

Н.Н. Мушкамбаров

ЭЛЕМЕНТЫ математики и физической химии для биологов



Н.Н. Мушкамбаров

**ЭЛЕМЕНТЫ МАТЕМАТИКИ
И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ДЛЯ БИОЛОГОВ**

Учебное пособие

2-е издание, стереотипное

Москва
Издательство «ФЛИНТА»
2015

УДК 510+541.1+577.1
ББК 28.072
М93

Мушкамбаров Н.Н.

М93 Элементы математики и физической химии для биологов [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н.Н. Мушкамбаров. — 2-е изд., стер. — М. : ФЛИНТА, 2015. — 1310 с. — Т. 3. — 439 с.

ISBN 978-5-9765-2294-7

Учебное пособие дает связное и последовательное изложение многих разделов математики и физической химии. Оно поможет биологам и медикам быстро вспомнить соответствующие сведения, необходимые при анализе научных проблем.

Для студентов, преподавателей и научных сотрудников многих специальностей биологического и медицинского профилей.

УДК 577.01

ББК 28.072

ISBN 978-5-9765-2294-7

© Мушкамбаров Н.Н., 2015

© Издательство «ФЛИНТА», 2015

ПОСВЯЩАЮ
Игорю Ивановичу ВОТРИНУ
(1938-1997) -

Учителю и старшему другу.

*Он, биохимик, был первый
(и единственный!), кто обратил
моё внимание на значение
для медиков и биологов
физической химии и
математики.*

Предисловие

Основной костяк этой книги был написан в процессе работы над другой книгой - **“Аналитическая биохимия”** (изданной в 1996 г. в трёх томах). В последней обширный спектр биохимических вопросов рассматривался мною с количественной стороны, т. е. с активным привлечением математики и физической химии. Чтобы этот анализ оказался доступным и для тех, кто подзабыл данные дисциплины (или, как медики моего поколения, не изучал их вообще), я и решил подготовить отдельный том, посвящённый указанным дисциплинам.

Разумеется, материал, включаемый в этот том, не претендовал на полное изложение математики и физической химии: каждая из этих наук неизмеримо больше и глубже. Например, “за кадром” остались такие разделы физической химии, как фазовые равновесия, поверхностные явления, отдельные моменты коллоидной химии.

И всё-таки та посылка оказалась верной: её подтвердила сама жизнь. Мне не удалось издать данную книгу одновременно с **“Аналитической биохимией”**. И практика показала, насколько трудно медикам и биологам воспринимать даже те относительно несложные расчёты, которые лежат в основе проводимого там анализа.

Причём, было ясно, что речь идёт не просто о восприятии одной отдельно взятой “заумной” книги, а о самом стиле мышления, основанном на точном количественном расчёте.

Вот почему на протяжении всех последних лет я не оставлял попыток издать ту книгу, которую вы держите сейчас в руках. И если это, в конце концов, удалось, то лишь благодаря терпеливым усилиям руководства Московской медицинской академии - в первую очередь, проректора по научной работе, академика РАЕН, профессора **С.В. ГРАЧЁВА**. Выражаю ему искреннюю признательность.

Благодарю также за помощь на разных этапах издания книги ректора ММА, академика РАН и РАМН, профессора **М.А. ПАЛЬЦЕВА** и Учёного секретаря ММА, академика РАЕН, профессора **С.Л. КУЗНЕЦОВА**.

Хотел бы выразить благодарность и **В.Н. ТВЕРИТИНОВУ**, с которым в годы нашей с ним работы на кафедре физической и коллоидной химии мы обсуждали многие рассматриваемые здесь вопросы.

Автор, январь 2001 года.

Р а з д е л I.

М А Т Е М А Т И К А

Глава 1. Элементарная алгебра

1.1. Последовательности и прогрессии

а) А. Последовательность (в математическом смысле) - это совокупность (конечная или бесконечная) пронумерованных чисел:

$$a_1, a_2, a_3, \dots, a_n \quad (1.1).$$

Б. Последовательность имеет предел (сходится к некоторому числу a), если для любого сколь угодно малого числа ϵ находится N такое, что разность между a и любым членом последовательности, начиная с a_N , меньше ϵ :

$$a = \lim_{n \rightarrow \infty} a_n, \text{ если } |a_n - a| < \epsilon \text{ для всех } n \geq N \quad (1.2).$$

б) Некоторые пределы.

А. Число e :

$$e \equiv \lim_{x \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{x} \right)^x \approx 2,72 \quad (1.3, a).$$

Б. Отношение $(\sin x)/x$ при уменьшении x :

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1 \quad (1.3, б).$$

в) Арифметическая прогрессия (АП).

А. АП - это последовательность (ряд) чисел, где каждый последующий член получается путём сложения предыдущего члена с некоторым постоянным числом d (т.н. разностью прогрессии):

$$a_1, \quad a_2 = a_1 + d, \quad a_3 = a_1 + 2d, \quad \dots, \quad a_n = a_1 + (n-1) \cdot d \quad (1.4. a).$$

Б. Сумма первых n членов АП рассчитывается по формуле:

$$S_n = a_1 + a_2 + \dots + a_n, \text{ откуда } S_n = (a_1 + a_n) \cdot n/2 \quad (1.4.6).$$

г) Геометрическая прогрессия (ГП).

А. ГП - это последовательность (ряд) чисел, где каждый последующий член получается путём умножения предыдущего члена на некоторое постоянное число q (т.н. знаменатель прогрессии):

$$a_1, \quad a_2 = a_1 \cdot q, \quad a_3 = a_1 \cdot q^2, \quad \dots, \quad a_n = a_1 \cdot q^{n-1} \quad (1.5.а).$$

Б. Сумма первых n членов ГП (если $q \neq 1$):

$$S_n = \frac{a_1 \cdot (q^n - 1)}{q - 1} \quad (1.5.б).$$

В. Если $q < 1$, то прогрессия - убывающая. Из предыдущей формулы следует, что в этом случае при $n \rightarrow \infty$ сумма членов прогрессии стремится к следующей величине:

$$S_n = \frac{a}{1 - q} \quad (1.5.в).$$

1.2. Степени, логарифмы и факториалы

1.2.1. Степени

а) А. В выражении a^n величина a - основание, а n - показатель степени.

Б. Нижеследующие формулы определяют степени с различными показателями: *натуральным, нулевым -*

$$a^n = \underbrace{a \cdot a \cdot \dots \cdot a}_n, \quad a^0 = 1 \quad (1.6.а-б).$$

отрицательным целым -

$$a^{-n} = 1/a^n \quad (1.6.в).$$

дробным положительным -

$$a^{1/n} = \sqrt[n]{a}, \quad a^{m/n} = \sqrt[n]{a^m} \quad (1.6.д-г).$$

б) Операции со степенями производятся так:

$$(a \cdot b)^n = a^n \cdot b^n ; \quad a^m \cdot a^n = a^{m+n} ; \quad (a^n)^m = a^{n \cdot m} \quad (1.7. \text{ а-в}).$$

Как видно, речь идёт о

возведении в степень произведения чисел,
умножении степеней с одинаковыми основаниями
и возведении степени в степень.

в) