоянии. Проведем реакцию один раз без катализатора и другой раз с катализатором. Стандартное изменение изобарного потенциала в обоих случаях будет одинаковым, так как он является функцией состояния. Поэтому и константа равновесия, которая связана со стандартным изменением изобарного потенциала уравнением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,$$

в присутствии катализатора не изменится. Константа равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций. Следовательно, катализатор в одинаковое число раз ускоряет как прямую, так и обратную реакцию.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе (в растворе или в смеси газов). При гетерогенном катализе катализатор находится в другой фазе и химическая реакция идет на поверхности фазы, образуемой катализатором и реагирующими веществами, причем исходные вещества на поверхности катализатора участвуют в образовании активного комплекса или неустойчивого химического соединения с катализатором.

В зависимости от агрегатного состояния катализатора и реагирующих веществ каталитические реакции можно разделить на ряд групп.

Группа	1	2	3	4	5	6	7	8
Фаза протекания реакции	Г	Г	Ж	Ж	Ж	Т	Т	Т
Фаза катализатора	Ж	Т	Г	Ж	Т	Г	Ж	Т

(Т — твердая; Ж — жидкая; Г — газообразная фаза)

Наибольшее практическое значение имеют каталитические реакции второй и пятой групп, когда катализатор находится в твердой фазе, а реагенты в жидкой и газообразной фазах.

Иногда выделяют еще микрогетерогенный катализ, когда катализатор находится в растворе в коллоидном состоянии; частный случай микрогетерогенного — ферментативный катализ характеризуется сложным строением катализатора, который представляет собой белковую систему.

По характеру промежуточного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором различают гомолитический и гетеролитиче-

ский катализ. При гомолитическом катализе промежуточное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором протекает по гомолитическому механизму; при этом разрываются одни электронные пары и образуются новые. По гомолитическому типу протекают реакции окислительно-восстановительного типа: окисления, восстановления, гидрирования и т. п. Каталитической активностью в реакциях гомолитического типа обладают переходные элементы с незаполненными d - и f -орбиталями в виде металлов, окислов, сульфидов, растворимых комплексов и т. п. Эти катализаторы поставляют неспаренные электроны для образования новых электронных пар.

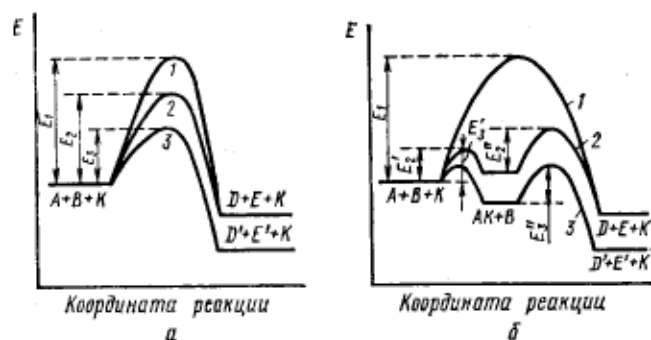


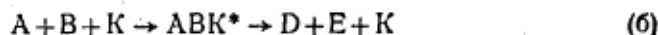
Рис. 105. Влияние катализатора на кинетику реакции $A + B \rightarrow D + E$

При гетеролитическом катализе промежуточное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором протекает по гетеролитическому механизму; при этом образование и разрыв двухэлектронных связей протекает без разрушения и образования электронных пар. Гетеролитический механизм осуществляется при каталитических реакциях дегидратации спиртов, гидратации олефинов, крекинга, изомеризации, алкилирования углеводородов, гидролиза и многих других. Катализаторы для этой группы реакций должны обладать способностью к образованию координационной связи путем отдачи или присоединения электронной пары. В частности, они могут представлять собой протонные или апротонные кислоты и основания.

Рассмотрим влияние катализатора на скорость реакции (рис. 105). Пусть в отсутствие катализатора протекает простая одностадийная бимолекулярная реакция (рис. 105, а, кривая 1)

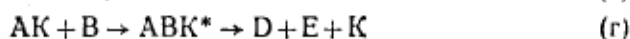


где AB^* — активный комплекс. В присутствии катализатора также может протекать простая одностадийная реакция, но катализатор K будет принимать участие в образовании активного комплекса ABK^* (кривая 2):

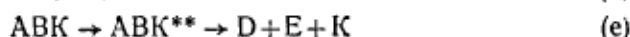


Реакция (а) в присутствии катализатора может протекать также как двухстадийная реакция с образованием неустойчивого промежу-

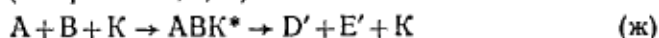
точного соединения между катализатором и одним (см. рис. 105, б, кривая 2)



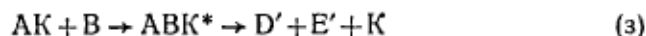
или обоими исходными веществами:



В присутствии катализатора может протекать также термодинамически возможная реакция по новому пути с образованием других продуктов D' и E' , которые без катализатора практически не получались, например (см. рис. 105, а, б):



или



Константа скорости реакции согласно уравнению (VIII, 159) зависит от энтропии активации ΔS^* и энтальпии активации ΔH^* , равной энергии активации. При образовании активного комплекса в присутствии катализатора энтропия активации обычно уменьшается по сравнению с энтропией активации активного комплекса без катализатора. Это приводит к уменьшению константы скорости реакции. Таким образом, увеличение константы скорости реакции в присутствии катализатора может быть связано только с уменьшением энергии активации реакции.

§ 130. Каталитическая активность и избирательность

Мерой каталитической активности A является изменение скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора:

$$A = \omega_k - \omega_0(1 - \varphi), \quad (IX, 1)$$

где ω_k и ω_0 — скорость реакции в присутствии катализатора и без него соответственно; φ — доля объема системы, занимаемая катализатором и недоступная для реагирующих веществ.

Каталитическая активность может быть положительной и отрицательной в соответствии с положительным и отрицательным катализом. Часто второй член $\omega_0(1 - \varphi)$ в уравнении формулы (IX, 1) настолько мал по сравнению с первым, что им можно пренебречь. Поэтому

$$A = \omega_k. \quad (IX, 2)$$

Если реакция протекает вблизи состояния равновесия и является двусторонней, то за меру каталитической активности принимают скорость протекания реакции в прямом направлении.

Удельной каталитической активностью называют каталитическую активность, отнесенную к единице количества катализатора. В го-

могенном катализе удельной каталитической активностью называют каталитическую активность, отнесенную к числу молей катализатора в единице объема:

$$a = \frac{A}{c_k} \approx \frac{\omega_k}{c_k}, \quad (\text{IX, 3})$$

где c_k — концентрация катализатора в системе. В гомогенном катализе скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора. При этом удельная каталитическая активность не зависит от концентрации катализатора и равна числу молей одного из исходных веществ, испытывающих превращение в единицу времени на один моль катализатора. В некоторых случаях скорость реакции более сложным образом зависит от концентрации катализатора. Это может быть связано с тем, что собственно катализатором является ассоциированная или диссоциированная форма катализатора или продукт его взаимодействия с одним из компонентов реакционной смеси. Поэтому нужно указывать, для концентрации какой формы катализатора справедливо найденное значение удельной каталитической активности.

В гетерогенном катализе удельной каталитической активностью называют каталитическую активность, отнесенную к единице поверхности s твердого катализатора:

$$a = \frac{A}{s} \approx \frac{\omega_k}{s}. \quad (\text{IX, 4})$$

Отношение удельных активностей катализаторов данной реакции можно приближенно охарактеризовать отношением констант скоростей реакции (для сходных по типу катализаторов). Отношения констант скорости реакции на двух разных катализаторах согласно уравнению (VIII, 159) можно представить в виде

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{\Delta S_1 - \Delta S_2}{R}} e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}}. \quad (\text{IX, 5})$$

Для однотипных катализаторов вероятность образования активного комплекса с участием катализатора приблизительно одинакова: $\Delta S_1 = \Delta S_2$. Отсюда из уравнения (IX, 5) получаем

$$\frac{k_1}{k_2} \approx e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}}. \quad (\text{IX, 6})$$

Уравнениями (IX, 5) и (IX, 6) можно пользоваться для сравнения каталитической активности только в тех случаях, когда есть уверенность, что для обоих катализаторов механизм реакции одинаков.

Строго говоря, нельзя выражать активность катализатора независимо от состава реакционной смеси, например, по изменению константы скорости реакции или энергии активации, так как катализатор при изменении состава реакционной смеси существенно меняет свой состав и свойства. А кинетические зависимости в значительной степени определяются свойствами катализатора. Поэтому

правильнее говорить о каталитической активности, характерной для всей системы, включающей катализатор и реакционную смесь данного состава (Г. К. Боресков).

Избирательностью катализатора называется его способность ускорять один из возможных путей реакции, если она может протекать по разным направлениям с образованием различных продуктов. Различают дифференциальную и интегральную избирательность.

Дифференциальная избирательность, или селективность, катализатора равна скорости образования соответствующего продукта, деленной на суммарную скорость превращения реагирующего вещества по всем направлениям. Например, если исходное вещество А испытывает превращения по различным параллельным и последовательным направлениям, причем по одному из этих направлений образуется требуемый продукт В, то дифференциальная избирательность катализатора в отношении продукта В равна

$$\xi = \frac{\frac{1}{b} \frac{dg_B}{dt}}{\frac{1}{a} \left(-\frac{dg_A}{dt} \right)} = \frac{\frac{dg_B}{dt}}{\frac{b}{a} (-dg_A)}, \quad (\text{IX}, 7)$$

где b/a — отношение стехиометрических коэффициентов при образовании продукта В из исходного вещества А; g_B — количество продукта; g_A — количество исходного вещества.

В параллельных реакциях количество требуемого продукта В, образующегося в единицу времени, равно скорости соответствующей реакции:

$$\frac{dg_B}{dt} = \omega_B. \quad (\text{IX}, 8)$$

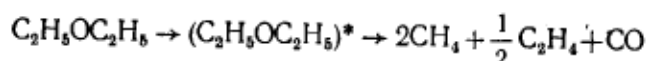
Для последовательных реакций скорость образования промежуточного продукта равна разности скоростей его образования ω_B и последующего превращения ω'_B :

$$\frac{dg_B}{dt} = \omega_B - \omega'_B. \quad (\text{IX}, 9)$$

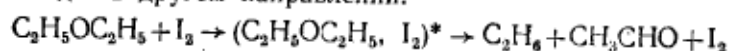
Интегральной избирательностью называется отношение общего количества соответствующего продукта, образовавшегося при конечном изменении степени превращения исходного вещества, к теоретически возможному (когда образуется только данный продукт). Интегральная избирательность полезна для характеристики всего каталитического процесса. Ее величина зависит от начального состава реакционной смеси, температуры и конечной степени превращения.

Свойство избирательности, или селективности, катализаторов имеет большое практическое значение, так как путем подбора подходящего катализатора можно увеличить выход нужного продукта.

Например, при термическом разложении в газовой фазе диэтилового эфира без катализатора идет реакция



В присутствии паров иода (катализатора) реакция значительно быстрее идет в другом направлении:



При неизменных условиях (температура, давление) катализатор не может замедлить те направления реакции, которые имелись при его отсутствии, так как содержание катализатора в реагирующей смеси обычно мало. Если, например, по реакции (а) активный комплекс АВ* образуется без катализатора, то он будет получаться практически в том же количестве и в присутствии катализатора наряду с активным комплексом АВК*, например, по реакции (б). Однако если скорость реакции (б) больше скорости реакции (а) без катализатора, то содержание новых продуктов D' и E' в смеси продуктов реакции будет превышать содержание прежних D и E (без катализатора) и, следовательно, направление реакции изменится (см. рис. 105). Если каталитическая реакция с достаточной скоростью идет при более низкой температуре, то понижение температуры может настолько замедлить некаталитическую реакцию (а), что ее скоростью по сравнению с каталитической можно пренебречь; тогда в присутствии катализатора будут получаться практически только новые продукты D' и E'.

§ 131. Соотношение Бренстеда — Поляни

Важное значение имеет проблема предвидения каталитического действия по отношению к данной реакции.

Предсказать активность катализатора можно было бы путем оценки энтальпии и энтропии образования активных комплексов всех стадий каталитического процесса и на основании сведений о структуре реагирующих веществ и катализатора. Однако расчет активного комплекса из этих данных с использованием методов квантовой химии пока не позволяет получить нужные количественные результаты даже в случае простейших каталитических реакций.

Научные основы предвидения каталитического действия должны поэтому строиться на приближенных оценках энергий активного комплекса, справедливых лишь для ограниченных групп катализаторов и реакций. Основой для таких приближенных оценок могут служить изменения энергий отдельных связей, разрывающихся или образующихся при превращении активного комплекса с участием катализатора. Энергии этих связей могут входить в значения теплот промежуточного взаимодействия реагентов с катализатором. Поэтому должна быть корреляция между изменением энергии активации и теплоты химических превращений в пределах ограниченных групп химических реакций или катализаторов.

Связь между изменениями энергии активации E и теплот химических превращений ΔH описывается эмпирическим соотношением Бренстеда — Поляни, называемым также соотношением линейности:

$$E = E_0 \pm \alpha \Delta H \quad \Delta E = \pm \alpha \Delta(\Delta H), \quad (\text{IX}, 10)$$

где E_0 , α — постоянные коэффициенты в ряду сходных катализаторов для данной реакции или в ряду однотипных реакций для данного катализатора. В уравнении (IX, 10) знак «+» — для экзотермических и знак «-» для эндотермических реакций.

Соотношению (IX, 10) можно придать другой вид. Из уравнения Аррениуса следует, что

$$\ln k = \ln B - \frac{E}{RT}. \quad (\text{IX}, 11)$$

С учетом (VIII, 4) из равенства (IX, 11) получаем

$$\ln \omega = \ln B' - \frac{E}{RT}. \quad (\text{IX}, 12)$$

Уравнение изобары реакции преобразуем к виду

$$\ln K = \ln B'' - \frac{\Delta H}{RT}, \quad (\text{IX}, 13)$$

где $\ln B$, $\ln B'$ и $\ln B''$ — постоянные; k — константа скорости реакции; ω — скорость реакции; K — константа равновесия. Комбинируя уравнение (IX, 10) с (IX, 11)–(IX, 13), получим еще ряд других соотношений линейности:

$$\ln k = \ln k_0 \pm \frac{\alpha}{RT} \Delta H; \quad (\text{IX}, 14)$$

$$\ln \omega = \ln \omega_0 \pm \frac{\alpha}{RT} \Delta H; \quad (\text{IX}, 15)$$

$$\ln k = \ln k_0' \pm \alpha \ln K, \quad (\text{IX}, 16)$$

где $\ln k_0$, $\ln \omega_0$ и $\ln k_0'$ — постоянные.

Принципиальное значение соотношений линейности (IX, 10), (IX, 14)–(IX, 16) состоит в том, что они устанавливают связь между термодинамическими (ΔH , K) и кинетическими (E , k , ω) величинами.

Строгого теоретического обоснования соотношений линейности до сих пор не имеется. Однако широкий экспериментальный материал показывает справедливость соотношений линейности в пределах отдельных групп реакций или катализаторов, когда изменение природы компонента изменяет теплоту реакции, но не влияет заметно на характер взаимодействия.

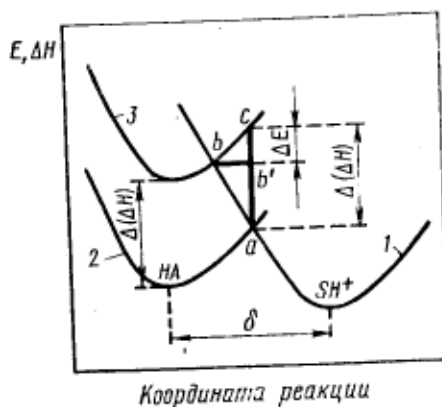
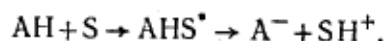


Рис. 106. Обоснование соотношения Бренстеда — Поляни

Соотношение линейности Бренстеда — Поляни может быть получено при рассмотрении кривых потенциальной энергии, например, при переходе протона в активном комплексе от катализатора (кислоты) АН к одному из реагирующих веществ (реагентов) S в кислотном катализе (рис. 106):



Если энергия колебания протона около первого катализатора в активном комплексе превысит энергию в точке *a*, то он перейдет с кривой 1 на кривую 2. Для второго катализатора переход с кривой 3 на кривую 2 произойдет, когда энергия колебания протона превысит точку *b*.

Приближенно считаем, что длина связей в активном комплексе, вдоль которых передается протон, а также форма кривых потенциальной кривой для обоих катализаторов одинаковы. Кривая потенциальной энергии второго катализатора располагается выше кривой потенциальной энергии первого катализатора на величину $\Delta(\Delta H)$, равную разности теплот ионизации обоих катализаторов (отрезок *ac*), а энергии активации процесса протонизации для обоих катализаторов различаются на меньшую величину ΔE (отрезок *ab'*). При этом

$$\Delta E = \alpha \Delta(\Delta H), \quad (\text{IX}, 17)$$

где $0 < \alpha < 1$.

Следовательно, между энергией активации *E* и теплотой ионизации ΔH катализатора должно существовать соотношение

$$E = E^\circ + \alpha \Delta H, \quad (\text{IX}, 18)$$

которое совпадает с соотношением линейности (IX, 10). Из рассмотрения треугольника *abc* на рис. 106 следует, что постоянство коэффициента α для нескольких катализаторов возможно, если их потенциальные кривые имеют приблизительно одинаковую форму и длина связи δ остается приблизительно постоянной. Соблюдения этих условий можно ожидать скорее всего для соединений со сходным строением.

Несмотря на некоторую ограниченность, соотношение линейности (IX, 10) очень важно и служит пока основным средством предвидения изменения скорости реакции на разных однотипных катализаторах. Это соотношение позволяет найти связь между скоростью каталитической реакции и энергией промежуточного взаимодействия при катализе. На основании данных о зависимости энергии промежуточного взаимодействия от химического состава катализатора можно предвидеть каталитическое действие.

Соотношение линейности Бренстеда — Поляни справедливо, если механизм каталитической реакции и характер связей при промежуточном взаимодействии реагирующих веществ с катализатором для рассматриваемой группы катализаторов или реакций одинаковы.

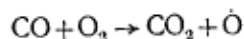
Несмотря на эти ограничения, существуют многочисленные случаи линейной корреляции между изменением энергии активации, энергии связей, определяющих энергии взаимодействия реагирую-

щих веществ с катализатором. При этом имеют значение энергии тех связей, которые образуются или разрываются при возникновении или разрушении активного комплекса. Термодинамические свойства служат лишь средством приближенной характеристики энергии этих связей. Чем точнее термодинамические свойства передают изменение энергии связей активного комплекса с катализатором, тем отчетливее проявляется корреляция термодинамических характеристик с каталитическими свойствами и более надежным становится использование соответствующих корреляционных зависимостей для предвидения каталитических свойств.

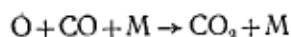
Б. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

§ 132. Кинетика гомогенно-каталитических реакций

Гомогенно-каталитические реакции в газовой фазе протекают обычно по механизму цепных реакций. Примером может служить гомогенный катализ цепной реакции окисления окиси углерода в двуокись углерода в присутствии следов водяного пара. Реакция начинается с образования атома кислорода (активного центра):



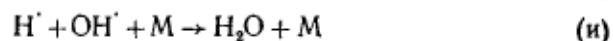
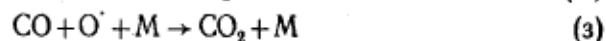
Но при отсутствии паров воды цепная реакция не может развиваться, так как активный центр $\dot{\text{O}}$ не регенерируется и гибнет при реакции



(M — инертная частица, например, стенка сосуда или примесь в газе, которым передается избыточная энергия). Могут быть и другие реакции с участием активного центра $\dot{\text{O}}$, приводящие к обрыву цепи.

В присутствии следов водяного пара в газовой смеси активный центр $\dot{\text{O}}$ вступает в реакцию с молекулой H_2O , в связи с чем протекает разветвленная цепная реакция с регенерацией активных центров OH , H и $\dot{\text{O}}$:





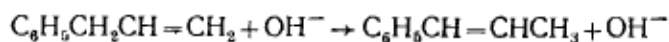
В стадиях (а) и (б) возникают активные частицы $\text{O}^\cdot$ и $\text{OH}^\cdot$, которые участвуют в разветвленной цепной реакции [стадии (в), (г), (д), (в')...]. В стадиях (е), (ж), (з), (и) происходит обрыв цепей. В стадии (и) регенерируются молекулы катализатора H_2O , который, таким образом, к концу реакции остается без изменения. Механизм гомогенного катализа рассматриваемой цепной реакции можно считать в основных чертах доказанным, так как промежуточные активные частицы $\text{OH}^\cdot$, $\text{H}^\cdot$, $\text{O}^\cdot$ обнаружены при помощи новых физических методов (ЭПР, ИК-спектроскопия).

В растворах гомогенно-каталитические реакции протекают обычно по механизму молекулярных реакций с образованием сложных активных комплексов или промежуточных соединений с участием катализатора, который снижает энергию активации реакции. Это объясняется тем, что в сложном активном комплексе с участием катализатора уменьшается энергия связей и облегчается их разрыв. Особенно выгодным является образование циклических активных комплексов, так как чередование рвущихся и возникающих химических связей, а также перемещение электронов, образующих химическую связь, по циклическому активному комплексу (миграция связей в молекуле) способствует снижению энергии активации при разрыве химических связей. Кроме того, энтропия активации при образовании в растворе сложных активных комплексов может увеличиться за счет освобождения некоторого числа молекул растворителя, связанных с молекулами исходных веществ и с катализатором.

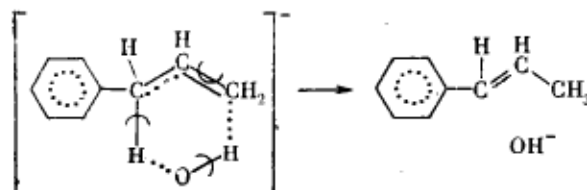
Уменьшение энергии активации и увеличение энтропии активации в соответствии с уравнением (VIII, 159) увеличивает константу скорости реакции.

Рассмотрим два примера вероятного механизма гомогенного катализа в растворах при гетеролитическом разрыве связей.

1. Изомеризация α -фенилпропилена катализируется ионом гидроксила:



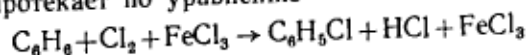
Вероятный механизм реакции:



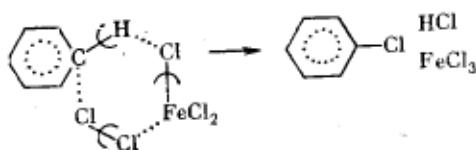
Пунктиром обозначены вновь образующиеся связи; перечеркнутые связи рвутся при протекании реакции.

Включение гидроксильной группы в состав активного комплекса смещает электронные пары по циклу против часовой стрелки, в результате чего двойная связь переходит в α -положение. Гомолитический разрыв связей с перегруппировкой (при отсутствии катализатора) потребовал бы большей энергии активации.

2. Хлорирование бензола в присутствии катализатора — хлорида железа (III) протекает по уравнению



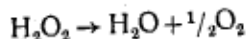
Предполагаемый механизм реакции:



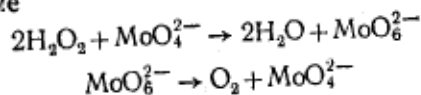
Ион Fe^{3+} притягивает электронную пару атома хлора; второй атом хлора в молекуле Cl_2 поляризуется положительно и притягивает электронную пару одной из связей $\text{C}-\text{H}$ в бензоле, в результате чего рвется связь $\text{C}-\text{H}$ и образуется связь $\text{C}-\text{Cl}$. Смещение электронных пар в шестичленном цикле (по часовой стрелке) приводит к ослаблению и разрыву этих связей и образованию новых связей. Таким образом, хлорирование бензола в растворе протекает по гетеролитическому механизму.

Катализ с образованием активных комплексов с шести- и пятичленными циклами более вероятен, чем с четырех- и трехчленными циклами, так как в первом случае электронные оболочки дальше удалены друг от друга.

Из числа гомолитических окислительно-восстановительных реакций гомогенного катализа наиболее хорошо изучен процесс разложения перекиси водорода в водных растворах, протекающий по суммарному уравнению



Иногда разложение H_2O_2 протекает через образование промежуточных соединений. Так, например, гомогенно-каталитическая реакция разложения H_2O_2 в присутствии катализатора — молибдат-ионов протекает по схеме

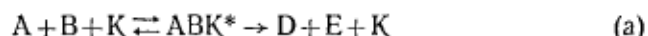


По аналогичной схеме идет ускорение реакции разложения H_2O_2 ионами WO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe^{3+} . Удалось обнаружить и выделить промежуточные соединения перекисного характера: MoO_6^{2-} , MoO_3^{2-} , WO_8^{2-} , Cr_2O_8 и др.

Каталитическое окисление молекулярным кислородом многих веществ в растворах протекает, по-видимому, по цепному механизму.

При окислении углеводородов (парафинов) молекулярным кислородом в качестве катализаторов применяют соли переходных металлов, например, нафтенаты меди или марганца, способные растворяться в неводном растворе.

Рассмотрим кинетику гомогенно-каталитической бимолекулярной односторонней реакции. Предположим, что реакция протекает одностадийно с образованием активного комплекса, в котором участвует катализатор:



Константу равновесия K_* образования активного комплекса ABK^* можно представить в виде

$$K_* = \frac{c_*}{c_A c_B c_K}, \quad (IX, 19)$$

где c_* — концентрация активных комплексов; c_A , c_B — концентрации исходных веществ; c_K — концентрация катализатора, не вошедшего в активный комплекс. Для скорости реакции (a) можно написать

$$\omega = k c_A c_B c_K. \quad (IX, 20)$$

Подставляя значение $c_A c_B c_K$ из выражения (IX, 19) в (IX, 20), получим

$$\omega = k \frac{c_*}{K_*}. \quad (IX, 21)$$

Концентрация свободного катализатора c_K равна

$$c_K = c_K^0 - c_*. \quad (IX, 22)$$

где c_K^0 — общая концентрация катализатора.

Подставляя (IX, 22) в (IX, 19), находим

$$\frac{c_*}{K_*} = \frac{c_A c_B c_K^0}{1 + K_* c_A c_B}. \quad (IX, 23)$$

Подстановка (IX, 23) в (IX, 21) позволяет получить уравнение для скорости каталитической реакции:

$$\omega = k \frac{c_A c_B}{1 + K_* c_A c_B} c_K^0. \quad (IX, 24)$$

Скорость гомогенно-каталитической бимолекулярной односторонней реакции пропорциональна концентрации катализатора c_K^0 .

При малых значениях K_* можно принять $1 + K_* c_A c_B \approx 1$; при этом уравнение (IX, 24) преобразуется

$$\omega = k c_A c_B c_K^0. \quad (IX, 25)$$

Общий порядок реакции по исходным веществам — второй, а по веществам А или В — первый.

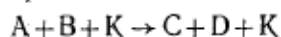
Если значение K_* велико, то $1 + K_* c_A c_B \approx K_* c_A c_B$ и вместо уравнения (IX, 24) получаем

$$\omega = \frac{k}{K_*} c_K^0 \quad (\text{IX, 26})$$

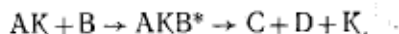
При этом реакция протекает по кинетическому уравнению нулевого порядка (по исходным веществам).

При средних значениях K_* порядок реакции по веществам А и В будет дробный.

Если каталитическая реакция



протекает в две стадии с образованием неустойчивого промежуточного соединения АК



то скорость реакции также выражается уравнением (IX, 24).

На кинетику гомогенно-каталитических реакций в растворах влияют растворитель и посторонние ионы.

Иногда даже достаточно ничтожных следов катализаторов ($10^{-6} - 10^{-7}$ моль/л) в растворе, чтобы скорость реакции заметно изменилась. На этом основан так называемый кинетический метод анализа.

§ 133. Автокаталитические реакции

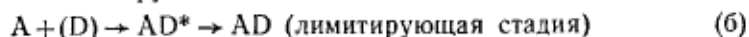
Автокатализом называется реакция, которая ускоряется одним из продуктов реакции. При автокатализе концентрация катализатора при протекании реакции увеличивается. Автокатализ может быть гомогенным и гетерогенным.

Рассмотрим гомогенную автокаталитическую реакцию



где D — продукт реакции — катализатор, который участвует в образовании активного комплекса.

Пусть эта реакция протекает в две стадии, причем первая стадия является лимитирующей:



где AD^* и ADB^* — активные комплексы.

Скорость реакции определяется скоростью первой лимитирующей стадии и выражается уравнением

$$\omega = \frac{dx}{dt} = k c_A c_B = k(a - x)(b + x), \quad (\text{IX, 27})$$

где a — начальное количество исходного вещества А; b — начальное количество продукта реакции (катализатора) D; x — количество вещества А, которое прореагировало за время t .

Если начальная концентрация продукта реакции D (катализатора) мала ($b \ll a$), то скорость реакции в течение некоторого времени также мала (пока малы x и $b+x$). С течением времени скорость реакции увеличивается, достигает максимального значения ω_m

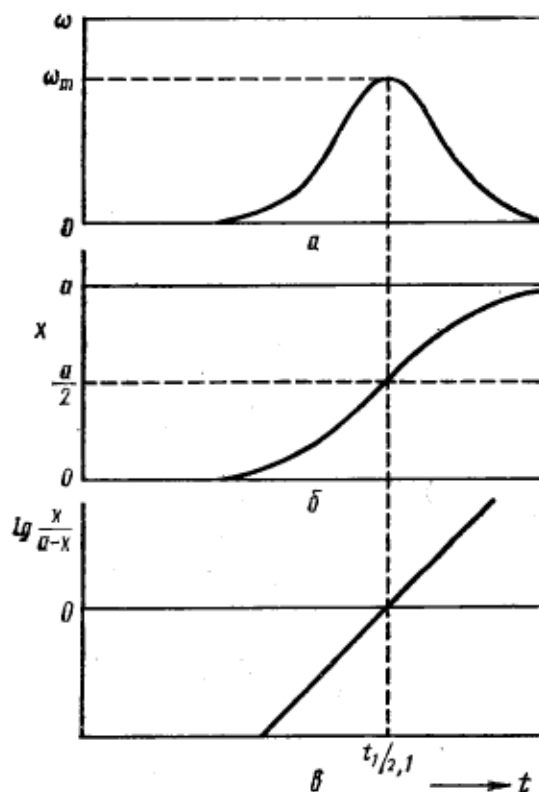


Рис. 107. Зависимость скорости реакции (а), концентрации исходного вещества (б) и $\lg \frac{x}{a-x}$ от времени (в)

и затем начинает уменьшаться (рис. 107). Значение x_m , когда достигается максимальная скорость реакции ω_m , определится из условия

$$\frac{d\omega}{dx} = 0. \quad (\text{IX, 28})$$

Из уравнений (IX, 27) и (IX, 28) получаем

$$x_m = \frac{a-b}{2}. \quad (\text{IX, 29})$$

Подставляя x_m из (IX, 29) в (IX, 27), находим

$$\omega_m = \frac{1}{4} (a+b)^2. \quad (\text{IX, 30})$$

При $b \ll a$ уравнения (IX, 29) и (IX, 30) принимают вид:

$$x_m = \frac{a}{2} \quad (\text{IX, 31})$$

и

$$\omega_m = \frac{1}{4} a^2. \quad (\text{IX, 32})$$

Из уравнения (IX, 28) можно вычислить количество прореагировавшего вещества А за время t . Для этого нужно уравнение (IX, 28) проинтегрировать:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b+x)} = k \int_0^t dt. \quad (\text{IX, 33})$$

Учитывая, что

$$\frac{1}{(a-x)(b+x)} = \frac{1}{a+b} \left(\frac{1}{a-x} + \frac{1}{b+x} \right),$$

получим после интегрирования и небольших преобразований:

$$\lg \frac{b+x}{a-x} = \lg \frac{b}{a} + \frac{(a+b)k}{2,3} t. \quad (\text{IX, 34})$$

Если начальная концентрация продукта реакции D (катализатора) мала ($b \ll a$), а количество прореагировавшего вещества x достаточно велико ($b \ll x < a$), можно принять: $b+x \approx x$ и $a+b \approx a$. При этом вместо (IX, 34) получаем

$$\lg \frac{x}{a-x} = \lg \frac{b}{a} + \frac{ak}{2,3} t. \quad (\text{IX, 35})$$

Зависимость $\lg [x/(a-x)]$ от t линейна. Из углового коэффициента этой прямой можно графически определить константу скорости k автокаталитической реакции.

При $t=t_{1/2}$ и $x=0,5a$ уравнение (IX, 35) преобразуется:

$$\lg \frac{b}{a} = \frac{ak}{2,3} t_{1/2}. \quad (\text{IX, 36})$$

Из (IX, 35) и (IX, 36) получаем

$$\lg [(1-\alpha)/\alpha] = \frac{ak}{2,3} (t_{1/2} - t). \quad (\text{IX, 37})$$

Из уравнения (IX, 37) можно вычислить $\alpha = x/a$ — долю вещества А, прореагировавшего за время t .

В течение определенного времени реакция практически не идет (рис. 107, б). Это время называется периодом индукции.

Период индукции можно вычислить по уравнению

$$t_n = t_{1/2} - \frac{2,3}{ak} \lg [(1 - \alpha_n) \alpha_n], \quad (IX, 38)$$

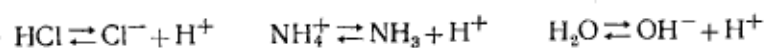
где $\alpha_n = x_n/a$.

Известно много гетерогенных автокаталитических реакций, катализируемых конечными продуктами. Например, растворение меди и ртути в азотной кислоте катализируется ионами NO_2^- и окислами азота; восстановление некоторых твердых окислов металлов водородом или окислами азота катализируется образующимся металлом; взаимодействие твердой окиси серебра с газообразной CO_2 катализируется образующимся Ag_2CO_3 .

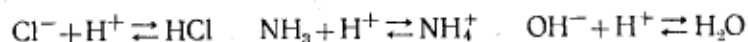
§ 134. Обобщенная теория кислот и оснований. Кислотно-основной катализ

Для неводных растворов неприменимы обычные представления о кислотах и щелочах в водных растворах, согласно которым кислотой называется химическое соединение, диссоциирующее в растворе на анион и ион водорода (гидроксония), и основанием — соединение, диссоциирующее на катион металла и ион гидроксила.

Представление о кислотах и основаниях в неводных растворах рассматривается в обобщенной теории кислот и оснований (в теории протолитического равновесия) (Бренстед). Согласно этой теории кислотой называется химическое соединение, способное в течение реакции отдавать протон; кислота — донор протона. Реакция присоединения протона к другому веществу, участвующему в реакции с кислотой, называется реакцией протонизации. Соединения HCl , NH_4^+ и H_2O — кислоты, так как они способны отщеплять протон:



Основанием называется химическое соединение, способное присоединять протон; основание — акцептор протона. Реакция отнятия протона от другого вещества, участвующего в реакции с основанием, называется реакцией депротонизации. Примерами оснований могут служить Cl^- , NH_3 , OH^- , так как они способны присоединять протон:

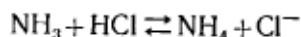


В процессе отщепления — присоединения протона участвует пара сопряженных кислоты и основания. Так, например, в процессе



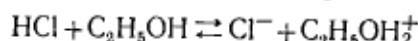
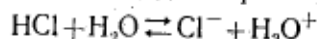
сопряженными кислотой и основанием будут HCl и Cl^- . В растворах протон (ядро атома водорода) не может длительное время существовать в свободном состоянии. Поэтому в реакции отщепления — присоединения протона участвуют две пары сопряженных кислот и ос-

нований (так называемая протолитическая реакция). Например, в протолитической реакции



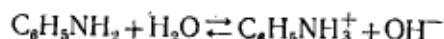
участвуют две пары кислот и оснований: HCl , Cl^- и NH_4^+ , NH_3 .

Ионизация кислот и оснований происходит в результате их протолитической реакции с растворителем. Например, для кислоты HCl в растворителях H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ можно написать такие протолитические реакции (при этом HCl отдает протон растворителю):

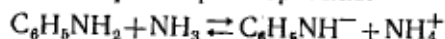


Диссоциацию кислоты на ионы характеризует константа диссоциации кислоты. Отрицательный логарифм константы диссоциации кислоты называется силой кислоты $\text{pK}_\text{д}$. Чем меньше $\text{pK}_\text{д}$, тем сильнее кислота диссоциирует на ионы. В водном растворе соляная кислота — сильный электролит ($\text{pK}_\text{д} = 0,4$), а в этаноле — слабый электролит ($\text{pK}_\text{д} = 1,95$).

Основание во время протолитической реакции с растворителем отнимает протон от молекулы растворителя. Например, для анилина в воде получаем



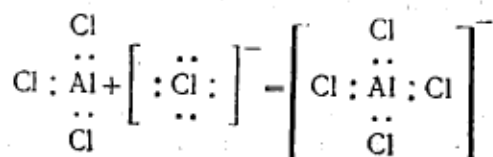
В жидком аммиаке (как растворителе) анилин является кислотой, так как он отдает протон растворителю:



Таким образом, данное соединение (анилин) может быть в одном растворителе (воде) основанием, а в другом (NH_3) — кислотой.

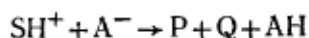
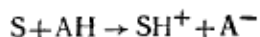
Теория протолитического равновесия (Бренстеда) не может объяснить кислотно-основные свойства апротонных веществ, в состав которых водород не входит, как, например, галогениды бора и алюминия, хлорид олова (IV) и др. Кислотно-основные свойства апротонных веществ рассматриваются на основе электронной теории кислот и оснований (Льюис). Отличительным признаком кислоты и основания по электронной теории является их взаимная нейтрализация, осуществляемая образованием ковалентной связи между атомом в молекуле основания, обладающим свободной парой электронов, и атомом в молекуле кислоты, в электронную оболочку которого эта пара электронов включается.

Например, при нейтрализации ионом хлора (основанием) галогенида алюминия (кислоты) электронная пара иона хлора включается в электронную оболочку атома алюминия, образуя ковалентную связь:



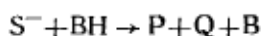
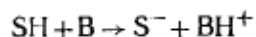
Для веществ, которые могут отщеплять или присоединять протон, понятия кислоты и основания по обеим теориям (Бренстеда и Льюиса) совпадают.

Кисотно-основной катализ — наиболее распространенный и практически важный вид гомогенного катализа. При кислотном катализе в первой стадии происходит протолитическая реакция и протонизация исходного вещества S за счет передачи протона от катализатора (кислоты) AH ; в случае мономолекулярной реакции протонизированная форма вещества SH^+ во второй стадии реакции распадается с образованием продуктов P и Q и отщеплением протона, причем катализатор (кислота) регенерируется:



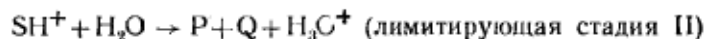
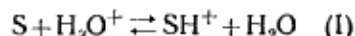
Согласно обобщенной теории кислот и оснований в кислотном катализе катализатором может быть любое вещество, способное отщеплять протон, например ион NH_4^+ (соль NH_4Cl).

При основном катализе в первой стадии происходит протолитическая реакция между исходным веществом SH и основанием B ; при этом происходит депротонизация исходного вещества (передача протона катализатору — основанию). Во второй стадии реакции депротонизированная форма вещества распадается с образованием продуктов P и Q с одновременной передачей протона и регенерацией катализатора:



Согласно обобщенной теории кислот и оснований катализатором в основном катализе может быть любое вещество, способное присоединять протон, например ион CH_3COO^- (соль CH_3COONa).

Лимитирующей стадией в разных реакциях кислотно-основного катализа может быть как первая, так и вторая стадия суммарной двухстадийной реакции. Рассмотрим кислотный катализ, когда первая стадия (протонизация) близка к равновесному состоянию, а вторая стадия — лимитирующая:



Вторая стадия протекает по уравнению кинетики реакций первого порядка, так как вода присутствует в большом избытке.

Скорость реакции определяется скоростью второй лимитирующей стадии:

$$\omega = kc_{SH^+},$$

где k — истинная константа скорости кислотно-каталитического превращения. Равновесная концентрация протонизированной формы

вещества c_{SH^+} составляет долю α от общей концентрации c_S^0 вещества S в растворе:

$$c_{\text{SH}^+} = \alpha c_S^0.$$

Таким образом

$$\omega = k c_{\text{SH}^+} = k_{\text{эф}} c_S^0; \quad (\text{IX}, 39)$$

$$k_{\text{эф}} = k \alpha, \quad (\text{IX}, 40)$$

где $k_{\text{эф}}$ — эффективная константа скорости катализа.

Зависимость k от c_{SH^+} должна быть линейной.

Выразим долю α через другие величины. Первая стадия каталитической реакции (I) находится практически в равновесном состоянии. Поэтому можно написать

$$K_S = \frac{a_{\text{SH}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_S a_{\text{H}_3\text{O}^+}}, \quad (\text{IX}, 41)$$

где a_{SH^+} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$, a_S , $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ — активности SH^+ , H_2O и H_3O^+ , K_S — константа кислотности вещества S. Учитывая, что

$$a_{\text{SH}^+} = f_{\text{SH}^+} c_{\text{SH}^+} \text{ и } a_S = f_S c_S,$$

где f_{SH^+} — коэффициент активности SH^+ , f_S — коэффициент активности S, получим после небольших преобразований

$$\frac{c_{\text{SH}^+}}{c_S} = K_S h_0, \quad (\text{IX}, 42)$$

где

$$h_0 = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}} \cdot \frac{f_S}{f_{\text{SH}^+}}. \quad (\text{IX}, 43)$$

Величину h_0 называют кислотностью среды. Она характеризует способность среды отдавать протон. $H_0 = -\lg h_0$ — функция кислотности. В разбавленных растворах $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$; $f_S \approx f_{\text{SH}^+} \approx 1$; отсюда $h_0 = a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ и $H_0 = \text{pH}$. В концентрированных растворах кислот значения H_0 и pH отличаются на несколько порядков. Поэтому в кислотном катализе в концентрированных растворах кислот нужно пользоваться понятиями кислотности среды h_0 и функции кислотности H_0 вместо $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ и pH.

Учитывая, что общая концентрация вещества S в растворе

$$c_S^0 = c_S + c_{\text{SH}^+},$$

получим из (IX, 42) выражения для вычисления α и $k_{\text{эф}}$:

$$\alpha = \frac{c_{\text{SH}^+}}{c_S^0} = \frac{K_S h_0}{1 + K_S h_0}; \quad (\text{IX}, 44)$$

$$k_{\text{эф}} = k \alpha = k \frac{K_S h_0}{1 + K_S h_0}. \quad (\text{IX}, 45)$$

Если $K_S h_0 \ll 1$ и $1 + K_S h_0 \approx 1$, то

$$k_{\text{эф}} = k K_S h_0; \lg k_{\text{эф}} = \lg k K_S - H_0. \quad (\text{IX}, 46)$$

При справедливости рассматриваемого механизма зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от H_0 линейная. Отсюда графически определяется $\lg k K_S$. Если известна K_S , то можно вычислить k .

Если $K_S h_0 \gg 1$ и $1 + K_S h_0 \approx K_S h_0$, то $k_{\text{эф}} = k$. При этом опытное значение $k_{\text{эф}}$ не должно зависеть от константы кислотности K_S и от функции кислотности H_0 или от кислотности среды h_0 .

При $K_S h_0 \approx 1$ уравнение (IX, 44) удобно преобразовать к виду

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k K_S} \cdot \frac{1}{h_0}. \quad (\text{IX}, 47)$$

Согласно (IX, 47) зависимость $1/k_{\text{эф}}$ от $1/h_0$ линейная. Это позволяет графически определить k и K_S .

Рассмотрим далее другой случай кислотного катализа, когда первая стадия (протонизация) лимитирующая, а вторая стадия близка к равновесному состоянию, на основе так называемой дуалистической теории кислотно-основного катализа (Даусон). Согласно этой теории при расчете скорости каталитического процесса необходимо учитывать, что каталитически активными являются не только ионы гидроксония и гидроксила, но и молекулы недиссоциированных кислот и оснований, а также недиссоциированные молекулы воды. Поэтому скорость реакции равна сумме скоростей, обусловленных всеми катализирующими частицами:

$$v = [k_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{H}_3\text{O}^+} + k_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-} + k_{\text{A}-} c_{\text{A}-} + k_{\text{HA}} c_{\text{HA}} + k_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}] c_S, \quad (\text{IX}, 48)$$

где $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$, k_{OH^-} , $k_{\text{A}-}$, k_{HA} , $k_{\text{H}_2\text{O}}$ — константы скорости параллельных реакций, которые катализируются ионами гидроксония, гидроксила, анионами соли, молекулами кислоты и воды: $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$, c_{OH^-} , $c_{\text{A}-}$, c_{HA} , $c_{\text{H}_2\text{O}}$ — концентрации катализаторов. При добавлении соли МА к раствору, в котором протекает реакция по данному механизму, скорость реакции возрастает, так как увеличивается слагаемое $k_{\text{A}-} c_{\text{A}-}$ в уравнении (IX, 48). Этот эффект называется вторичным солевым эффектом.

В кислотно-основном катализе отчетливо проявляются закономерности, выражаемые соотношением линейности.

В ряду однотипных катализаторов кислотного катализа между константой скорости кислотного катализа k_{HA} и константой кислотности катализатора K_{HA} (константой ионизации кислоты — катализатора) имеется соотношение линейности Бренстеда — Поляни:

$$\lg k_{\text{HA}} = \lg G_{\text{HA}} + \alpha \lg K_{\text{HA}}, \quad (\text{IX}, 49)$$

или

$$k_{\text{HA}} = G_{\text{HA}} K_{\text{HA}}^\alpha, \quad (\text{IX}, 50)$$

где G_{HA} и α — коэффициенты, одинаковые в ряду однотипных кислотных катализаторов.

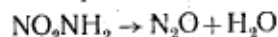
В ряду однотипных катализаторов основного катализа между константой скорости основного катализа k_B и константой основности катализатора K_B (константой ионизации основания — катализатора) также существует соотношение линейности:

$$\lg k_B = \lg G_B + \alpha \lg K_B, \quad (\text{IX}, 51)$$

или

$$k_B = G_B K_B^\alpha. \quad (\text{IX}, 52)$$

Соотношения линейности (IX, 49) и (IX, 51) получили широкое подтверждение на многочисленных рядах однотипных катализаторов в кислотно-основном катализе в водных и неводных растворах. Соотношение линейности (VIII, 51) было проверено на реакции разложения нитрамида в разных растворителях и в присутствии различных основных катализаторов:



В качестве однотипных катализаторов использовались четыре группы органических оснований: катионы с двумя зарядами, электронейтральные молекулы, анионы с одним зарядом и анионы с двумя зарядами. В каждой из этих групп наблюдается линейная зависимость между логарифмом константы скорости разложения нитрамида и логарифмом константы ионизации катализатора в данном растворителе.

В. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

§ 135. Адсорбция на поверхности катализатора

При гетерогенном катализе катализатор представляет собой поверхность твердого тела, а реагирующие вещества могут находиться в газовой фазе или в растворе. Большинство гетерогенно-каталитических процессов, имеющих практическое значение, проводится в газовой фазе.

Механизм гетерогенного катализа в принципе не отличается от гомогенного катализа. Атомы или группы атомов на поверхности твердого катализатора образуют с реагирующими веществами активные комплексы или неустойчивые промежуточные соединения. Благодаря этому снижается энергия активации и реакция ускоряется в том же направлении или в другом термодинамически возможном направлении. Нужно учитывать также изменение энтропии активации активного комплекса с участием катализатора.

Однако теория гетерогенного катализа сложнее, чем теория гомогенного катализа. Это объясняется тем, что нужно учитывать адсорбцию реагирующих веществ на поверхности твердого тела.

Адсорбцией называется поглощение (сгущение) вещества на поверхности раздела фаз. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, а поглощаемое из объемной

фазы — адсорбатом. Различают два вида адсорбции: физическую адсорбцию и активированную, или хемосорбцию. При физической адсорбции молекулы газа связаны с атомами поверхности твердого тела слабыми ван-дер-ваальсовыми силами (дисперсионными, индукционными и ориентационными). Физическая адсорбция — обратимый процесс.

Активированная адсорбция, или хемосорбция, обусловлена проявлением химических, валентных сил между адсорбированными молекулами и атомами поверхности твердого тела.

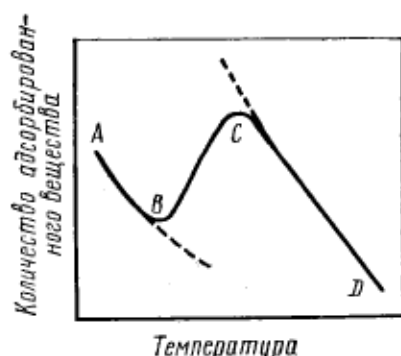


Рис. 108. Зависимость физической адсорбции и хемосорбции окиси углерода на палладии от температуры

Хемосорбция необратима и сопровождается большими тепловыми эффектами, достигающими до 400 кдж/моль и более.

Например, при физической адсорбции кислорода на угле при 68° К его теплота адсорбции равна 15,5 кдж/моль, причем адсорбция обратима. При хемосорбции кислорода (при 273° К) его теплота адсорбции возрастает до 300 кдж/моль, причем адсорбция становится необратимой.

Несмотря на удаление кислорода из газовой фазы путем эвакуирования газа из пространства над углем, хемосорбированный кислород остается на поверхности угля.

С увеличением температуры физическая адсорбция и хемосорбция в соответствии с принципом подвижного равновесия уменьшаются, так как адсорбция сопровождается выделением тепла.

На рис. 108 показана зависимость адсорбции окиси углерода на металлическом палладии от температуры (при давлении 150 мм рт. ст.). При низких температурах происходит физическая адсорбция; при повышении температуры она уменьшается (кривая АВ). Дальнейшее повышение температуры сопровождается быстрым увеличением адсорбции, так как при этом ускоряется процесс перехода от физической адсорбции к хемосорбции. Участок кривой CD описывает хемосорбцию СО, которая с ростом температуры уменьшается. Участок кривой ВС является переходным от физической адсорбции к хемосорбции. В зависимости от скорости нагревания образца и изменения других условий опыта участок ВС может иметь различную форму.

Способностью к хемосорбции обладают молекулы с высоким запасом энергии. Хемосорбированные молекулы на поверхности твердого тела представляют собой поверхностные химические соединения, которые по своим свойствам сильно отличаются от аналогичных химических соединений.

Зависимость количества адсорбированного вещества на поверхности твердого тела от давления газа (или от концентрации вещества

в растворе) при постоянной температуре называется изотермой адсорбции. Если все места на поверхности твердого тела, на которых может происходить хемосорбция, энергетически равноценны, между частицами отсутствует взаимодействие и на одно место приходится одна частица (нет диссоциации или ассоциации при адсорбции), то уравнение изотермы адсорбции имеет вид

$$\theta = \frac{a}{a_0} = \frac{bp}{1+bp}, \quad (\text{IX, 53})$$

где θ — степень заполнения поверхности; a_0 — максимальное количество вещества, которое может адсорбироваться на данной поверхности (при $\theta=1$); $b=k_1/k_2$ — адсорбционный коэффициент; k_1 и k_2 — константы скорости адсорбции и десорбции. Уравнение (IX, 53) называется уравнением Ленгмюра. При слабой адсорбции (b мало) и при низком парциальном давлении пара адсорбирующегося вещества (p мало), если можно считать $1+bp \approx 1$, то получаем из (IX, 53)

$$\theta = bp. \quad (\text{IX, 53a})$$

При этих условиях степень заполнения поверхности пропорциональна парциальному давлению вещества в объеме газовой смеси. Эта область давлений называется областью Генри. При сильной адсорбции (b или p велико) и $1+bp \approx bp$ получаем из (IX, 53a) $\theta=1$, причем поверхность твердого тела полностью заполнена адсорбированным веществом и дальнейшее увеличение парциального давления вещества в газовой смеси не влияет на количество адсорбированного вещества на поверхности твердого тела.

Если на поверхности твердого тела адсорбируется смесь газов, то степень заполнения θ_i поверхности твердого тела i -м газом рассчитывается по уравнению

$$\theta_i = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_k b_k p_k}, \quad (\text{IX, 54})$$

где сумма берется по всем k компонентам газовой смеси.

Различные участки (атомы, молекулы) поверхности твердого тела могут быть энергетически неравноценны. Это обнаруживается, например, при опытной проверке уравнения изотермы Ленгмюра. Если это уравнение представить в виде

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{ba_0} + \frac{p}{a_0}, \quad (\text{IX, 55})$$

то зависимость p/a от p должна быть линейной при справедливости предположения об энергетической равноценности всех участков поверхности, которое делалось при его выводе. Однако на опыте эта зависимость часто имеет вид кривой.

Энергетическую неравноценность адсорбционных мест поверхности можно установить при помощи так называемого дифференциально-изотопного метода. На поверхности твердого тела адсорбируют последовательно две одинаковые порции газа разного изотопного состава, а затем часть газа десорбируют с поверхности и определяют

его изотопный состав. При энергетической равноценности адсорбционных мест состав десорбированного газа должен быть средним между составом первой и второй адсорбированной порцией газа.

Если адсорбционные места на поверхности твердого тела энергетически неравноценны, то изотопный состав десорбированного газа должен отличаться от среднего. Результаты, полученные этим методом, показывают, что во многих случаях адсорбционные места на поверхности твердого тела оказываются неравноценными по энергии (по теплоте адсорбции).

Если на поверхности имеются адсорбционные места с разными значениями теплот адсорбции, то изотерма адсорбции имеет более сложный вид, чем изотерма уравнения Ленгмюра, и следует писать:

$$\theta = \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} \theta_Q q(Q) dQ; \quad \theta_Q = \frac{b_0 e^{-\frac{Q}{RT}} p}{1 + b_0 e^{-\frac{Q}{RT}} p}, \quad (\text{IX, 56})$$

где θ_Q — доля заполненных мест поверхности с теплотой адсорбции Q ; $q(Q)$ — функция распределения адсорбционных мест по теплотам адсорбции.

Если адсорбционные центры равномерно распределены по всем значениям теплот адсорбции Q , то функция распределения имеет вид

$$q(Q) = A = \text{const}$$

и при среднем заполнении поверхности адсорбатом получается так называемая логарифмическая изотерма адсорбции (Фрумкин, Темкин):

$$\theta = ART \ln b_{\max} p, \quad (\text{IX, 57})$$

где $b_{\max}$ — адсорбционный коэффициент при наибольшей теплоте адсорбции $Q_{\max}$.

Если функция распределения $q(Q)$ — экспоненциальная

$$q(Q) = B^* e^{-mQ},$$

где B^* и m — постоянные коэффициенты, то при среднем заполнении поверхности адсорбатом из уравнения (IX, 56) получается изотерма Фрейндлиха:

$$\theta = B p^{1/n}, \quad (\text{IX, 58})$$

где $B = \frac{B^*}{m} b^{mRT}$; $\frac{1}{n} = mRT$.

Только небольшая доля адсорбционно-активных мест поверхности катализатора обладает каталитической активностью. Так, например, медь — катализатор гидрирования этилена. Окись углерода — яд для меди как катализатора этой реакции. При адсорбции CO $\theta = 0,005$ каталитическая активность меди уменьшается в 10 раз. Это показывает, что каталитически активны только те адсорбционные места, которые имеют наибольшую теплоту адсорбции и на которых адсорбируются первые порции окиси углерода.

Рассмотрим некоторые особенности гетерогенных катализаторов. Прибавление к катализатору вещества, которое само по себе является каталитически недействительным, может иногда сильно повысить активность катализатора. Такие вещества называются промоторами. Как правило, эффективность действия промотора зависит от его количества: максимальная активность катализатора наблюдается при определенном составе промотированных катализаторов. Промоторы влияют на состояние поверхности катализатора — они способствуют сохранению активных мест на поверхности и изменяют их распределение по энергиям адсорбции. Промоторы добавляются к катализатору на соответствующей стадии его приготовления. Например, железный катализатор, применяющийся при получении водорода по реакции



промотируют введением добавок хрома и тория. Для этого в раствор нитрата железа (II) вводят соответствующее количество бихромата аммония и нитрата тория. В результате их совместной кристаллизации при выпаривании раствора, разложения прокаливанием и восстановления водородом получается промотированный железный катализатор, содержащий в поверхностном слое все три металла: железо, хром и торий.

Различают структурообразующее промотирование и модифицирование. Структурообразующие промоторы стабилизируют активную фазу катализатора по отношению к нагреванию или другим воздействиям; они препятствуют термической рекристаллизации (укрупнению кристаллов) катализатора. Модифицирующие промоторы (модификаторы) изменяют строение и химический состав активной фазы. В зависимости от концентрации одни и те же добавки могут оказывать как промотирующее, так и отравляющее действие.

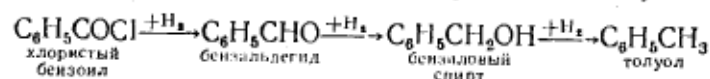
Смешанные катализаторы состоят из компонентов, каждый из которых обладает каталитической активностью к данной реакции. Они могут существенно отличаться по каталитической активности от компонентов в чистом состоянии. Например, реакция разложения гипохлорита натрия на хлорид и хлорат натрия в водном растворе катализируется одной из гидроокисей никеля, меди и железа. При этом скорость реакции равна (в условных единицах) 700, 100 и 100 соответственно. При применении смешанного катализатора, содержащего 70% гидроокиси никеля и по 15% гидроокисей меди и железа, скорость реакции повышается до 1200 условных единиц.

Срок службы катализаторов зависит от ряда факторов, главные из которых — отравление и старение катализатора. Присутствие в реагирующей смеси некоторых веществ, часто в совершенно ничтожном количестве, способно понижать или полностью подавлять активность катализатора. Такие вещества получили название каталитических ядов, а само явление — отравление катализаторов. К типичным каталитическим ядам относятся соединения серы H_2S , CS_2 , $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ (тиофен), тиоспирты, синильная кислота; окись углерода,

свободные галоиды, ртуть и соли ртути: HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$; соединения фосфора, мышьяка, свинца и др. Действие ядов зависит от природы катализатора. Так, например, платиновый катализатор, применяющийся в контактном способе производства серной кислоты, очень чувствителен к наличию в реакционных газах самых незначительных количеств мышьяковистых соединений, которые получают при обжиге колчеданов; катализатор быстро теряет свою активность.

Скорость каталитического окисления аммиака на платине кислородом воздуха при получении азотной кислоты уменьшается даже при очень малом содержании в газовой смеси фосфористого водорода, сероводорода или ацетилена. Например, выход продуктов реакции окисления аммиака (окислов азота) на платиновом катализаторе при 750° равен 93,8%, если применяются чистый аммиак, чистый воздух, свежий катализатор и т. д. Если в газовой смеси содержится 0,0002 об. % фосфористого водорода, то выход аммиака быстро снижается до 3% и менее.

При синтезе аммиака из азота и водорода в качестве катализатора применяется железо; 0,01% серы в железе заметно снижает каталитическую активность железа, а при 0,1% серы железо полностью теряет каталитические свойства. Некоторые вещества отравляют одни катализаторы и не отравляют другие. В общем каждый катализатор имеет свой список ядов. Каталитические яды ограничивают, снижают срок службы катализаторов. В технологии очень важно тщательно предохранять катализаторы от отравления, предъявляя специальные требования к аппаратуре и очистке исходных веществ. Иногда действие яда удается использовать для ведения процесса в желательном направлении. Так, например, гидрирование хлористого бензоила в бензольном растворе над платиной приводит через ряд последовательных стадий к образованию толуола:



Между тем отравление платины небольшим количеством соединений серы, например, подмешиванием их к исходной смеси или употреблением в качестве растворителя неочищенного бензола, позволяет с хорошим выходом остановить реакцию на стадии получения наиболее ценного продукта — бензальдегида.

Снижение активности катализатора может вызываться не только каталитическими ядами, но и старением самого катализатора, которое обусловлено рядом причин: образованием из тонко раздробленной, термодинамически неустойчивой активной структуры в процессе рекристаллизации стабильной крупнокристаллической структуры с меньшей поверхностью; процессами перекристаллизации в поверхностном слое — в особенности при проведении реакции при высоких температурах; отложением на поверхности катализаторов продуктов, полученных при протекании каких-либо побочных процессов; изменением структуры или химического состава носителя.

При практическом использовании катализаторы часто наносят на поверхность твердых тел с развитой поверхностью так называемых носителей. В качестве носителей обычно употребляются древесный уголь, кокс, силикагель, алюмогель, асбест, пемза, кизельгур, стекло, фарфор, сульфат бария и др. Функции носителя не ограничиваются только экономией катализатора, что имеет значение для таких дорогих катализаторов, как платина, палладий, золото, серебро, осмий и иридий. Носитель в небольших пределах способен увеличивать активность и избирательность катализатора, проявляя определенный промотирующий эффект, а также способен резко повышать устойчивость нанесенных или адсорбционных катализаторов к спеканию при температурном воздействии и к отравлению ядами по сравнению с массивными металлическими катализаторами.

Спеканием катализатора называется уменьшение истинной поверхности катализатора и ее удельной активности. Носитель препятствует спеканию, повышая срок и температурный интервал действия катализатора. Это позволяет повышать температуру проведения процесса, ускорять реакцию и повышать выход продукта реакции.

§ 137. Кинетика гетерогенных каталитических реакций в статических условиях

Рассмотрим кинетические уравнения химической реакции, протекающей на поверхности гетерогенного катализатора в статических условиях (при постоянном объеме, в закрытом аппарате). При этом предполагаем, что лимитирующей стадией является гетерогенно-каталитическая реакция, а доставка вещества к поверхности, адсорбция (десорбция) веществ на поверхности и скорость отвода продуктов реакции от поверхности катализатора не лимитируют процесса.

Особенность гетерогенно-каталитических реакций состоит в том, что они протекают в мономолекулярном слое газа (или раствора) на поверхности катализатора. Их скорость определяется количествами веществ, адсорбированных на единице поверхности катализатора.

Вместо количества адсорбированного вещества можно пользоваться пропорциональной величиной — степенью заполнения поверхности.

Особенность кинетических закономерностей гетерогенно-каталитических реакций (в отличие от реакций в объеме) состоит в том, что устанавливается зависимость скорости реакции от парциального давления реагентов в объеме газа (которое измеряется на опыте), хотя фактически они определяются количествами адсорбированных веществ. Поэтому при выводе кинетических уравнений гетерогенно-каталитических реакций нужно знать адсорбционные свойства всех газов в газовой смеси на поверхности катализатора, т. е. изотерму адсорбции. Полагаем, что справедлива изотерма адсорбции Ленгмюра.

$$\begin{array}{r} 0,134 \\ 548 \overline{) 73,004} \end{array} \quad \begin{array}{r} 13,4 \\ 6570 \overline{) 88020} \end{array} \quad \begin{array}{r} 14,24 \\ 6570 \overline{) 93600} \end{array} \quad \begin{array}{r} 13,4 \\ 6570 \overline{) 88020} \end{array} \quad \begin{array}{r} 13,4 \\ 6570 \overline{) 88020} \end{array} \quad \begin{array}{r} 13,4 \\ 6570 \overline{) 88020} \end{array}$$

Скорость ω_B гетерогенно-каталитической реакции



в статических условиях, например, по веществу В определяется выражением

$$\omega_B = -\frac{1}{s} \frac{dm_B}{dt} = \frac{1}{s} \frac{dx}{dt}, \quad (IX, 59)$$

где $m_B = m_B^0 - x$; m_B — количество вещества В в системе в момент времени t ; m_B^0 — начальное количество вещества В в системе; x — количество вещества, которое прореагировало к моменту времени t ; s — поверхность катализатора. Скорость гетерогенной каталитической реакции по веществу В в статических условиях равна количеству вещества В, реагирующего в единицу времени на единице поверхности катализатора.

Рассмотрим частный случай гетерогенно-каталитической мономолекулярной одностадийной и односторонней реакции в статических условиях:



Предположим, что на поверхности катализатора адсорбируется только вещество В, а продукты реакции (С и Е) не адсорбируются. Скорость реакции (а) первого порядка по степени заполнения θ_B выражается кинетическим уравнением

$$\omega_B = k\theta_B, \quad (IX, 60)$$

где k — константа скорости реакции. Подставляя в уравнение (IX, 60) ω_B и θ_B из (IX, 59) и (IX, 53), получим

$$\omega_B = \frac{1}{s} \frac{dx}{dt} = k \frac{bp_B}{1 + bp_B}. \quad (IX, 61)$$

Выразим число молей x прореагировавшего вещества В через парциальное давление p_B согласно уравнению Менделеева — Клапейрона, считая газовую смесь идеальной:

$$p_B v = (m_B^0 - x) RT, \quad (IX, 62)$$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{v}{RT} \cdot \frac{dp_B}{dT}. \quad (IX, 63)$$

Подставляя (IX, 63) в (IX, 61) и интегрируя в пределах от 0 до t и от p_B^0 до p_B , получим выражение для константы скорости реакции:

$$k = \frac{v}{RTSbt} \left[2,3 \lg \frac{p_B^0}{p_B} + b(p_B^0 - p_B) \right]. \quad (IX, 64)$$

Если адсорбция вещества В слабая или мало парциальное давление вещества В в газовой смеси, то $bp_B \ll 1$, $1 + bp_B \approx 1$, и из уравнения (IX, 61) получаем

$$\omega_B = kbp_B.$$

Скорость реакции имеет первый порядок по парциальному давлению вещества В. Если $bp_B \gg 1$ и $1 + bp_B \approx bp_B$, то из уравнения (IX, 61) следует

$$\omega_B = k.$$

Скорость реакции имеет нулевой порядок по веществу В. Если адсорбция вещества В средняя и $bp_B \approx 1$, то уравнение (IX, 61) можно записать как

$$\omega_B = k' p^m, \quad 0 < m < 1. \quad (\text{IX, 65})$$

В общем случае мономолекулярная гетерогенно-каталитическая реакция при средней степени заполнения поверхности катализатора имеет кажущийся дробный порядок по парциальному давлению реагирующего вещества В. Опытные данные по разложению многих веществ на поверхности катализатора подтверждают правильность этих теоретических соображений.

Рассмотрим далее другой частный случай, когда исходное вещество В адсорбируется слабо, продукт реакции Г адсорбируется сильно, а продукт реакции Е практически не адсорбируется на поверхности катализатора. При этом степень заполнения θ_B поверхности веществом В согласно (IX, 54) выражается уравнением

$$\theta_B = \frac{bp_B}{1 + bp_B + b'p_G}, \quad (\text{IX, 66})$$

где b' — адсорбционный коэффициент вещества Г.

Учитывая, что $b'p_G \gg bp_B$, $b'p_G \gg 1$ и

$$1 + bp_B + b'p_G \approx b'p_G,$$

вместо (IX, 66) можно написать

$$\theta_B = \frac{bp_B}{b'p_G}. \quad (\text{IX, 67})$$

Подставляя уравнения (IX, 67) и (IX, 59) в (IX, 60), получим

$$\omega = \frac{1}{s} \cdot \frac{dx}{dt} = k \frac{bp_B}{b'p_G}. \quad (\text{IX, 68})$$

Выразим парциальные давления p_B и p_G через число молей x прореагировавшего вещества В и через число молей gx полученного продукта Г. Согласно закону Дальтона

$$\frac{p_B}{p_G} = \frac{m_B^\circ - x}{gx}. \quad (\text{IX, 69})$$

Подставляя p_B/p_G из (IX, 69) в (IX, 68) и интегрируя, получим

$$k = \frac{gb'}{sbt} \left[m_B^\circ 2,3 \lg \frac{m_B^\circ}{m_B^\circ - x} - x \right]. \quad (\text{IX, 70})$$

Если в начальный момент времени в газовой фазе находилось только вещество В и начальное давление было

$$p_B^0 = \frac{RT}{v} m_B^0,$$

то через время реакции t давление в системе (при постоянной температуре) может быть выражено

$$p = p_B + p_G + p_E = \frac{RT}{v} [m_B^0 + x(g + e - 1)]. \quad (\text{IX, 71})$$

Отсюда, учитывая, что

$$m_B^0 = \frac{v}{RT} p_B^0, \quad (\text{IX, 72})$$

получим из (IX, 72)

$$x = \frac{v}{RT} \cdot \frac{p - p_B^0}{g + e - 1}. \quad (\text{IX, 73})$$

Из равенства (IX, 73) можно определить число молей x вещества, прореагировавшего за время t , а затем по уравнению (IX, 70) рассчитать константу скорости k .

§ 138. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций в потоке

Большинство гетерогенно-каталитических реакций в химической промышленности осуществляется в виде непрерывного процесса в потоке. Химический реактор обычно представляет собой цилиндрический сосуд, частично заполненный слоем катализатора, обычно в виде таблеток или гранул. Реагирующая смесь газов поступает в реактор с одной стороны (снизу) и проходит через слой катализатора, а продукты реакции вместе с непрореагировавшей частью исходных веществ выходят из реактора с другой стороны (сверху). При этом в реакторе устанавливается стационарное состояние, при котором содержание реагентов в газовой смеси, температура и давление в каждой точке внутри реактора с течением времени не меняются.

Пусть в химический реактор поступает смесь газов А и В и в нем протекает гетерогенно-каталитическая реакция



Тогда выражение для скорости реакции по веществу В можно записать в виде

$$\omega_B = - \frac{dn_B}{ds}, \quad (\text{IX, 74})$$

$$n_B = n_B^0 (1 - \alpha), \quad (\text{IX, 75})$$

где n_B — количество вещества В, выходящее из реактора в единицу времени; n_B^0 — количество вещества В, поступающее в реактор в еди-

ницу времени; α — доля прореагировавшего вещества В; s — общая истинная поверхность катализатора;

$$s = s_0 v; \quad (\text{IX, 76})$$

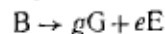
s_0 — поверхность единицы насыпного объема катализатора в виде таблеток или гранул; $v = \sigma l$ — насыпной объем катализатора; σ — поперечное сечение слоя катализатора; l — толщина слоя катализатора.

Скорость гетерогенно-каталитической реакции в потоке равна количеству вещества, прореагировавшему в реакторе в единицу времени на единице поверхности катализатора.

Подставляя (IX, 75) и (IX, 76) в (IX, 74), получаем

$$\omega = \frac{n_B^0}{s_0 \sigma} \cdot \frac{d\alpha}{dt}. \quad (\text{IX, 77})$$

Рассмотрим гетерогенно-каталитическую мономолекулярную одностадийную и одностороннюю реакцию в потоке:



Предположим, что происходит слабая адсорбция исходного вещества В, а продукты реакции G и E практически не адсорбируются. Скорость этой реакции имеет первый порядок по степени заполнения θ_B поверхности веществом В.

Если адсорбция вещества В слабая и $bp_B \ll 1$, то $1 + bp_B \approx 1$ и согласно (IX, 53)

$$\theta_B = bp_B. \quad (\text{IX, 78})$$

Из (IX, 60) и (IX, 78) получаем

$$\omega_B = kbp_B. \quad (\text{IX, 79})$$

Подставляя (IX, 79) в (IX, 77), находим

$$\omega_B = \frac{n_B^0}{s_0 \sigma} \cdot \frac{d\alpha}{dt} = kbp_B. \quad (\text{IX, 80})$$

Выразим парциальное давление p_B через долю α прореагировавшего вещества В. Если в реактор поступает чистый газ В, то согласно закону Дальтона можно написать

$$\frac{p_B}{p_B^0} = \frac{n_B}{n_B + n_G + n_E} = \frac{n_B^0 (1 - \alpha)}{n_B^0 [1 + (g + e - 1) \alpha]}. \quad (\text{IX, 81})$$

Из уравнения Менделеева — Клапейрона

$$\frac{p}{n_B^0} = R \frac{T}{v_B}, \quad (\text{IX, 82})$$

где v_B — объем газа В, поступающего в единицу времени в реактор; p_B^0 — давление газа В, поступающего в реактор, равное общему (постоянному) давлению смеси реагирующих веществ в реакторе.

Подставляя выражения (IX, 81) и (IX, 82) в (IX, 80) и интегрируя, получим после небольших преобразований

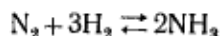
$$y = bRTls_0\sigma k \frac{1}{v_B}, \quad (\text{IX, 83})$$

где $y = -(g+e)2,3 \lg(1-\alpha) - (g+e-1)\alpha$.

Зависимость y от $1/v_B$ линейная. Из углового коэффициента этой прямой можно графически определить константу скорости реакции k .

Протекание гетерогенно-каталитического процесса в интервале температур, когда лимитирующая стадия — собственно химическая реакция, называют кинетической областью гетерогенно-каталитического процесса.

При гетерогенном катализе лимитирующей стадией процесса могут быть скорость адсорбции и десорбции одного или нескольких исходных веществ на поверхности катализатора. Так, например, процесс синтеза аммиака



на железном катализаторе лимитируется скоростью адсорбции азота. Если поверхность катализатора считать равномерно неоднородной, а процесс — протекающим в области средних заполнений, то скорость процесса синтеза аммиака выражается уравнением

$$\omega = k_1 p_{\text{N}_2} \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2}}{p_{\text{NH}_3}} - k_2 \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}. \quad (\text{IX, 84})$$

Скорость гетерогенно-каталитического процесса в определенном температурном интервале может лимитироваться доставкой вещества к внутренним порам в зернах катализатора (внутренне-диффузионная область). При этом степень использования поверхности катализатора понижается.

При более высокой температуре гетерогенно-каталитический процесс может перейти во внешне-диффузионную область, когда лимитирующей стадией становится доставка вещества диффузией и конвекцией к зернам катализатора.

Зависимость $\lg k$ от $1/T$, где k — константа скорости гетерогенно-каталитического процесса, при переходе из одной кинетической области в другую характеризуется на графике изломами на прямых. При низких температурах процесс протекает в кинетической области и угловой коэффициент прямой наибольший, так как у химической реакции сравнительно с другими стадиями самая большая энергия активации. При повышении температуры получается излом при переходе во внутренне-диффузионную область и следующий излом — при переходе во внешне-диффузионную область.

В промышленных гетерогенно-каталитических процессах стараются проводить процесс в кинетической области*, так как при этом лучше используется поверхность катализатора внутри пор и повышается его активность.

Определение константы скорости и выяснение вида кинетического уравнения химического процесса (в том числе и гетерогенно-каталитического) имеет большое практическое значение для проектирования промышленных установок с использованием так называемого метода математического моделирования химических процессов.

Метод математического моделирования позволяет установить условия проведения химического процесса в промышленном реакторе на основе оптимальных условий, полученных для него в лабораторных опытах, с использованием кинетических и гидродинамических закономерностей для этой реакции. Оказывается, что условия проведения химической реакции, которые в масштабе лабораторных опытов были оптимальными, перестают быть таковыми при увеличении размера реактора. Это объясняется тем, что при изменении масштаба аппарата меняются условия массо- и теплопередачи. Поэтому реакцию в промышленном реакторе нужно проводить при другой температуре, при другом составе реакционной смеси и т. п. Обычно после лабораторных опытов проводят крупнореакторные опыты и полупромышленные испытания, в которых дополнительно уточняют требуемые условия проведения процесса. Это удлиняет срок использования результатов лабораторных исследований в промышленности до 4—5 лет.

Метод математического моделирования позволяет сократить сроки внедрения в промышленность научных исследований, полученных в лабораторных масштабах, до одного-двух лет.

§ 139. Мультиплетная теория гетерогенного катализа

В настоящее время предложено несколько приближенных теорий, в которых проблема гетерогенного катализа рассматривается на основе различных упрощающих предположений. Согласно современным теориям гетерогенного катализа реагирующие молекулы образуют с катализатором поверхностные промежуточные соединения. Различие между разными теориями гетерогенного катализа заключается, в основном, во взглядах на природу поверхностных соединений и на природу активных мест поверхности катализатора, участвующих в образовании поверхностных соединений.

Рассмотрим три теории гетерогенного катализа: мультиплетную, активных ансамблей и электронную.

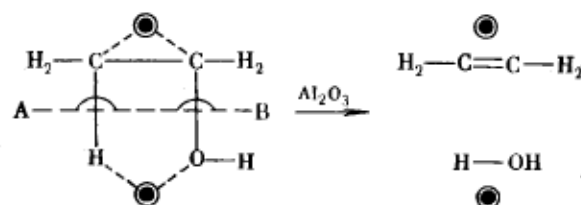
Согласно мультиплетной теории гетерогенного катализа (Баландин) предполагается, что в образовании поверхностного соединения (мультиплетного комплекса) участвуют группы активных атомов

* Различают еще внешнекинетическую область, когда лимитирующей стадией является химическая реакция, но протекает она только на внешней поверхности катализатора; и внутреннекинетическую область, когда химическая реакция протекает как на внешней поверхности катализатора, так и внутри пор.

поверхности — мультиплеты (дуплеты, триплеты, квадруплеты и т. п.), обладающие определенными геометрическими и энергетическими свойствами. В мультиплетной теории рассматриваются принципы геометрического и энергетического соответствия.

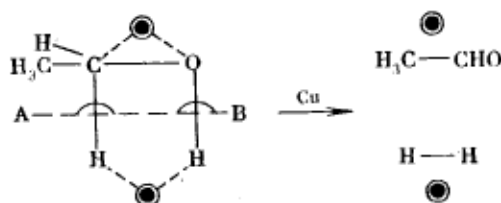
Согласно принципу геометрического соответствия твердое тело может быть гетерогенным катализатором, если расположение активных мест на его поверхности находится в геометрическом соответствии с расположением атомов в молекулах реагирующих веществ. Кроме того, расстояние между атомами в мультиплете должно соответствовать расстоянию (длине химической связи) между атомами в реагирующих молекулах, образующих на поверхности катализатора мультиплетный комплекс.

Так, например, на катализаторе из окиси алюминия этанол разлагается с выделением воды, а на медном катализаторе — с выделением водорода. Согласно мультиплетной теории на поверхности окиси алюминия активные места образуют дуплеты. При адсорбции молекулы этанола на дуплете окиси алюминия образуется поверхностное соединение (мультиплетный комплекс), причем два атома углерода располагаются около одного атома дуплета, а водород и гидроксил около другого:



При распаде мультиплетного комплекса рвутся связи по линии *AB* между атомами $C-H$ и $C-O$, которые взаимодействуют с разными атомами мультиплета, и образуются этилен и вода.

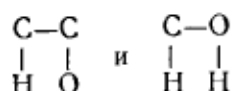
На поверхности меди тоже существуют дуплеты, но с другими химическими свойствами и с другим расстоянием между атомами. Поэтому на поверхности меди этанол образует другой мультиплетный комплекс. Углерод и кислород связываются с одним атомом дуплета, а два атома водорода с другим:



Связи рвутся по линии *AB* между атомами $C-H$ и $O-H$, расположенными около разных атомов мультиплета, и получаются ацетальдегид и водород.

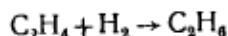
Таким образом, мультиплетная теория объясняет свойство избирательности катализаторов. На разных катализаторах реагирующая молекула различным образом располагается на атомах мультиплета. Если реагирующая молекула на разных катализаторах образует разные мультиплетные комплексы, то в результате ее распада получают разные продукты распада, чем и объясняется свойство избирательности катализаторов.

В мультиплетной теории вводится понятие индексная группа. В двух рассмотренных примерах были две разные индексные группы:

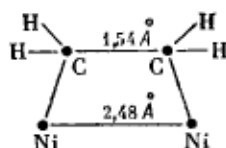


Под индексной группой понимается группа атомов в реагирующей молекуле, которая связывается с атомами мультиплета при образовании мультиплетного комплекса.

Необходимость соответствия между длиной химической связи в реагирующей молекуле и расстоянием между атомами в мультиплете можно пояснить на примере реакции гидрирования этилена на никеле:



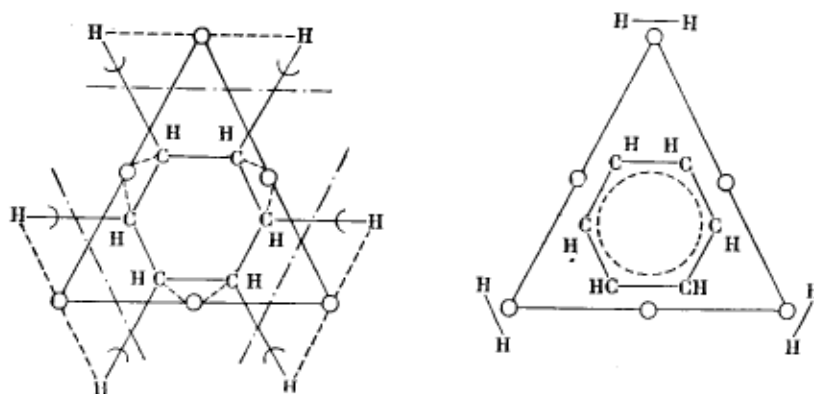
При образовании мультиплетного комплекса двойная связь в молекуле этилена переходит в одинарную и свободными валентностями оба атома углерода присоединяются к двум атомам дуплета на поверхности никеля:



Углы между одинарными (гибридными) связями углерода составляют 120° и длина одинарной связи $\text{C}-\text{C}$ равна $1,54 \text{ \AA}$. Принцип геометрического соответствия, как видно из схемы, требует, чтобы расстояние между атомами дуплета было больше расстояния между атомами $\text{C}-\text{C}$, и при образовании мультиплетного комплекса не было большого искажения углов между связями. Поверхность никеля удовлетворяет этому условию.

На основе принципа геометрического соответствия можно решить некоторые вопросы, связанные с подбором катализатора для данной реакции. Например, с использованием этого принципа успешно решается вопрос о подборе металла (катализатора) для реакции дегидрирования циклогексана: $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$. Из принципа геометрического соответствия следует, что мультиплет для катализа этой реакции должен быть секстетом. Механизм образования

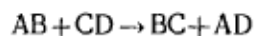
и распада мультиплетного комплекса циклогексана с атомами секстета на поверхности металла (катализатора) можно представить схемой



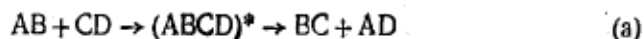
Можно предполагать, что катализаторами реакции дегидрирования циклогексана должны быть металлы с гексагональной или гранецентрированной кубической решеткой и с расстоянием между атомами секстета около 2,5 Å. Такими геометрическими свойствами обладают 11 металлов: Ni, Co, Zn, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, Re, Cu, у которых постоянная решетки равна от 2,5 до 2,8 Å. Опыт показывает, что 10 из этих 11 металлов (кроме меди), действительно, могут служить катализаторами для этой реакции. Медь не является катализатором в данном случае, так как для нее не соблюдается принцип энергетического соответствия. Несмотря на наличие геометрического соответствия между строением реагирующей молекулы и расположением активных атомов в мультиплете, твердое вещество не всегда может быть катализатором для данной реакции.

Мультиплетная теория получила свое дальнейшее развитие в виде принципа энергетического соответствия, который утверждает, что, кроме геометрического соответствия, должно быть также определенное соответствие между энергиями связи атомов в молекулах реагирующих веществ и в мультиплетном комплексе, чтобы данное твердое тело могло быть катализатором данной реакции (Баландин).

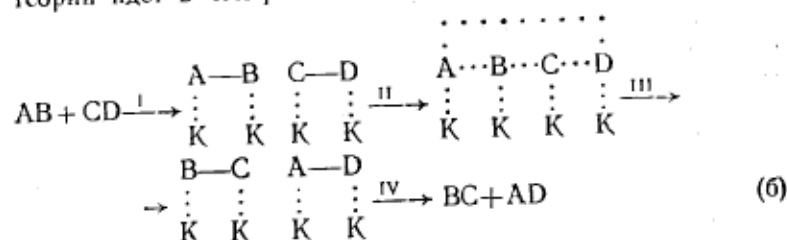
Так, например, рассмотрим реакцию обмена



Пусть при отсутствии катализатора она идет через образование активного комплекса:



Если энергия активации этой реакции велика, то скорость ее очень мала. На поверхности катализатора реакция согласно мультиплетной теории идет в четыре стадии:



I стадия — адсорбция молекул АВ и CD (исходных веществ);
II стадия — образование мультиплетного комплекса, который рас-

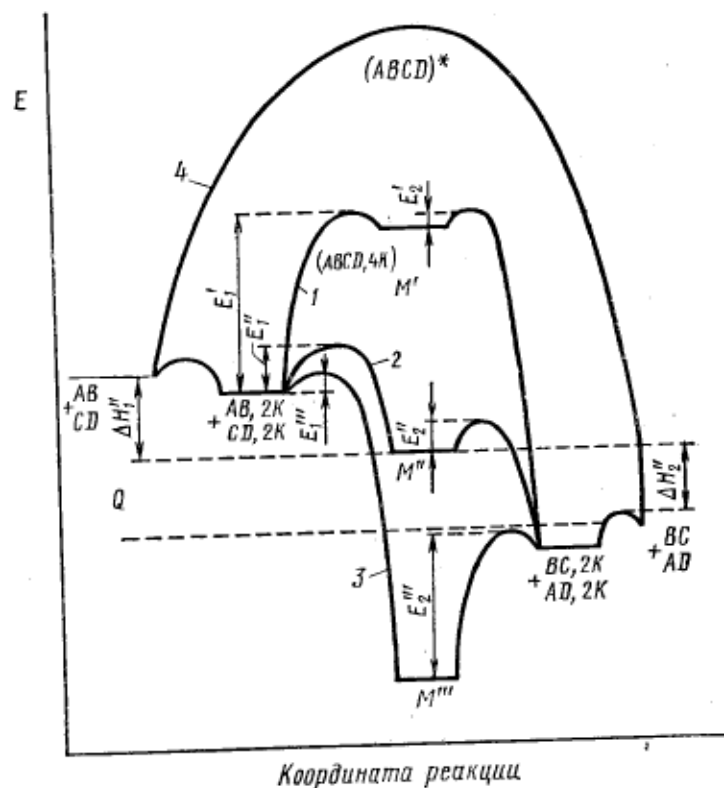


Рис. 109. Изменение энергии при протекании гетерогенно-каталитической реакции $\text{AB} + \text{CD} \rightarrow \text{BC} + \text{AD}$

считывается как неустойчивое промежуточное соединение; III стадия — распад мультиплетного комплекса с образованием адсорбированных молекул продуктов реакции BC и AD; IV стадия — десорбция

молекул BC и AD (продуктов реакции) с поверхности катализатора.

Полагаем, что энергии активации в стадиях II и III больше, чем в стадиях I и IV. Тогда скорости образования и распада мультиплетного комплекса (промежуточного соединения с катализатором) будут лимитирующими. Поясним сущность принципа энергетического соответствия на примере протекания реакции (а) на трех катализаторах, для которых энергии активации стадий образования и распада мультиплетного комплекса различны (рис. 109).

Первый катализатор (кривая 1) не будет достаточно активен, так как энергия связей в мультиплетном комплексе M' слишком мала, а энергия активации E_2' II стадии реакции велика. Поэтому скорость всей реакции на первом катализаторе будет мала. Третий катализатор (кривая 3) также будет малоактивен, так как энергия связей атомов A, B, C и D с атомами K мультиплета слишком велика. Поэтому будет велика энергия активации E_2'' распада мультиплетного комплекса, а скорость III стадии реакции — мала. Третий катализатор дает слишком прочное поверхностное соединение с реагирующими молекулами. Поэтому почти все атомы мультиплетов оказываются связанными в мультиплетные комплексы, и катализатор неактивен.

Наиболее активным из трех катализаторов будет второй катализатор (кривая 2), в котором энергия связей в мультиплетном комплексе между атомами A, B, C и D исходных веществ и атомами мультиплета на поверхности этого катализатора сравнимы с энергиями связей в молекулах A—B и C—D. Обе энергии активации образования E_1' и распада E_2' мультиплетного комплекса для второго катализатора будут сравнительно малы, а сам катализатор достаточно активный.

Таким образом, чтобы катализатор был достаточно активным, энергии связей реагирующих молекул с атомами на поверхности катализатора должны быть оптимальными и находиться в определенном соответствии с энергиями связей между атомами в молекулах реагирующих веществ. Энергетический уровень мультиплетного комплекса должен быть расположен приблизительно посредине между энергетическими уровнями исходных молекул и продуктов реакции, а энергии активации его образования и распада должны быть минимальными. Для сравнения на рис. 109 приведена кривая 4, объясняющая механизм данной реакции без катализатора.

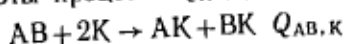
Рассмотрим приближенный расчет энергии активации образования и распада мультиплетного комплекса по энергиям связей реагирующих молекул на основе принципа энергетического соответствия. Вычислим теплоту ΔH_1 образования мультиплетного комплекса (ABCD, 4K) из исходных молекул AB и CD и атомов мультиплета K. При этом будем приближенно считать, что в мультиплетном комплексе имеются связи только между атомами A, B, C и D и атомами K мультиплета (связи A—K, B—K, C—K и D—K), а связи между атомами A и B в молекуле AB и между атомами C и D

в молекуле CD отсутствуют. Теплота ΔH_1 составляется из двух частей:

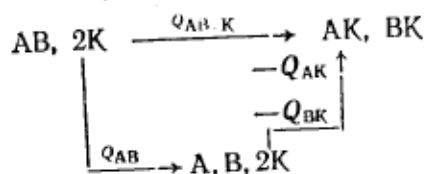
$$\Delta H_1 = Q_{AB, K} + Q_{CD, K}, \quad (IX, 85)$$

где $Q_{AB, K}$ — теплота разрыва связи АВ и образования АК и ВК;
 $Q_{CD, K}$ — теплота разрыва связи CD и образования СК и DK.

Для расчета теплоты процесса $Q_{AB, K}$



проведем эту реакцию двумя путями:



где Q_{AB} — теплота, затраченная на разрыв связи АВ; Q_{AK} и Q_{BK} — энергии связи АК и ВК (пишем знак «-», так как связи образуются). По закону Гесса

$$Q_{AB, K} = Q_{AB} - Q_{AK} - Q_{BK}. \quad (IX, 86)$$

Аналогично для теплоты $Q_{CD, K}$ получим выражение

$$Q_{CD, K} = Q_{CD} - Q_{CK} - Q_{DK}. \quad (IX, 87)$$

Тепловой эффект образования мультиплетного комплекса определяют по уравнению

$$\Delta H_1 = Q_{AB, K} + Q_{CD, K} = Q_{AB} + Q_{CD} - \sum Q_{xK}, \quad (IX, 88)$$

где

$$\sum Q_{xK} = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}. \quad (IX, 89)$$

Тепловой эффект ΔH_2 рассчитывают по уравнению

$$\Delta H_2 = -Q_{BC, K} - Q_{AD, K} = -Q_{BC} - Q_{AD} + \sum Q_{xK}. \quad (IX, 90)$$

Из уравнений (IX, 88) и (IX, 90) следует, что с увеличением суммы энергий связей $\sum Q_{xK}$ тепловой эффект ΔH_1 образования мультиплетного комплекса уменьшается, а тепловой эффект ΔH_2 его распада увеличивается.

При некотором оптимальном соотношении между энергиями связей атомов в молекулах реагентов и атомов мультиплет

$$\Delta H_1 = \Delta H_2. \quad (IX, 91)$$

Равенство тепловых эффектов образования и распада мультиплетного комплекса согласно принципу энергетического соответствия может служить основанием для выбора оптимального, наиболее активного катализатора среди нескольких подобных катализаторов. Подставляя (IX, 88) и (IX, 90) в (IX, 91), находим

$$\sum Q_{xK} = \frac{1}{2} (Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{BC} + Q_{AD}). \quad (IX, 92)$$

Подстановка значения $\sum Q_{\text{с.к}}$ из (IX, 92) в (IX, 88) и (IX, 90) дает выражение

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 = \frac{1}{2} (\Delta H_1 + \Delta H_2) = \\ = \frac{1}{2} (Q_{\text{AB}} + Q_{\text{CD}} - Q_{\text{BC}} - Q_{\text{AD}}) = \frac{1}{2} \Delta H, \quad (\text{IX, 93})$$

где ΔH — суммарный тепловой эффект реакции.

Зная тепловые эффекты ΔH_1 и ΔH_2 образования (из свободных молекул АВ и CD) и распада (на свободные молекулы ВС и AD) мультиплетного комплекса, можно вычислить энергии активации E_1 и E_2 , а также константы скорости k_1 и k_2 соответствующих процессов, пользуясь некоторыми полуэмпирическими соотношениями. Во-первых, для ряда подобных катализаторов можно использовать соотношение Бренстеда — Поляни:

для энергии активации E_1

$$E_1 = E_{01} \pm \alpha_1 \Delta H_1 \quad (\text{IX, 94})$$

и энергии активации E_2

$$E_2 = E_{02} \pm \alpha_2 \Delta H_2 \quad (\text{IX, 95})$$

(знак «—» для эндотермического процесса и знак «+» для экзотермического).

Во-вторых, в ряду однотипных катализаторов между энергиями активации E_1 или E_2 и предэкспоненциальными множителями k_{01} или k_{02} в уравнении Аррениуса имеется определенная корреляция, называемая эффектом компенсации:

$$\ln k_{01} = \ln \kappa_1 + \lambda_1 E_1, \quad (\text{IX, 96})$$

$$\ln k_{02} = \ln \kappa_2 + \lambda_2 E_2, \quad (\text{IX, 97})$$

где κ_1 , κ_2 и λ_1 , и λ_2 — эмпирические постоянные, приблизительно одинаковые в ряду однотипных катализаторов.

Подставляя уравнения (IX, 94) в (IX, 96) и (IX, 95) в (IX, 97), получим

$$\ln k_1 = \ln \kappa_1 - (E_{01} \pm \alpha_1 \Delta H_1) \left(\frac{1}{RT} - \lambda_1 \right); \quad (\text{IX, 98})$$

$$\ln k_2 = \ln \kappa_2 - (E_{02} \pm \alpha_2 \Delta H_2) \left(\frac{1}{RT} - \lambda_2 \right), \quad (\text{IX, 99})$$

где k_1 — константа скорости образования мультиплетного комплекса; k_2 — константа скорости распада мультиплетного комплекса.

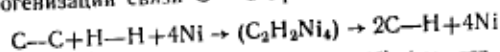
Из уравнений (IX, 98) и (IX, 99) можно вычислить константы скорости k_1 и k_2 и сравнить их между собой. Чем эндотермичнее процесс, тем меньше константа скорости процесса.

В настоящее время разработаны экспериментальные методы определения энергий связи между разными атомами в молекулах реагентов и атомами мультиплетов на поверхности различных катализаторов. Для ряда катализаторов (никель, платина, уголь и другие)

определены приближенные средние значения энергий связи, что позволяет выполнить ряд приближенных расчетов.

Вычислим теплоту образования и распада мультиплетного комплекса при реакции гидрогенизации связей C—C и C—Br на никелевом катализаторе, если энергии связей (кдж/моль): $Q_{CC}=346$; $Q_{HH}=437$; $Q_{CH}=414$; $Q_{CNI}=58,7$; $Q_{HNI}=250$; $Q_{CBr}=285$; $Q_{HBr}=270$; $Q_{BrNi}=226$.

Процесс гидрогенизации связи C—C протекает по уравнению



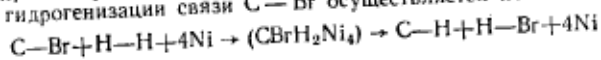
Эта реакция протекает по механизму реакции (б) (см. стр. 441). Подставляя значения энергий связи в выражения (IX, 88) и (IX, 90), получим

$$\Delta H_1 = Q_{CC} + Q_{HH} - (2Q_{CNI} + 2Q_{HNI}) = 204 \text{ кдж/моль};$$

$$\Delta H_2 = -2Q_{CH} + (2Q_{CNI} + 2Q_{HNI}) = -249 \text{ кдж/моль}.$$

Тепловой эффект ΔH_1 образования мультиплетного комплекса — положительный (эндотермический процесс), а тепловой эффект ΔH_2 распада этого комплекса — отрицательный (экзотермический процесс). Рассматриваемый процесс соответствует кривой 1 на рис. 109. Данный процесс на никелевом катализаторе совсем не будет идти, или будет протекать с очень малой скоростью.

Процесс гидрогенизации связи C—Br осуществляется по схеме



Расчеты для связи C—Br дают

$$\Delta H_1 = Q_{CBr} + Q_{HH} - (Q_{CNI} + Q_{BrNi} + 2Q_{HNI}) = -63 \text{ кдж/моль},$$

$$\Delta H_2 = -Q_{CH} - Q_{HBr} + (Q_{CNI} + Q_{BrNi} + 2Q_{HNI}) \approx 0.$$

Гидрогенизация связи C—Br на никеле соответствует кривой 2 на рис. 109. Это значит, что никель является хорошим катализатором для гидрогенизации связи C—Br. Эти выводы мультиплетной теории согласуются с опытными данными.

Мультиплетная теория позволяет объяснить ряд свойств катализаторов. Избирательность действия промоторов, свойства смешанных катализаторов объясняются изменением числа и строения мультиплетных комплексов на поверхности катализатора. Отравление катализаторов связано с адсорбцией ядов на атомах мультиплета.

Мультиплетная теория позволяет приближенно рассчитать и предвидеть последовательность относительной скорости одностипных реакций некоторых классов на данном катализаторе или скорость данной реакции на разных одностипных катализаторах. Оправдалось предсказание теории о каталитической активности кадмия для дегидрогенизации углеводородов и пипиридина и ряд других примеров. Мультиплетная теория позволяет предсказать и объяснить ряд опытных фактов гетерогенного катализа, главным образом, для различных гетеролитических реакций: гидрирования, гидратации, дегидрирования, дегидратации и др.

Мультиплетная теория является справедливой в основном для реакций с участием сложных молекул. Эта теория неприменима к окислительно-восстановительным реакциям с участием простых молекул, так как процессы получения и отдачи электронов могут происходить в разных пространственно разделенных участках поверхности;

поэтому для гомолитических реакций не требуется такого строгого геометрического соответствия между строением молекул и расположением атомов мультиплета на поверхности катализатора. Кроме того, при применении принципа энергетического соответствия к этому типу реакций нужно учитывать дополнительно еще ряд других энергетических величин (работу выхода электрона с поверхности катализатора, сродство к электрону или к атому реагирующих молекул).

§ 140. Каталитическая активность и энергия промежуточного взаимодействия с катализатором

Получим более общую зависимость между каталитической активностью и энергией промежуточного взаимодействия, которая имеет значение как для гомогенного, так и для гетерогенного катализа. Рассмотрим одностороннюю бимолекулярную реакцию

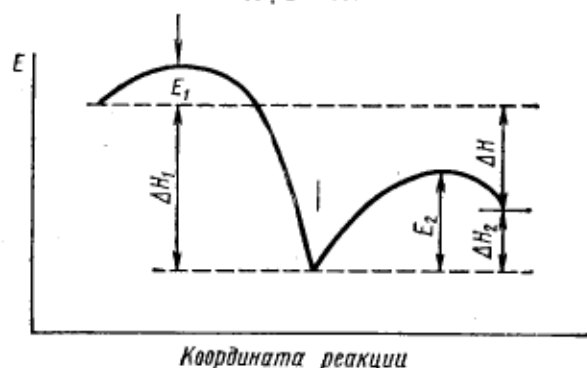


Рис. 110. Изменение энергии при протекании каталитической реакции $A + B \rightarrow AB$

Пусть в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора К она протекает в две стадии с образованием промежуточного соединения АК (рис. 110):



При гомогенном катализе скорость ω_1 образования промежуточного соединения АК с катализатором в первой стадии (б) и скорость ω_2 его распада во второй стадии (в) выражаются уравнениями:

$$\omega_1 = k_1 c_A c_K; \quad k_1 = k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad (IX, 100)$$

$$\omega_2 = k_2 c_* c_B; \quad k_2 = k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}}, \quad (IX, 101)$$

где c_A , c_B — концентрации исходных веществ, c_K — концентрация катализатора; c_* — концентрация промежуточного соединения; k_1 — константа скорости образования промежуточного соединения; k_2 — константа скорости распада промежуточного соединения; E_1 — энергия активации образования промежуточного соединения; E_2 — энергия активации распада промежуточного соединения.

Концентрация катализатора c_K в течение реакции будет

$$c_K = c_K^0 - c_*, \quad (IX, 102)$$

где c_K^0 — начальная концентрация катализатора.

Энергии активации E_1 и E_2 определим из соотношений линейности Бренстеда — Поляни (IX, 9):

$$E_1 = E_{10} + a_1 \Delta H_1; \quad (IX, 103)$$

$$E_2 = E_{20} - (1 - a_2) \Delta H_2, \quad (IX, 104)$$

где ΔH_1 — теплота образования промежуточного соединения в стадии (б); ΔH_2 — теплота распада промежуточного соединения в стадии (в) *.

Между теплотами ΔH_2 и ΔH_1 существует соотношение

$$\Delta H_2 = \Delta H + \Delta H_1. \quad (IX, 105)$$

где ΔH — суммарный тепловой эффект реакции $A + B \rightarrow AB$, который не зависит от природы катализатора.

Подставляя уравнения (IX, 102) и (IX, 103) в (IX, 100), получим:

$$\omega_1 = k_{10} c_A (c_K^0 - c_*) e^{-\frac{a_1 \Delta H_1}{RT}}; \quad (IX, 106)$$

$$k_{10} = k'_{10} e^{-\frac{E_{10}}{RT}}; \quad (IX, 107)$$

и аналогично для k_2 :

$$\omega_2 = k_{20} c_* e^{-\frac{1 - a_2}{RT} \Delta H_1}; \quad (IX, 108)$$

$$k_{20} = k'_{20} e^{-\frac{E_{20} - (1 - a_2) \Delta H}{RT}}, \quad (IX, 109)$$

где k_{10} и k_{20} — предэкспоненциальные множители, которые постоянны для данной реакции и группы однотипных катализаторов.

При стационарном течении каталитической реакции скорость первой и второй стадий должны быть равны между собой:

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega. \quad (IX, 110)$$

Подстановка (IX, 108) и (IX, 106) в (IX, 110) дает выражение

$$c_* = \frac{c_K^0}{1 + \gamma e^{\frac{1 - a_1 + a_2}{RT} \Delta H_1}}, \quad (IX, 111)$$

где

$$\gamma = \frac{k_{20}}{k_{10}} \cdot \frac{c_B}{c_A}. \quad (IX, 112)$$

* Согласно рис. 110 ΔH_1 — отрицательно, поэтому в уравнении (IX, 103) знак «+», а ΔH_2 — положительно и в (IX, 104) знак «-».

Подставляя уравнения (IX, 111) в (IX, 108), получим

$$\omega = \omega_2 = k_{20} \frac{c_B c_K^0}{e^{-\frac{1-\alpha_2}{RT} \Delta H_1} + \gamma e^{\frac{\alpha_1}{RT} \Delta H_1}}, \quad (\text{IX, 113})$$

или

$$\gamma = \frac{k_{20} c_B c_K^0}{\omega} = e^{-\frac{1-\alpha_2}{RT} \Delta H_1} + \gamma e^{\frac{\alpha_1}{RT} \Delta H_1}. \quad (\text{IX, 114})$$

При протекании данной реакции на разных однотипных катализаторах переменной величиной в уравнении (IX, 113) будет теплота ΔH_1 первой стадии. Оптимальным катализатором будет тот, для которого скорость реакции наибольшая. Чтобы определить оптимальное значение теплоты ΔH_1 для такого катализатора, нужно уравнение (IX, 113) или (IX, 114) решить на экстремум, т. е. найти производную от γ по ΔH_1 и приравнять ее нулю:

$$\frac{d\gamma}{d\Delta H_1} = 0. \quad (\text{IX, 115})$$

Подстановка (IX, 114) в (IX, 115) дает

$$\Delta H_{1, \text{опт}} = - \frac{RT}{1-\alpha_2+\alpha_1} \ln \frac{\alpha_1}{1-\alpha_2} \gamma. \quad (\text{IX, 116})$$

Подставляя $\Delta H_{1, \text{опт}}$ из (IX, 116) в (IX, 111), получим выражение для оптимальной концентрации промежуточного соединения:

$$c_{*, \text{опт}} = \frac{\alpha_1 c_K^0}{1-\alpha_2+\alpha_1}. \quad (\text{IX, 117})$$

Для гетерогенного катализатора с энергетически равноценными активными местами на поверхности соотношение c_*/c_K^0 можно рассматривать как степень заполнения θ поверхности катализатора промежуточным соединением. При этом вместо уравнения (IX, 117) имеем

$$\theta_{\text{опт}} = \frac{c_{*, \text{опт}}}{c_K^0} = \frac{\alpha_1}{1-\alpha_2+\alpha_1}. \quad (\text{IX, 118})$$

При $\alpha = \alpha_1 = \alpha_2$ вместо уравнений (IX, 116), (IX, 117) и (IX, 118) получим:

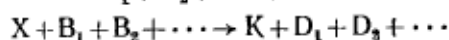
$$\Delta H_{1, \text{опт}} = - RT \ln \frac{\alpha}{1-\alpha} \gamma, \quad (\text{IX, 119})$$

$$c_{*, \text{опт}} = \alpha c_K^0, \quad (\text{IX, 120})$$

$$\theta_{\text{опт}} = \alpha. \quad (\text{IX, 121})$$

Таким образом, оптимальным гетерогенным катализатором для данной реакции будет тот, для которого степень заполнения θ промежуточным соединением с катализатором удовлетворяет условиям (IX, 118) или (IX, 121).

Для любого гетерогенно-каталитического процесса, протекающего в две стадии через промежуточное соединение X



соотношения (IX, 116), (IX, 117) и (IX, 118) остаются в силе, но выражение для γ имеет другой вид:

$$\gamma = \frac{k_{20}}{k_{10}} \cdot \frac{f([B_i])}{f([A_i])},$$

где $f[A_i]$ — функция от концентраций исходных веществ $A_1, A_2, \dots$; $f[B_i]$ — функция от концентраций исходных веществ $B_1, B_2, \dots$.

§ 141. Теория активных ансамблей гетерогенного катализа

В теории активных ансамблей гетерогенного катализа (Кобозев) предполагается, что активными центрами служат атомы, беспорядочно расположенные на поверхности кристаллического тела (аморфная, докристаллическая фаза). Теория применима, если на поверхности носителя находится очень небольшое число атомов металла, обычно меньше 0,01 того количества, которое требуется для заполнения всей поверхности мономолекулярным слоем этого материала (так называемые адсорбционные катализаторы).

Рассмотрим строение поверхности адсорбционного катализатора, когда на поверхность носителя нанесено небольшое количество металла (например, платина на силикагеле) (рис. 111, а). Согласно современным взглядам твердое кристаллическое тело (носитель) состоит из большого числа микроскопических участков — блоков или областей миграции, разделенных геометрическими и энергетическими барьерами. При нанесении на носитель небольшого числа атомов металла на каждую такую область миграции попадет несколько атомов металла. Под влиянием теплового движения атомы металла могут перемещаться внутри этих областей миграции, но переход из одной области миграции в другую затруднен наличием между ними геометрических (рис. 111, б) и энергетических (рис. 111, в) барьеров. Несколько атомов металла-катализатора внутри области миграции называются ансамблем. В разных областях миграции может находиться разное число атомов металла. Но каталитическое действие проявляют только ансамбли с определенным числом n_s атомов металла внутри области миграции. Такие ансамбли получили название

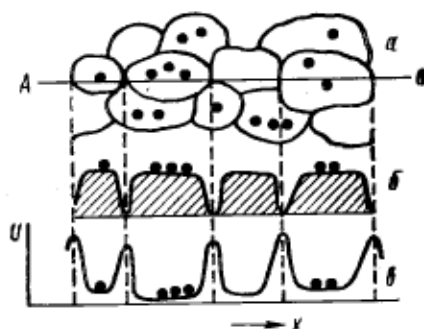


Рис. 111. Распределение атомов адсорбционного катализатора на носителе

активных ансамблей, а данная теория гетерогенного катализа называется теорией активных ансамблей.

Число атомов n_a в активном ансамбле можно определить из зависимости активности A адсорбционного катализатора от среднего числа атомов металла v в одной области миграции, так как она должна иметь максимальное значение при числе атомов металла n_a в активном ансамбле. Это объясняется тем, что согласно теории вероятности при случайном распределении атомов на поверхности носителя наибольшее число областей миграции будет содержать среднее число атомов металла v .

Среднее число атомов металла в одной области миграции v нельзя вычислить из опыта, так как неизвестно общее число z_0 областей миграции или их средняя поверхность Δ

$$v = \frac{N}{z_0} = \frac{N\Delta}{s_0}, \quad (\text{IX, 122})$$

$$\Delta = \frac{s}{z_0}, \quad (\text{IX, 123})$$

где s — поверхность 1 г носителя.

Степень заполнения θ поверхности носителя определяется по уравнению

$$\theta = \frac{N\sigma_M}{s}, \quad (\text{IX, 124})$$

где N — число атомов металла, нанесенных на 1 г носителя; σ_M — поверхность одного атома металла. Среднее число v атомов металла в области миграции пропорционально степени заполнения θ поверхности носителя

$$v = P\theta, \quad (\text{IX, 125})$$

$$P = \frac{\Delta}{\sigma_M}, \quad (\text{IX, 126})$$

где P — наибольшее число атомов металла в области миграции со средней поверхностью Δ при полном мономолекулярном покрытии поверхности носителя атомами металла. Зависимость A от θ имеет максимум при $\theta = Q_m^{(A)}$.

При этом согласно (IX, 125)

$$n_a = P\theta_m^{(A)}. \quad (\text{IX, 127})$$

Получим выражение для вычисления P .

Введем понятие удельная активность адсорбционного катализатора

$$a = \frac{A}{\theta}, \quad (\text{IX, 128})$$

где A — активность адсорбционного катализатора — это количество вещества, которое прореагировало на 1 г адсорбционного катализатора; a — удельная активность; это активность адсорбционного ката-

лизатора при данной степени заполнения θ , пересчитанная на полную степень заполнения поверхности носителя моноатомным слоем катализатора ($\theta=1$). Выразим активности A и a адсорбционного катализатора через другие величины.

Активность адсорбционного катализатора A определяется равенством

$$A = z_n r_n, \quad (\text{IX, 129})$$

где r_n — активность одного активного ансамбля; z_n — число активных ансамблей на поверхности 1 г адсорбционного катализатора.

Число активных ансамблей z_n получим из уравнения

$$z_n = z_0 W_n = \frac{s}{\Delta} W_n, \quad (\text{IX, 130})$$

где W_n — вероятность образования активного ансамбля (т. е. вероятность попадания n_a атомов катализатора в область миграции); z_0 — общее число областей миграции на поверхности 1 г адсорбционного катализатора.

Вероятность W_n образования активного ансамбля вычисляется по уравнению Пуассона:

$$W_n = \frac{v^{n_a}}{n_a!} e^{-v}, \quad (\text{IX, 131})$$

где $v = N/z_0$ — среднее число атомов катализатора в одной области миграции; $n_a! = 1, 2, 3, \dots, n_a$ — факториал числа n_a . Подставляя уравнения (IX, 130) и (IX, 131) в (IX, 129) и учитывая (IX, 125) и (IX, 128), получим

$$A = K \theta^{n_a} e^{-P\theta}; \quad (\text{IX, 132})$$

$$a = K \theta^{n_a - 1} e^{-P\theta}; \quad (\text{IX, 133})$$

$$K = r_n \frac{s}{\Delta} \cdot \frac{P^{n_a}}{n_a!}. \quad (\text{IX, 134})$$

Определим степень заполнения $\theta_m^{(A)}$ и $\theta_m^{(a)}$, при которой активности A и a достигают максимального значения. Для этого нужно решить задачу:

$$\frac{dA}{d\theta} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{da}{d\theta} = 0. \quad (\text{IX, 135})$$

Подставляя уравнения (IX, 132) и (IX, 133) в (IX, 135), получаем

$$n_a = P \theta_m^{(A)}; \quad (\text{IX, 136})$$

$$(n_a - 1) = P \theta_m^{(a)}. \quad (\text{IX, 137})$$

Из (IX, 136) и (IX, 137) находим

$$\frac{1}{P} = \theta_m^{(A)} - \theta_m^{(a)}; \quad (\text{IX, 138})$$

$$n_a = P \theta_m^{(A)} = \frac{\theta_m^{(A)}}{\theta_m^{(A)} - \theta_m^{(a)}}. \quad (\text{IX, 139})$$

Из уравнений (IX, 132), (IX, 134) и (IX, 126) при $A=A_m$ с учетом (IX, 127) и (IX, 124) находим

$$r_n = n_a! \left(\frac{e}{n_a} \right)^{n_a} A_m \frac{n_a}{N}. \quad (\text{IX, 140})$$

Таким образом, из зависимостей A от θ и a от θ можно вычислить основные параметры теории активных ансамблей: P , n_a и r_n . Проверка теории активных ансамблей может быть сделана из зависимости A/A_m от v , которая имеет вид

$$\frac{A}{A_m} = \frac{v^{n_a} e^{-v}}{n_a^{n_a} e^{-n_a}}. \quad (\text{IX, 141})$$

При $n_a=2$

$$\frac{A}{A_m} = 1,85 v^2 e^{-v}. \quad (\text{IX, 142})$$

Если теория правильна, то при одинаковом числе атомов n_a в активном ансамбле опытные данные для разных катализаторов и реакций должны располагаться на графике $A/A_m - v$ на одной кривой с максимумом при $v_m = n_a$ и $A_m/A_m = 1$.

Это предсказание теории подтвердилось на различных однотипных реакциях (гидрогенизации) и на разных адсорбционных катализаторах ($n_a=2$).

Для реакций



на адсорбционном катализаторе (платина на силикагеле) число атомов в активном ансамбле $n_a=1$. Это можно объяснить, если предположить, что лимитирующей стадией каталитического окислительного процесса является образование промежуточного соединения перекисного характера из атома металла с молекулой кислорода:



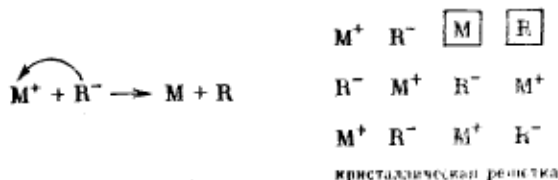
Для других реакций на адсорбционных катализаторах вычисленное число атомов в активном ансамбле $n_a=1, 2$ и 3 . Иногда на кривой зависимости A от N имеются два максимума. Этот опытный факт в теории активных ансамблей можно истолковать как участие в катализе двух активных ансамблей с разным числом атомов.

Часть атомов на поверхности кристаллов находится в аморфном состоянии (не входит в состав кристаллической решетки). Однако теория активных ансамблей неприменима к кристаллическим катализаторам, так как рассчитанная по этой теории активность катализатора оказывается во много раз меньше опытного значения.

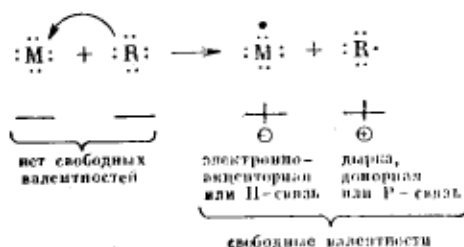
§ 142. Электронная теория гетерогенного катализа

Электронные представления в катализе начали развиваться в 30-х годах XX в. Писаржевским и в настоящее время развиваются Волькенштейном, Хауффе и др. Электронная теория катализа основывается на квантовомеханической зонной теории твердого тела.

Рассмотрим ионный кристалл полупроводника MR , состоящий из однозарядных катионов M^+ и анионов R^- . Электропроводность такого кристалла связана с тем, что часть электронов, обладающая повышенной энергией, делокализуется и может свободно перемещаться по кристаллу. В свете элементарных химических представлений это значит, что электрон переходит от аниона к катиону с образованием в двух соседних узлах кристаллической решетки двух нейтральных атомов:



У ионов M^+ и R^- (например, Na^+ и Cl^-) имеются замкнутые восьмизлектронные оболочки и отсутствуют свободные неспаренные (валентные) электроны. У электроположительного атома имеется валентный электрон — свободная положительная валентность (d -связь). У электроотрицательного атома отсутствует один электрон в восьмизлектронной оболочке, что равнозначно появлению эффективного положительного заряда (дырке) или отрицательной свободной валентности (p -связь). Для катализа имеет значение появление таких свободных валентностей на поверхности твердого тела:



Горизонтальные отрезки на схеме изображают поверхность катализатора. Электрон может перемещаться по катионной подрешетке (электронная проводимость); дырка — по анионной подрешетке (дырочная проводимость).

В настоящее время эти элементарные представления получили уточнение в зонной теории твердого тела. В твердом теле электронные энергетические уровни атома расщепляются в энергетические

полосы. При этом в полупроводниках между энергетической полосой валентных электронов атомов твердого тела (валентная зона) и энергетической полосой возбужденных электронов (зона проводимости) имеется некоторый промежуток (запрещенная зона), в котором (в случае идеального кристалла без примесей) нет энергетических уровней электронов (рис. 112, а). Чтобы перейти из валентной зоны в зону проводимости, электрону нужно иметь некоторую минимальную избыточную энергию активации, равную ширине запре-

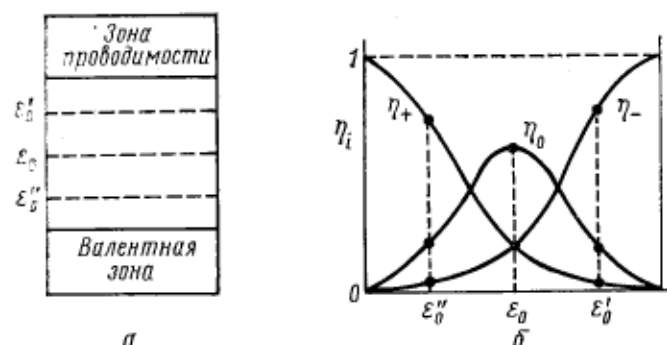


Рис. 112. Схема валентной зоны и зоны проводимости (а) и относительное содержание трех видов связи на поверхности полупроводника в зависимости от уровня Ферми (б)

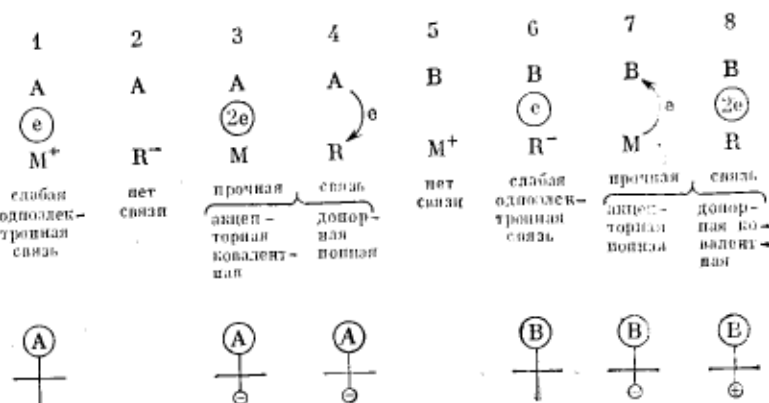
щенной полосы. Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости соответствует перескоку электрона с аниона на катион и его перемещению по катионной подрешетке (электронная, или *n*-проводимость). После перехода электрона в зону проводимости в валентной зоне остается дырка, которая соответствует аниону, лишенному электрона, и перемещению этой дырки по анионной подрешетке (дырочная, или *p*-проводимость). В идеальном кристалле полупроводника имеется одинаковое число свободных электронов и дырок (*n*- и *p*-носителей тока) и имеет место смешанная *n*- и *p*-проводимость.

Если в кристалле имеются донорные или акцепторные примеси (например, изоморфно замещающие ионы в узлах кристаллической решетки), то в объеме и на поверхности полупроводника появляются избыточные электроны в зоне проводимости или избыточные дырки в валентной зоне и соответствующие локальные уровни энергии внутри запрещенной зоны. В зонной теории относительное количество электронов и дырок в полупроводнике характеризуется так называемым уровнем энергии Ферми (или просто уровнем Ферми), который имеет смысл химического потенциала электрона в полупроводнике.

В идеальном кристалле полупроводника (в отсутствие примесей) уровень Ферми расположен примерно посередине между зонами валентной и проводимости (уровень ϵ_0 на рис. 112, а). При наличии донорной примеси (имеющей лишние электроны) уровень Ферми по-

дымаются вверх (уровень ϵ_s). Это соответствует полупроводнику *n*-типа (преимущественная электронная проводимость). При наличии акцепторной примеси (имеющей недостаток электронов) уровень Ферми опускается вниз (уровень ϵ_s); это соответствует полупроводнику *p*-типа (дырочная проводимость).

Электронная теория катализа допускает существование разных видов связи хемосорбированных частиц из газа на поверхности полупроводника: слабой одноэлектронной связи и двух видов прочной двухэлектронной связи — акцепторной и донорной, которые в свою очередь могут иметь ковалентный или ионный характер в зависимости от природы адсорбируемой частицы. Предположим, что адсорбируемая частица является одновалентным атомом: электроположительным атомом А (типа Na) или электроотрицательным атомом В (типа Cl), а катализатор — полупроводниковый ионный кристалл состава MR (типа NaCl), который имеет в узлах решетки и на поверхности кристалла частицы: M^+ , R^- , М и R. При этом будут наблюдаться следующие шесть случаев химической связи, показанные на схеме (в двух случаях — 2 и 5 — связь не образуется).

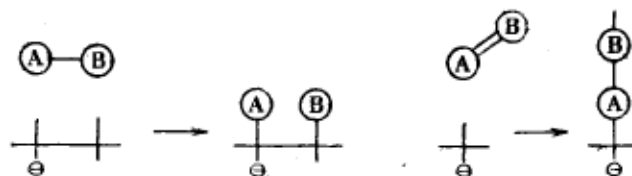


Как видно из схемы, при адсорбции атома (или радикала) на свободной валентности образуется прочная связь (случаи 3, 4 и 7, 8). При этом свободная валентность расходуется на образование химической связи, которая в предельных случаях может быть ионной или ковалентной. Такой адсорбированный атом или радикал не реакционноспособный. У адсорбированного атома или радикала в состоянии слабой связи остается свободная валентность (случаи 1 и 6); он является реакционноспособным и вступает в химические реакции.

Свободные валентности (электроны и дырки) могут перемещаться (блуждать) по кристаллу. Поэтому прочная связь может переходить в слабую, а слабая в прочную. При данных условиях (температура, содержание примесей и т. п.) на поверхности полупроводника имеются определенные равновесные доли слабой связи η_0 , прочной

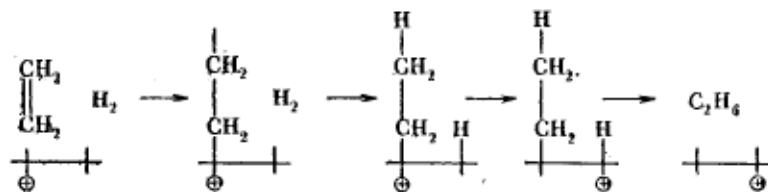
акцепторной, или n -связи η_- , и прочной донорной, или p -связи η_+ , причем $\eta_0 + \eta_- + \eta_+ = 1$. Относительное содержание этих трех видов связей на поверхности полупроводника определяется уровнем Ферми (рис. 112, б). В идеальном кристалле без примесей уровень Ферми равен ϵ_0 и доля η_0 слабой связи является преобладающей. Если уровень Ферми смещен вверх в сторону зоны проводимости, то преобладает доля η_- прочной акцепторной связи (n -связи). Если уровень Ферми смещен вниз в сторону валентной зоны, то преобладает доля η_+ прочной донорной связи (p -связи). Таким образом, в зависимости от характера полупроводника (n - или p -полупроводник) на нем будет протекать адсорбция преимущественно на прочной акцепторной или прочной донорной связи и соответственно будет меняться избирательность (селективность) полупроводникового катализатора.

Если адсорбируются молекулы, то при адсорбции их в форме прочной связи в них обычно рвутся связи между атомами, молекула превращается в радикал и это способствует осуществлению катализа. Например, при адсорбции двухатомной молекулы АВ с одинарной связью на прочной связи происходит диссоциация молекулы на адсорбированные атомы А и В. При адсорбции молекулы с двойной связью рвется одна связь и образуется радикал. Эти процессы можно представить на схеме



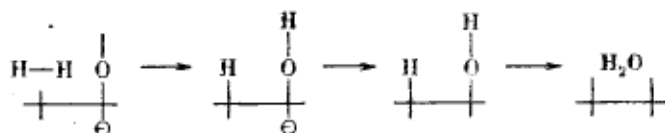
В электронной теории катализа преимущественно рассматриваются реакции, протекающие с промежуточным образованием атомов и радикалов (радикальные механизмы реакций). Приведем две схемы простых радикальных каталитических реакций согласно электронной теории катализа.

1. Гидрирование этилена на дырочном полупроводнике (p -типа) можно изобразить схемой



Роль активных центров играют при этом дырки в валентной зоне. Опыт подтверждает, что факторы, способствующие увеличению p -связей в полупроводнике, благоприятствуют катализу этой реакции на полупроводниках.

2. Окисление водорода на полупроводниках *n*-типа можно представить следующей возможной схемой:



Роль активных центров играют при этом электроны в зоне проводимости. В соответствии с опытом реакция ускоряется при наличии в полупроводнике электронно-донорных примесей.

Электронная теория предсказывает два вида взаимосвязи между изменением электропроводности полупроводника и изменением его каталитической активности. При акцепторной реакции на *n*-полупроводнике (или донорной реакции на *p*-полупроводнике) связь между проводимостью полупроводника и его каталитической активностью должна быть прямая. При донорной реакции на *n*-полупроводнике (или акцепторной реакции на *p*-полупроводнике) эта связь обратная.

Электронная теория катализа на полупроводниках позволила установить корреляцию между активностью катализатора и электрофизическими свойствами полупроводника и таким образом объяснить влияние различных факторов на изменение активности катализатора.

Однако электронная теория катализа имеет и ряд недостатков. Ионы адсорбата и ионы полупроводника рассматриваются как бесструктурные несжимаемые точечные ионы. Участием конкретных атомных орбиталей (*s*, *p*, *d* и др.) в образовании связей катализатор — реагент пренебрегают.

Основное внимание уделяется лишь коллективным свойствам твердого тела — положению в нем уровня Ферми и влиянию его изменения при воздействии разными факторами (например, путем введения добавок) на концентрацию адсорбированных молекул, находящихся в состоянии прочной или слабой связи.

Ряд экспериментов, проведенных в последнее время, показал, что роль коллективных свойств системы катализатор — адсорбат преувеличена. Значительные изменения уровня Ферми полупроводника могут не влиять существенно на каталитическую активность.

Основной недостаток электронной теории катализа на полупроводниках заключается в том, что свойства поверхности полупроводника сопоставляются с физическими свойствами твердого тела, хотя между ними имеется только косвенная связь. И те и другие зависят от химического состава и структуры вещества катализатора, но зависимость эта может быть разная.

Подход с позиции коллективного взаимодействия позволяет оценивать в ряду катализаторов изменения лишь той части энергии промежуточного взаимодействия, которая отвечает смещению уровня Ферми. А эти изменения во многих случаях не основные, что сни-

жает ценность электронной теории для предвидения каталитического действия полупроводниковых катализаторов.

В последнее время развивается квантовохимическая теория катализа, в которой к системе адсорбат — катализатор применяются приближенные квантовохимические методы расчета. В связи со сложностью проблемы результаты, полученные в этом направлении, еще очень невелики, но в принципе это направление перспективно и оно в будущем может дать решение проблемы предсказания каталитической активности.

Применение примитивной теории кристаллического поля уже позволило объяснить ряд особенностей катализа на окислах переход-

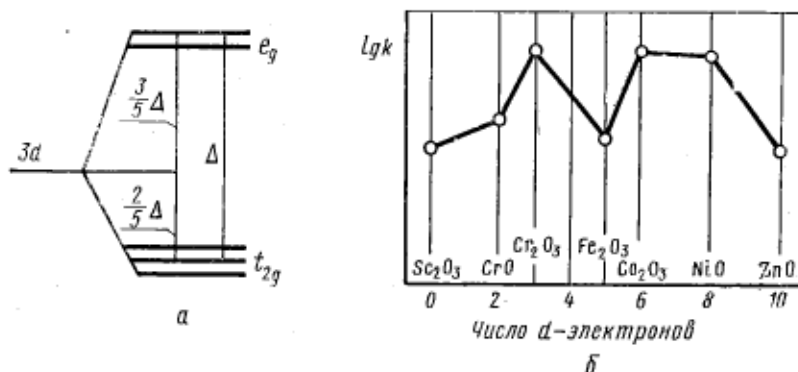


Рис. 113. Расщепление вырожденных d -уровней (а) и зависимость скорости гомолитической реакции на окислах переходных металлов от числа электронов на d -орбитали

ных металлов (Дауден, 1960). При этом система адсорбат — катализатор рассматривается на основе теории строения комплексов переходных металлов.

Согласно теории кристаллического поля взаимодействие лиганда с ионом переходного металла приводит к расщеплению вырожденных d -уровней (рис. 113, а). При увеличении числа d -электронов в ионе переходного металла сначала происходит заполнение трех нижних (t_{2g}) подуровней по одному электрону на каждый подуровень. При заполненных нижних подуровнях энергия системы понижается. Это понижение энергии называют энергией стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП). С ростом ее энергия адсорбции молекулы на поверхности катализатора увеличивается, а реакционная способность повышается. Таким образом, следует ожидать, что в ряду окислов переходных металлов с одним, двумя и тремя d -электронами каталитическая активность будет увеличиваться.

Если лиганды относительно слабо взаимодействуют с атомами переходного металла* (так называемое слабое поле лигандов), то,

* Такой характер взаимодействия наблюдается при взаимодействии лигандов с атомами переходных металлов первого большого периода.

как следует из квантовохимических расчетов, после заполнения трех нижних подуровней t_{2g} тремя электронами происходит заполнение двух верхних подуровней e_g тоже по одному электрону на каждый подуровень*. При этом энергия стабилизации кристаллическим полем уменьшается и переходный металл с пятью d -электронами должен обладать сравнительно низкой каталитической активностью к данной реакции. Затем происходит спаривание электронов, начиная опять с самого нижнего подуровня (см. рис. 113, а). При этом переходные металлы с 8 и 10 d -электронами должны иметь сравнительно более высокую и более низкую каталитическую активность соответственно.

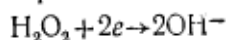
Предсказанная теорией кристаллического поля зависимость каталитической активности окислов переходных металлов от числа d -электронов получила в настоящее время подтверждение для окислительных и восстановительных реакций.

Например, для реакции дегидрирования циклогексана на окислах переходных металлов с разным числом d -электронов (n) на кривой зависимости $\lg k$ от n наблюдаются два максимума при $n=3$ и 8, а при $n=0$; 5 и 10 — минимумы (рис. 113, б) (k — константа скорости реакции).

Теория кристаллического поля является весьма грубым приближением к действительности, так как рассматривает лиганды бесструктурно, как источники точечных отрицательных зарядов. Для более точных расчетов следует применять метод молекулярных орбиталей (МО), который в применении к комплексным соединениям называется теорией поля лигандов. В этой теории учитывается строение молекулярных орбиталей как адсорбированных атомов и молекул, так и атомов катализатора. Таким образом, становится возможным оценивать адсорбционную и каталитическую активность вещества и реакционную способность адсорбированных молекул в связи с их химическим строением.

На практике используют так называемый метод МО ЛКАО, когда молекулярные орбитали выбираются в виде линейной комбинации атомных орбиталей. Почти все исследователи, применявшие метод МО ЛКАО для катализа, использовали полуэмпирический метод Малликена — Вольфсберга — Гельмгольца (МВГ) или близкий к нему расширенный метод Хюккеля (РМХ).

Квантовомеханические расчеты уровней энергии по методу МВГ были сделаны, например, для комплекса железопорфирина (катализатор) и молекулы перекиси водорода (реагент). Эти расчеты показали, что верхние заполненные уровни в молекуле железопорфирина выше, чем в молекуле перекиси водорода. Поэтому при их взаимодействии в растворе происходит переход заряда от железопорфирина к молекуле перекиси водорода. Молекула H_2O_2 , получая заряд, становится неустойчивой и разлагается:

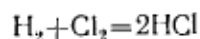


* Обозначения энергетических уровней t_{2g} и e_g электронов в координационных соединениях используются в теории групп и в теории симметрии.

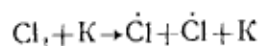
Использование квантовохимических расчетов в катализе является перспективным. Однако большие расчетные трудности и сложность системы катализатор — реагенты не позволяют еще использовать широко эти расчеты для выбора оптимального катализатора, т. е. для предсказания каталитической активности разных катализаторов для данной реакции.

В последнее время была предложена цепная теория катализа (Семенов, Воеводский), согласно которой катализатор, обладая свободными валентностями, может действовать как свободный радикал, возбуждая образование цепей и участвуя в их развитии. Цепную теорию катализа можно рассматривать как распространение электронной теории катализа на полупроводниках (и металлах) на класс цепных реакций.

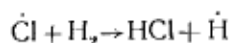
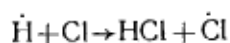
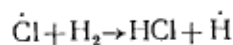
Можно различить два случая в зависимости от того, где развивается цепная реакция: в объеме или на поверхности. Примером гетерогенной каталитической цепной реакции в объеме может служить цепная реакция



При внесении в смесь газов водорода и хлора твердого катализатора на его поверхности происходит адсорбция молекул хлора и диссоциация их на атомы (радикалы)



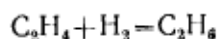
(зарождение цепи), которые инициируют цепи в объеме газа:



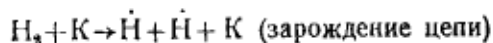
.

Развитие экзотермической цепной реакции в объеме было доказано измерением температуры на поверхности катализатора и в объеме газа; в объеме газа температура оказалась выше.

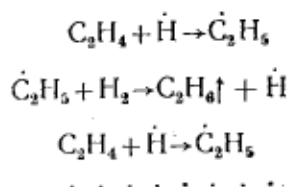
Примером гетерогенной каталитической цепной реакции на поверхности твердого катализатора может служить гидрирование этилена:



Водород, адсорбируясь на поверхности катализатора, диссоциирует на атомы (радикалы):



Адсорбированные атомы водорода, реагируя с молекулами этилена из объема, инициируют цепную реакцию на поверхности катализатора с образованием промежуточного адсорбированного радикала $\dot{C}_2H_5$:



Цепной механизм встречается сравнительно редко при гетерогенно-каталитических реакциях, так как образование радикалов — эндотермический процесс, требующий большой затраты энергии для разрыва связей.

§ 143. Определение каталитической активности

В настоящее время теория гетерогенного катализа не достигла еще такого уровня, чтобы только на ее основе можно было бы подбирать наиболее активный и селективный катализатор для данной реакции. Имеющиеся теоретические соображения о механизме гетерогенного катализа могут дать только некоторые общие указания при решении этой задачи.

Во-первых, прежде всего из числа веществ, выбираемых в качестве катализатора для данной реакции, нужно исключить твердые вещества, которые не могут образовывать поверхностные химические соединения с реагирующими веществами. При этом нужно учесть, что поверхностные соединения могут по своему составу отличаться от объемных фазовых соединений. Так, например, окись меди может на своей поверхности хемосорбировать кислород с образованием поверхностных соединений типа растворов кислорода в окиси меди с выделением значительного количества тепла.

Во-вторых, промежуточное химическое соединение катализатора с реагирующими веществами должно быть менее прочным, чем конечные продукты реакции, и, соответственно, стандартное изменение изобарного потенциала при образовании промежуточного соединения должно быть менее отрицательным, чем при образовании конечных соединений. Если твердое вещество дает очень прочное соединение с реагентами, то оно покрывает поверхность твердого вещества и не будет далее реагировать. Например, благородные металлы являются катализаторами окислительных процессов потому, что образуют с кислородом менее прочные окислы, чем другие металлы. Окислы, хлориды и сульфиды металлов являются катализаторами процессов окисления, хлорирования и т. п. из-за способности образовывать непрочные поверхностные соединения с кислородом, хлором и другими реагентами.

Изменение изобарного потенциала при образовании промежуточного соединения с катализатором можно регулировать введением в катализатор различных добавок. Например, если добавка дает с металлом (катализатором) твердый раствор (сплав), то, меняя состав этого твердого раствора, можно постепенно менять его термодинамические свойства и энергетические свойства поверхностных соединений.

В-третьих, для быстрого протекания каталитических реакций нужно, чтобы катализатор уменьшал энергию активации реакции. Это особенно важно для гомолитических (окислительно-восстановительных) реакций, в которых роль катализатора заключается главным образом в снижении энергии активации при образовании радикалов с разрывом электронной пары. Такими катализаторами будут вещества, имеющие свободные валентности и, следовательно, являющиеся проводниками тока (металлы, полупроводники). Небольшие добавки, повышающие радикальный характер катализатора, будут облегчать переход электронов с катализатора на реагирующее вещество и понижать энергию активации при образовании радикалов на поверхности катализатора. Теоретические основы для выбора этих добавок дает электронная теория.

Таким образом, руководствуясь теорией, удастся облегчить экспериментальную работу по выбору требуемого катализатора для данной реакции. На каждой стадии отбора можно выбрать приемы, приближающие катализатор к оптимальным условиям.

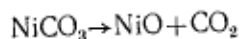
Приготовление активных катализаторов из каталитически активного материала также основывается на различных теоретических соображениях.

Во-первых, нужно получить вещество с максимально развитой поверхностью. Этого можно достигнуть нанесением каталитически активного вещества на пористый носитель (силикагель, пемза, уголь и пр.) или путем измельчения материала и прессования его в таблетки.

Во-вторых, нужно приготовить катализатор с наибольшим числом активных участков на единицу поверхности, причем они должны иметь оптимальную энергию связи с реагирующими молекулами. Для этого катализаторы готовят с максимально неоднородной поверхностью, на которой разные участки будут сильно различаться в энергетическом отношении. Участки поверхности с очень большой энергией связи дадут прочные соединения с реагентами, покроются ими и будут неактивны; участки поверхности с очень малой энергией связи будут очень слабо и медленно реагировать с молекулами исходных веществ и также окажутся неактивными. И только участки поверхности с оптимальной энергией связи будут участвовать в каталитической реакции и ускорять ее. Чем более неоднородна поверхность, тем более неоднородна она и в энергетическом отношении и скорее можно найти на ней достаточное число активных участков (активных центров) с требуемыми оптимальными энергиями связи.

В основе приготовления неоднородной поверхности катализатора

(содержащей большое число нарушений кристаллической решетки, разные дефекты и т. д.) лежит теория пересыщения Рогинского, согласно которой нужно готовить катализатор в условиях, возможно более далеких от равновесных. Например, при получении катализатора окиси никеля из карбоната никеля по реакции



нужно вести процесс при более высокой температуре и при минимальном давлении CO_2 в системе, продувая инертный газ или создавая в аппарате вакуум. При этих условиях процесс получения будет наиболее далек от равновесных условий. Действительно, константа равновесия K_p этой гетерогенной реакции равна

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

и процесс является эндотермическим. Следовательно, повышение температуры сдвигает равновесие вправо, повышает парциальное давление двуокиси углерода и увеличивает константу равновесия. При удалении CO_2 из системы уменьшается его парциальное давление, и процесс протекает в условиях, далеких от условий равновесия этой реакции. При этом получают мелкие кристаллы NiO с неупорядоченной структурой. Приготовленный таким образом катализатор NiO оказывается более активным, например, для процесса гидрогенизации, чем катализатор, приготовленный также из NiCO_3 , но при более низкой температуре.

Неравновесную структуру катализатора с неоднородной поверхностью нужно не только получить, но и сохранить. Для этого в катализатор вводят специальные примеси (промоторы), которые стабилизируют его неоднородную неравновесную поверхность.

В последнее время вопрос о большом влиянии способа приготовления катализатора на число активных центров на единице поверхности, по крайней мере для некоторых катализаторов и реакций, подвергся пересмотру (Боресков). Например, для платинового катализатора установлено, что активность поверхности образца платинового катализатора, независимо от его формы и способа приготовления (фольга, сетка, платиновая чернь, использование разных носителей и т. д.), получается приблизительно одинаковой, если одновременно точно определять истинную поверхность образца и пересчитывать активность катализатора на 1 см^2 истинной поверхности. По-видимому, в некоторых случаях способ приготовления катализатора несуществен для удельной активности катализатора.

Новый подход к предвидению каталитической активности твердых катализаторов основан на использовании соотношения линейности Бренстеда — Поляни между энергией активации каталитической реакции и энергией какой-либо связи, участвующей в образовании активного комплекса на поверхности катализатора (Боресков). В отличие от принципа энергетического соответствия в мультиплетной теории, при новом подходе не нужно знать состав мульти-

плетного комплекса и энергию всех связей в промежуточном соединении между молекулами реагирующих веществ и катализатором. Достаточно знать энергию только одной связи, участвующей в промежуточном соединении. Здесь мы рассмотрим применение этого подхода к предвидению каталитической активности для гетерогенного гомолитического катализа на примере каталитической активности окислов металлов по отношению к реакциям окисления.

Для этого используется соотношение линейности Бренстеда — Поляни между энергией активации E реакции и энергией связи Q кислорода с металлом на поверхности окисла металла:

$$E = E_0 + \alpha Q, \quad (\text{IX}, 143)$$

где E_0 и α — постоянные, одинаковые в ряду разных окислов металлов для данной реакции. Энергия активации вычисляется по уравнению Аррениуса.

Энергия связи Q кислорода может быть определена, например, из зависимости давления разложения окисла металла на поверхности катализатора от температуры по уравнению изобары реакции

$$\ln p = \ln C - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T},$$

где C — постоянная.

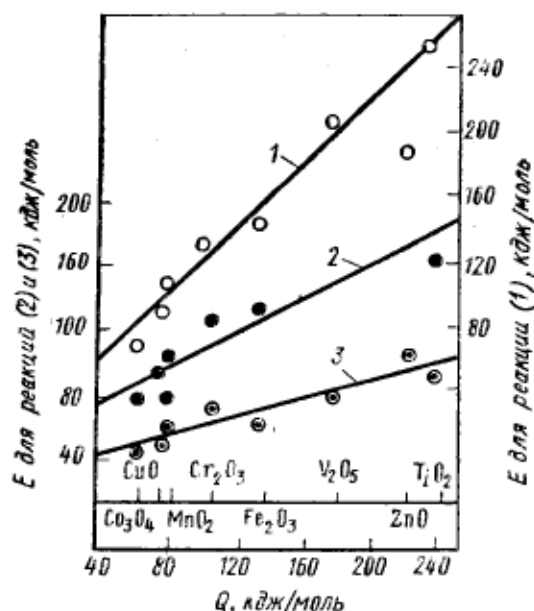
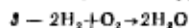
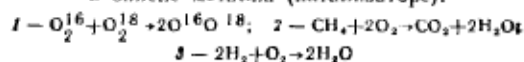


Рис. 114. Зависимость энергии активации реакции от энергии связи поверхностного кислорода в окисле металла (катализаторе):



На рис. 114 видно, что согласно уравнению (IX, 143) для трех разных реакций получаются три прямые линии с угловыми коэффициентами $\alpha = 0,9; 0,5; 0,3$. Положительное значение α указывает на то, что лимитирующий этап всех этих реакций связан с разрывом связи кислород — катализатор. Значение α зависит от полноты разрыва этой связи в активном комплексе.

Каталитическая активность девяти изученных окислов уменьшается в последовательности:



Она совпадает с последовательностью увеличения энергии связи кислорода на поверхности окисла. Эта простая корреляция не может претендовать на универсальность, так как энергия активного комплекса лимитирующей стадии реакции окисления зависит не только от энергии связи кислорода с катализатором. Существенные значения могут иметь и энергии связей с катализатором других участников реакции. Для более точного предвидения каталитического действия необходимо изучить закономерности изменения и других связей активного комплекса.

Источником отклонений от соотношения (IX, 143) может быть также изменение содержания кислорода в поверхностном слое катализатора в условиях протекания реакции, которое при окислении всегда ниже, чем в равновесных условиях, а энергия связи кислорода соответственно выше.

Корреляция между каталитической активностью и энергией связи кислорода справедлива не только для простых окислов, но и для более сложных соединений, например, шпинелей, солей типа ванадатов, молибдатов, смешанных окислов и т. п. Это открывает возможность регулирования каталитической активности окислов путем изменения их состава. Так, в молибдатах с ростом электроотрицательности катиона в ряду $\text{Ca}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$ энергия связи кислорода уменьшается, а каталитическая активность возрастает. Эта зависимость позволяет предвидеть качественное изменение активности при изменении состава сложных окисных катализаторов.

Использование соотношения линейности Бренстеда — Поляни для гетерогенного гетеролитического катализа приводит к существенным осложнениям, которые вызваны трудностью количественной характеристики кислотности поверхности твердых катализаторов, а также более сложным характером взаимодействия. При гетерогенном кислотно-основном катализе молекулы реагирующих веществ, наряду с протолитическим взаимодействием обычно связаны с поверхностью катализатора также электростатическими и обменными силами, что влияет на реакционный путь и энергию активного комплекса.

Хотя природа каталитического действия в основных чертах ясна, общая и строгая теория предвидения каталитической активности пока не может быть создана. Это обусловлено чрезвычайной сложностью расчета скоростей каталитических реакций даже для про-

стейших химических реакций. Поэтому, по-видимому, еще длительное время придется довольствоваться частными и приближенными зависимостями, справедливыми лишь для отдельных групп катализаторов и реакций. Основой для создания таких частных обобщений может служить разделение проблемы предвидения на две части: зависимость скорости реакции от энергии промежуточного взаимодействия и зависимость энергии промежуточного взаимодействия от химического состава катализатора.

- Энгельс Ф. Диалектика природы. Политиздат, 1965.
- Ленин В. И. Материализм и эмпириокритицизм. Политиздат, 1962.
- Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии, т. 1, 2. «Химия», М. — Л., 1973, 1970.
- Герасимов Я. И. Развитие физической химии в СССР. «Наука», 1967.
- Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. «Высшая школа», 1967.
- Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. Металлургиздат, 1962.
- Киреев В. А. Курс физической химии. Госхимиздат, М. — Л., 1955.
- Киреев В. А. Краткий курс физической химии. «Химия», М. — Л., 1969.
- Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия, т. 1, 2. ИЛ, 1962.
- Мищенко К. П., Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин. «Химия», М. — Л., 1967.
- Николаев Л. А., Тулупов В. А. Физическая химия. «Высшая школа», 1967.
- Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. «Высшая школа», 1973.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

При пользовании указателем нужно иметь в виду, что понятия, состоящие из нескольких слов, помещены в нем, как правило, по начальной букве существительного, например коэффициент активности — по букве К; релаксационный эффект — по букве Э; криоскопическая постоянная — по букве П. Отступления от этого правила допущены для тех слов, сочетание которых представляет единое понятие, например ионная атмосфера — по букве И; электродвижущая сила — по букве Э; двойной электрический слой — по букве Д; осмотическое давление — по букве О. Если для понятия в литературе имеется несколько выражений, то в указателе приведено одно, которое принято в пособии, например постоянная Больцмана, константа Больцмана — по букве П; число Авогадро, константа Авогадро — по букве Ч; уравнение Кирхгофа, закон Кирхгофа, формула Кирхгофа — по букве У.

Авогадро 7
Аддитивность рефракции 53
— энергии молекул 156
Адсорбция 425 сл.
— ионов специфическая 299
— активированная 426
— физическая 426
Азеотропы 232, 235 сл.
Активность компонента раствора 128, 225
— вычисление 226 сл.
Активность катализатора удельная 407
Актор 352
Акцептор 352
Анализ физико-химический 181 сл.
— термический 181 сл.
Аррениус 7, 204, 335

Баландин 9, 437 сл.
Берсукер 44
Бекетов 7
Бернал 81
Берцеллиус 7
Больцман 148, 335
Боресков 4, 463 сл.
Бор 8
Борьба с коррозией 403
Бори 81
Бутлеров 7

Вааге 7
Ван-Флек 46
Вант-Гофф 7, 204
Ван-дер-Ваальс 78
Вариантность системы 174
Вероятность наибольшая 149
— термодинамическая 149 сл.
— связь с энтропией 151 сл.
Вероятностный фактор 345
Вес статистический 155
Вечный двигатель первого рода 86
— — второго рода 109

Взаимодействие ван-дер-ваальсово 75
— дисперсионное 76
— индукционное 75
— межмолекулярное 75
— межэлектронное 48
— ориентационное 75 сл.
— спин-орбитальное 48
— электронное с кристаллическим полем 48
Взрыв тепловой 358 сл.
— цепной 358 сл.
Вибратор гармонический 68
Виды статистики 149, 168
Влияние на химическое равновесие
— давления 138 сл.
— посторонних примесей 139
— температуры 141 сл.
Внутренняя энергия 85 сл.
Волны де Бройля 11
Волновая функция 10 сл.
— нормировка 12
— симметричная 26
— антисимметричная 26
Волновое число 67
Вольт 7
Воспламенение цепное 358
Восприимчивость магнитная 58
Время полураспада 317
Второе начало термодинамики 106 сл.
— его статистический характер 148 сл.
Выражение для суммы по состояниям 153 сл.
Выражение через сумму по состояниям
— внутренней энергии 157
— давления 157
— изобарного потенциала 157
— изохорного потенциала 157
— мольной теплоемкости C_p 157
— мольной теплоемкости C_v 157
— энтальпии 157
— энтропии 157
Выход квантовый 361 сл.
Вычисление моментов инерции молекулы 66 сл.

Вычисление межатомных расстояний в молекулах 66 сл.
 Вычисление сумм по состояниям 158 сл.
 — термодинамических функций
 — статистическим методом 158 сл.
 — энтропии статистическим методом 161, 163, 168

Газы идеальные 111, 125, 136
 Гальвани 7
 Гальвани — потенциал 273
 Гальванический элемент 269
 Гамильтониан 13
 Гамма — резонанс 63 сл.
 Гей-Люссак 7
 Гейтлер 8
 Гельмгольд 119, 121
 Гесс 7, 89 сл.
 Гетероазеотроп 242
 Гиббс 3, 7, 123
 Гитторф 7
 Горение 358
 Гринберг 44
 Гротгус 7
 Гульдберг 7

Давление диссоциации 141
 Давление насыщенного пара компонента над раствором 213 сл.
 — — — над микрокаплями 376
 Давление парциальное 132
 — приведенное 127
 — стандартное 92
 Дальтон 7
 Двойной электрический слой (д.э.с.) 299 сл.
 — — — адсорбционный 299 сл.
 — — — диффузный 300
 — — — емкость 306 сл.
 — — — плотный 300 сл.
 Дебай 55
 Де Вройль 11
 Деви 7
 Диаграмма молекулярная 43
 Диаграмма плавкости (см. диаграмма состояния)
 Диаграмма состояния фазовая 176
 — — — анилина — воды 194
 — — — бензофенона 181
 — — — воды 176 сл.
 — — — воды — никотина 195
 — — — воды — сульфата натрия 189
 — — — двойных систем 181 сл.
 — — — магния — меди 186
 — — — олова — свинца 192
 — — — построение 182
 — — — серы 180

— — состав — свойство 181
 — — тройной системы 195 сл.
 — — хлористого калия — воды 185
 Диаметр столкновения молекул 336
 Диаметр иона эффективный 254
 Дигидроль 80
 Дипольный момент молекулы 41, 50, 54
 Диполь постоянный 51
 — наведенный 54
 Диэлектрическая проницаемость 51
 Дифракция электронов 10
 Диффузия 117, 365 сл.
 Доля излучения поглощения 364
 Дэви 22

Емкость конденсатора 51
 — двойного электрического слоя 306

Зависимость давления пара от состава раствора 228 сл.
 Зависимость от температуры
 — — константы равновесия 141 сл.
 — — константы скорости реакции 331 сл.
 — — теплового эффекта 104 сл.
 Завойский 60
 Закон Врексаго первый 235
 — — второй 236
 — — третий 236
 — Гесса 89 сл.
 — Дебая — Гюккеля предельный 254
 — действия масс 132
 — Кольрауша 258
 — Коновалова 228
 — — первый 231
 — — второй 232
 — кубов Дебая 103
 — Ламберта — Бера 361
 — распределения Максвелла — Больцмана 155
 — сохранения энергии 86
 — фазового равновесия 173 сл.
 — фотохимической эквивалентности 360 сл.
 — эквивалентности разных форм энергии 86
 Законы движения микрочастиц 10

Идеальный газ 111, 125, 136
 Идеально-твердое тело 144
 Избирательность действия кагализатора 407 сл.
 Излучение высоких энергий 363
 Изобарный потенциал 118 сл.
 — изменение в химических реакциях 131 сл.
 — — приведенный 167
 — — стандартный 134

Изоморфизм 190
 Изотерма адсорбции Ленгмюра 427
 — — Фрейндлиха 428
 — — Фрумкина и Темкина 428
 Изотермная проекция 196 сл.
 Изохорный потенциал 118 сл.
 Ильин 75
 Импульс частицы 10, 11
 Ингибиторы 357
 Индекс свободной валентности 42
 Индукция химическая 352
 Инкременты рефракции 53
 Интерференция электронов 10
 Ионная атмосфера 251
 — работа образования 252
 Ионная сила раствора 248
 — влияние на скорость реакции 350 сл.
 Интеграл перекрытия 27
 — обменный (резонансный) 27
 — кулоновский 27
 Источники тока электрохимические 269 сл.

 Каблуков 23
 Капустинский 81
 Карно 4, 109
 Каратеодори 4
 Карта энергетическая 340
 Катализ 404
 — гетерогенный 405, 425 сл.
 — гетеродитический 405, 406
 — гомогенный 405, 413 сл.
 — гомолитический 405
 — кислотно-основной 420 сл.
 — микрогетерогенный 405
 — отрицательный 405
 — положительный 404
 — ферментативный 405
 Катализаторы 404 сл.
 — активность 407 сл.
 — избирательность 407 сл.
 — подбор и приготовление 461 сл.
 — смешанные 429
 — соотношение линейности 411
 — удельная активность 408 сл.
 Квадрат модуля волновой функции 11
 Квантовая механика 10
 Квантовые формулы теплоемкости 101 сл.
 Квантовые числа 14, 37
 Квантовое число вращательное 162
 — — главное 18
 — — колебательное 163
 — — магнитное 17
 — — побочное 17
 Кеезом 121
 Кинетика реакций в потоке 329 сл., 434 сл.
 — — в растворах 348 сл.

— — каталитических 413 сл., 417 сл., 420 сл., 431 сл.
 — — формальная 309
 — — фотохимических 360 сл.
 — — цепных 353 сл.
 Кислотность среды 423
 Клаузиус 109
 Колебание атомов в молекуле 68 сл.
 — — — — ангармоническое 69
 — — — — гармоническое 68
 Кольрауш 7, 258
 Комплексно сопряженная функция 11
 Компоненты системы 170
 — независимые 170
 — число 70 сл.
 Конвекция 366
 Кондуктометрия 267
 Коновалов 7, 228 сл.
 Константа равновесия реакции 131 сл.
 способы вычисления:
 по термодинамическим данным 135 сл.
 по методу Темкина — Шварцмана 146
 по методу статистической термодинамики 168 сл.
 Константа скорости реакции 312 сл.
 — — — первого порядка 315
 — — — второго порядка 316
 — — — третьего порядка 317
 — вычисление из теории столкновений 337 сл.
 — вычисление из теории активного комплекса 343 сл.
 — зависимость от температуры 331 сл.
 Константа устойчивости комплексного иона 290
 Концентрационная поляризация 391
 Концентрационные цепи 282
 Концентрация стационарная поверхностная 327
 Координаты декартовы 14
 — сферические 14
 Координационные соединения 44
 Корпускулярно-волновой дуализм 10
 Коррозия металлов электрохимическая 401 сл.
 — идеально чистого металла 402
 — технического металла 402
 Коулсон 42
 Коэффициент активности 128, 225
 — — вычисление 226 сл., 248 сл.
 — диффузии 366
 — индукции 332
 — прохождения 342
 — разделения 229
 — распределения 223
 — стехиометрический 131
 — теплоемкости 100
 — трансмиссионный 342
 Кривая потенциальной энергии двухатомной молекулы 73

Криоскопическая постоянная 218
 Критическая температура раствори-
 мости 194 сл.
 Курнаков 9
 Кюри 8

Лавуазье 7
 Ландсберг 73
 Лаплас 7
 Лебедев 8
 Лежандр 17
 Ленин 8
 Летучесть 125 сл., 135, 140
 — способы вычисления 126 сл.
 Летучие смеси с неограниченно сме-
 шивающимися жидкостя-
 ми 232 сл.
 Летучие смеси идеальные 232 сл.
 — — неидеальные 234
 — — ограниченно растворимые 240
 — — взаимно нерастворимые 240
 Ле Шателье 7, 138
 Линии антистоксовы 74
 — стоксовы 74
 Линия ликвидуса 183
 — солидуса 184
 Ловиц 7
 Ломоносов 6, 7, 109
 Лондон 8
 Льюис 44, 125

Магнетон Бора 58
 Магнитные свойства атомов и моле-
 кул 50, 57 сл.
 Макросистема 148
 Максвелл 109
 Мандельштам 73
 Менделеев 7, 203
 Меншуткин 351
 Метастабильное равновесие 177
 Метод активности 128 сл.
 — активного комплекса 339 сл.
 — вариационный 22 сл.
 — вычисления летучести 126 сл.
 — дифференциально-изотопный 427
 — защиты от коррозии 403
 — Льюиса 125 сл.
 — молекулярных орбиталей 3, 22 сл.
 — МОЛКАО 25 сл.
 — МО в приближении Хюккеля 32 сл.
 — произвольных множителей Лаг-
 ранжа 154
 — полярографический 396 сл.
 — стационарных концентраций
 — Боденштейна 327 сл.
 Механизм мономолекулярных реакций
 348 сл.
 Микроволновая спектроскопия 66
 Микросостояние вещества 149

Микроэлементы локальные 403
 Модификаторы в катализе 429
 Мольная доля 128 сл.
 Молярность раствора 128 сл.
 Молярность раствора 128 сл.
 Молекулы из многоэлектронных ато-
 мов 30 сл.
 Момент дипольный 41 сл.
 Момент магнитный 58
 Моноотропия 178 сл.
 Мостик водородный 79
 Мультиплетность (см. расщепление
 энергетических уровней)

Нормальный элемент Вестона 270
 Нормированные волновые функции 12
 Носители катализаторов 431
 Нулевой энергетический уровень 70
 Нулевая энергия молекулы 69

Область катализа внешне диффузион-
 ная 436
 — — внутренне диффузионная 436
 — — кинетическая 436
 Образование новой фазы 376
 — зародышей капель 376
 — зародышей кристаллов 378
 Оператор Гамильтона 13
 — Лапласа 11, 368
 — линейный самосопряженный 27
 Определение термодинамических
 функций методом э.д.с. 288
 Орбитали атомные 19 сл.
 — молекулярные 22 сл., 26
 — разрыхляющие 26
 — связывающие 26
 — Уэйленда 38
 Ортогональные волновые функции 13
 Осмотическое давление растворов
 209, 221
 Оствальд 109
 Осциллятор ангармонический 69
 — гармонический 69, 163
 Отравление катализаторов 429

Парамагнетики 58
 Параметр термодинамический 84
 Парциальные летучести 126
 — мольные величины 204 сл.
 Пары электронные в катализе 406
 Пассивация электрода 401
 Перегонка летучих жидких смесей
 237 сл.
 — с водяным паром 243
 — фракционная 237 сл.
 Перенапряжение при электролизе 380
 Переменная химическая 131
 Перитектика 188

472

- — константы равновесия 288
- — константы устойчивости 290
- — произведения растворимости 288 сл.
- — pH раствора 293 сл.
- — — с водородным электро- дом 293
- — — с хингидронным электро- дом 294
- — — со стекляннм электро- дом 296
- — термодинамических функ- ций 288
- титрование 293, 297 сл.
- Правила отбора Паули 65
- Правило Алексева 195
- Вант-Гоффа 331
- ионной силы раствора 248
- Лютера 291
- рычага 186 сл.
- ступеней Оствальда 181
- Тарасенкова 198
- Хунда 51, 70.
- Преобразование монотропное 178 сл.
- энантиотропное 178 сл.
- Пределы взрываемости 358 сл.
- самовоспламенения 358 сл.
- Приведенная масса молекулы 66
- Прием алгебраического сложения тер- мохимических уравне- ний 91
- Прием термохимических схем 92
- Принцип геометрического соответст- вия в катализе 438
- Каратеодори 109 сл
- Курнакова 182
- Паули 43, 169
- смещения равновесия 138 сл.
- соответственных состояний 127
- Франка — Кондона 117
- энергетического соответствия в катализе 438
- Проекция изотермные 196 сл.
- Произведение активности 250
- растворимости 288 сл.
- Промоторы в катализе 429
- Проницаемость диэлектриче- ская 50
- Процесс адиабатный 84, 88
- гетерогенный 309, 365 сл.
- гетерофазный 310
- гомогенный 309
- гомофазный 310
- естественный 106
- изобарный 84, 88
- изотермный 84, 88
- изобарно-изотермный 84, 89
- изохорный 84, 88
- каталитический 404 сл.
- круговой 84, 143
- неестественный 107

Процесс неравновесный 108
 — необратимый 107
 — обратимый 107
 — односторонний 185
 — отрицательный 107
 — положительный 106
 — равновесный 108
 — самопроизвольный 106
 — термодинамический 84
 — фотохимический 362
 — циклический 84
 — электродный 380
 — электрохимический 244 сл.
 Путь процесса 144

Работа 85 сл.
 — максимальная 119
 — — полезная 119 сл.
 — необратимого процесса 113 сл.
 — образования зародышей 376 сл.
 — обратного процесса 119
 — общая 119
 — расширения идеального газа в различных процессах 87 сл.
 — электрохимического элемента 270 сл.

Равновесие фазовое 170 сл.
 — и термодинамическая вероятность 151

Радикалы свободные 313

Радиолиз 363

Раднус зародыша критический 377

Раман 74

Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями 210, 222

Распределение вероятности 12

Растворимость 209
 — газов в жидкостях 215
 — твердых веществ в растворах 219 сл.

Растворы азеотропные 235 сл.
 — идеальные 210, 216, 221
 — неидеальные 212, 215, 218, 220
 — предельно разбавленные 214, 217, 221

Расходный коэффициент водяного пара 243

Расчеты термодинамические 90 сл.

Расщепление энергетических уровней 93, 155

Реакции актокаталитические 417 сл.
 — бимолекулярные 312
 — в потоке 329 сл.
 — в растворах 348 сл.
 — в статических условиях 314 сл.
 — второго порядка 315
 — гетерогенные 309

— гетерофазные 310
 — гомогенные 309 сл.
 — гомофазные 310
 — двусторонние 319 сл.
 — каталитические 404 сл.
 — мономолекулярные 312
 — обратимые 107
 — односторонние 314 сл.
 — параллельные 319 сл.
 — первого порядка 314
 — последовательные 322 сл.
 — простые (элементарные) 312
 — сопряженные 352
 — третьего порядка 315
 — тримолекулярные 312
 — фотохимические 360 сл.
 — цепные 353 сл.
 — неразветвленные 355
 — разветвленные 355
 — зарождения цепи 354
 — развития цепи 354
 — длина цепи 354
 — обрыва цепи 354
 — экзотермические 90
 — электрохимические 244, 269 сл.
 — эндотермические 90

Реакционная способность
 — молекул 42 сл.

Резерфорд 8

Резонанс квадрупольный 62 сл.
 — электронный парамагнитный 59
 — ядерный магнитный 62

Ректификация 239

Релей 74

Рефракция молярная 51, 54

Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода 14 сл.

Роль свободных радикалов в химических реакциях 353 сл.

Ротатор жесткий 162

Свободная энергия (см. Изменение изобарного потенциала)

Свойства молекул электрические 50 сл.
 — — магнитные 57 сл.

Свойства вещества макроскопические 148
 — — микроскопические 148
 — раствора экстенсивные 204

Связь в координационных соединениях 70
 — водородная 78

Сдвиг химический (изомерный) 64
 — частот 74

Семенов 9

Сенсибилизаторы 363

Системы безвариантные 174
 — двухвариантные 174
 — двухкомпонентные 174

Система (ы) безвариантные с эвтекти-
кой 183 сл.
— изолированные 84
— одновариантные 174
— однокомпонентные 176 сл.
— с жидкими и твердыми фазами 200
— термодинамические 84
— трехвариантные 174
— трехкомпонентные 174
Скачок потенциала 272 сл.
Склодовская-Кюри 8
Скорость движения ионов 257
— — — абсолютная 257
— — — влияние концентрации 256,
258 сл.
— — — влияние температуры 256 сл.
Скорость коррозии металла 402
— образования кристаллических за-
родышей 378
Скорость реакции 310 сл.
— — первого порядка 314
— — второго порядка 315
— — третьего порядка 315
— — в растворах 348 сл.
— — влияние ионной силы 350
Смеси холодильные 186
Собственные частоты колебаний ато-
мов в молекуле 68
Соединения координационные 44 сл.
Соотношение (зависимость) между
молярной долей, молярностью
и молярностью 129
Соотношение линейности Бренстеда —
Поляни 410 сл.
Состояние мало- и более вероятное
148
— пара-метастабильное 376
— равновесное 151
— стеклообразное 379
Состояние стандартное первое (в ме-
тоде активности) 128, 226,
247.
— стандартное второе (в методе ак-
тивности) 129, 226, 247
— электронов вырожденное 19
Спекание катализаторов 431
Спектр вращательный 66 сл.
— инфракрасный 102
— колебательный 68 сл.
— колебательно-вращательный 70
— комбинационного рассеяния 73 сл.
— электронно-колебательно-враща-
тельный 65
— ЭПР 61
— ЯМР 62
Спин суммарный 58
Способность молекул реакционная
42 сл.
Сродство электронное 37
Стадия процесса лимитирующая 314
Старение катализаторов 429

Статистика Больцмана 149 сл.
— Бозе — Эйнштейна 168
— Ферми — Дирака 168
Статистический вес электронов 160
Стационарные состояния микроча-
стиц 12
Степень диссоциации 258 сл.
Степень заполнения поверхности ка-
тализатора 432
Степеней свободы число 173
Степень свободы молекулярно-кине-
тическая 101
Стерический фактор 338
Стоксы и антистоксы 74
Структура воды 79, 80
Сумма по состояниям 153 сл.
— — — вращательного движения
156, 161 сл.
— — — поступательного движения
156, 158 сл.
— — — колебательного движения
156, 163 сл.
— — — связь с термодинамически-
ми функциями 157 сл.
— — — электронного возбуждения
160
Твердые растворы внедрения 189 сл.
— — замещения 189 сл.
Твердые растворы с неограниченной
растворимостью компо-
нентов 190
— — с ограниченной растворимостью
компонентов 192 сл.
Температура конденсации пара 376
— приведенная 127
— самовоспламенения 360
— стандартная 92
— тройной точки воды 177
— характеристическая 102, 164
— эвтектическая 183
Тенар 7
Теория атома 10
Теории гетерогенного катализа:
— активного комплекса 339 сл.
— активных столкновений 335 сл.
— активных ансамблей Кобозева
449 сл.
— квантовохимическая 458
— цепная Семенова и Всеволодского
460
— электронная 453 сл.
Теория кислот и оснований обобщен-
ная 420 сл.
— кристаллического поля 3, 46 сл.
— молекулярно-кинетическая 101
— мономолекулярных реакций 348 сл.
— поля лигандов 3, 49 сл.
— растворов термодинамическая
203 сл.
— — физическая 203

- Теория кислот химическая 203
 — химической связи 22
 — электропроводности Онзагера 258 сл.
 — электростатическая сильных электролитов 251 сл.
 Теплоемкость 98 сл.
 — зависимость от температуры 100 сл.
 — идеальных газов 101 сл.
 — интерполяционные уравнения 100
 — истинная 98 сл.
 — кристаллического тела 103
 — молярная 98 сл.
 — при постоянном давлении 98
 — — — объеме 98
 — средняя 98 сл.
 — средней и истинной связи 100
 — удельная 98
 — формулы теоретические 101 сл.
 Теплота агрегатных превращений 93
 — возгонки 93
 — диссоциации слабого электролита 95
 — испарения 93
 — нейтрализации 95
 — образования вещества в растворе 93
 — образования стандартная 92
 — — иона гидроксония 93
 — — при абсолютном нуле 168 сл.
 — плавления 93
 — приведенная 111
 — разведения 94
 — растворения 93
 — — дифференциальная 94
 — — интегральная 93 сл.
 — — промежуточная 94
 — — сгорания 95
 — — стандартная 157
 Термический анализ 181 сл.
 Термодинамика общая жидких летучих смесей 84
 — растворов 203 сл.
 — растворов электролитов 244 сл.
 — статистическая 148 сл.
 — химическая 84 сл.
 Термохимия 92 сл.
 Типы электродов 274 сл.
 Титрование кондуктометрическое 268 сл.
 — потенциометрическое 293 сл.
 Ток обмена 386
 Томсон 8, 109
 Точка превращения на диаграмме состояния 179 сл.
 Треугольник составов 195 сл.
 Угловые части волновых функций 21 сл.
 Уравнение Аррениуса 332 сл.
 — Битти — Бриджмена 125
 — Больцмана 153
 — Бренстеда — Бьеррума 351
 — Вант-Гоффа 221
 — весовое 34
 — Гендерсона — Планка 287
 — Генри 215
 — Гиббса адсорбционное 306
 — Гиббса 173
 — Гиббса — Гельмгольца 121 сл.
 — Гиббса — Дюгема 206 сл.
 — Дебая — Гюккеля предельное 253 сл.
 — Де Бройля 11
 — Дюгема — Маргулиса 229
 — изобары реакции 141 сл.
 — изотермы адсорбции Ленгмюра 457
 — изотермы реакции 131 сл.
 — изохоры реакции 141 сл.
 — Кирхгофа 104
 — Клапейрона — Клаузиуса 175
 — Лежандра 17
 — Липпмана 303
 — Ляггера 17
 — Менделеева — Клапейрона 88
 — Онзагера 262
 — Пуассона 252
 — Рауля 214
 — состояния идеального газа 88
 — состояния реального газа 125
 — Стокса — Эйнштейна 367
 — термохимическое 91
 — Фика первое 366
 — Фика второе 368
 — Фрейндлиха изотермы 428
 — Фрумкина — Темкина адсорбционное 428
 — Шрёдингера волновое 10 сл.
 — для стационарных состояний 13
 Уровни энергии молекул 64 сл.
 Условие равновесия в любой системе 171
 Фазовое пространство шестимерное 149 сл.
 Фазы 139, 170 сл.
 Фаз равновесия 170 сл.
 Фактор ангармоничности 69
 — емкости 85
 — интенсивности 85
 — экстенсивности 85
 Фарадей 7
 Фаулер 81
 Ферромагнетики 58
 Фигуративная точка 183
 Физико-химический анализ 181 сл.
 Физическая химия 7
 Флавицкий 23
 Флуктуации 376
 Фонтана 7

Формула (уравнение) Борна 82

- Генри 215
- Дебая 56, 103
- для вычисления внутренней энергии 155
- для вычисления энтропии 155
- интерполяционная для теплоемкости 100
- Капустинского 83
- Клаузиуса — Москотти 55
- Леннарда — Джонса 78
- Линдемана 103
- Лорентца — Лоренца 55
- Максвелла — Больцмана 155
- Рауля 213 сл.
- Сезерленда 336
- Стирлинга 153
- Тафеля 388
- Томсона 378
- Шидловского 262
- Шредера 220
- Эйнштейна для теплоемкости 102

Формулы для выражения термодинамических функций через сумму по состояниям 157 сл.

Фотография 362

Фотолит 360

Фотохимические реакции 360 сл.

Фрумкин 9, 428

Фугитивность (см. Летучесть)

Функция кислотности 423

— состояния 84

— характеристическая 121 сл.

— Дебая термодинамическая 103

— Эйнштейна термодинамическая 102

Хемосорбция (см. Адсорбция активированная)

Цепи концентрационные 282 сл.

— без переноса 280 сл.

— с переносом 280 сл.

— химические 280 сл.

Цикл термодинамический 84

Число симметрии молекулы 162

Числа квантовые 31 сл., 162, 163

Число Авогадро 54, 56, 58 и др.

— волновое 67

— степеней свободы 102

Шееле 7

Шиллов 351

Шрёдингер 3

Эванс 340

Эвтектика 183 сл.

476

— двойная 186

— жидкая 184

— твердая 184

— тройная 187

Эйлер 21

Эйринг 340

Экстракция 222, 224

Экстремальные точки 230 сл.

Электродвижущая сила (э. д. с.) 269 сл.

Электрокапиллярные явления 303 сл.

— кривые 303

Электрод (ы) амальгамные 279

— водородный 276, 277, 279

— второго рода 278

— газовые 279

— каломельные 278 сл.

— медный 277

— окислительно - восстановительные 280

— первого рода 277

— селеновый 278

— стеклянный 296

— хингидронный 294

— хлор-серебряный 279

Электролиз 380 сл.

Электролиты сильные 244

— слабые 244

Электронное облако 12

Электронная плотность 38

Электропроводность 255 сл.

— зависимость от концентрации 256

— зависимость от температуры 256

— удельная 255

— эквивалентная 256

Электроотрицательность атома 37

Элементы электрохимические 269

Энантиотропия 178 сл.

Энергия активации 333 сл.

— ангармонических колебаний 69

— внутренняя 85 сл.

— вращения молекул 64, 162

— гармонических колебаний 68, 163

— Гельмгольца 119

— Гиббса 119

— дисперсионного взаимодействия 124

— диссоциации молекул 70 сл.

— индукционного взаимодействия 122

— ионной кристаллической решетки 81 сл.

— молекулы кинетическая 158

— колебательного движения молекул 68, 163 сл.

— межмолекулярного взаимодействия полная 78

— молекулы 44, 156

— электронов нулевая 160

— ориентационного взаимодействия 75

— отталкивания молекул 78

- Энергия свободная 121
- связанная 121
- связи 70 сл.
- молекулы суммарная 156
- форма передачи 85
- электронов в молекуле 160
- электронных переходов 100, 156
- электронов в молекуле нулевая 160
- эффекта изотопии 166
- Энтальпия 89 сл.
- активации 345
- вращательного движения 163
- колебательного движения 165
- образования стандартная 92
- поступательного движения 161
- Энтропийный множитель 345
- Энтропия 111 сл.
- абсолютная 143 сл.
- аддитивность 111
- активации 345
- вращательного движения 163
- изменение в разных процессах 116 сл.
- и вероятность 151 сл.
- идеальных газов 117
- изобарного процесса 116
- изотермного процесса 116
- квантостатистическое, вычисление 157, 161, 163, 165.
- колебательного движения молекул 165
- необратимого процесса 113 сл.
- обратимого процесса 111 сл.
- поступательного движения молекул 161
- смешения идеальных газов 117
- стандартная 145
- фазовых переходов 116
- Эффект Допплера 63
- Зеемана 59
- компенсации 444
- Мёсбауэра (см. гамма-резонанс) 63
- релаксационный 261
- тепловой 90 сл.
- электрофоретический 261 ●
- Эффективный диаметр ионов 254
- диаметр столкновения молекул 336
- Яды каталитические 430
- Якоби 7, 269

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр
Предисловие	3
Введение	6
Глава I. Учение о строении вещества	10
А. Основы теории атома	10
Б. Квантовомеханическая теория химической связи	22
В. Электрические и магнитные свойства молекул	50
Г. Спектроскопическое исследование энергетического состояния и строения молекул	64
Д. Межмолекулярное взаимодействие. Энергия кристаллической решетки	75
Глава II. Химическая термодинамика. Первое и второе начала термодинамики	84
А. Первое начало термодинамики и его применение	84
Б. Теплоемкость	98
В. Второе начало термодинамики. Энтропия	106
Г. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал. Летучесть. Активность	118
Глава III. Химическое равновесие	131
А. Уравнение изотермы химической реакции	131
Б. Константа равновесия химической реакции и состав системы	136
В. Зависимость константы равновесия от температуры	141
Глава IV. Элементы статистической термодинамики	148
А. Статистическое обоснование второго начала термодинамики	148
Б. Определение термодинамических функций	153
Глава V. Фазовое равновесие	170
А. Основной закон фазового равновесия. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса. Однокомпонентные системы	170
Б. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем	181
В. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем	195
Глава VI. Учение о растворах	203
А. Термодинамическая теория растворов	203
Б. Термодинамика жидких летучих смесей	228
Глава VII. Электрохимия	244
А. Термодинамическая и электростатическая теория растворов электролитов	244
Б. Электропроводность растворов электролитов	255
В. Термодинамика электрохимических процессов. Электродвижущие силы и электродные потенциалы	269
Г. Потенциометрия	288
Д. Строение двойного электрического слоя на границе электрод — раствор электролита	299

Глава VIII. Химическая кинетика	309
А. Формальная кинетика	309
Б. Теоретические представления химической кинетики	335
В. Цепные и фотохимические реакции	353
Г. Кинетика гетерогенных процессов	365
Д. Электрохимическая кинетика	380
Глава IX. Катализ	404
А. Свойства катализаторов	404
Б. Гомогенный катализ	413
В. Гетерогенный катализ	425
Предметный указатель	468

$$\begin{array}{r} 15,86 \\ 50 \\ \hline 36427,4 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 45 \\ 4 \\ \hline 1418,90 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 15,86 \\ 30 \\ \hline 1424,5 \end{array}$$

*Армин Генрихович Стромберг,
Дмитрий Платонович Семченко*

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редактор Т. П. Федорова
Художник В. У. Игитов
Художественный редактор Н. Е. Ильенко
Технический редактор А. К. Нестерова
Корректор С. К. Марченко

Сдано в набор 23/III 1973 г. Поля, к печати 8/X 1973 г.
Формат 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 3. Объем 30 печ. л.
Уч.-изд. л. 28,65. Изд. № Хим—391. Тираж 42 000 экз.
Цена 1 р. 21 к.

План выпуска литературы для вузов и техникумов
издательства «Высшая школа» на 1973 г. Позиция 73
Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14.
Издательство «Высшая школа»

Типография изд-ва «Уральский рабочий»
г. Свердловск, проспект Ленина, 49. Заказ № 119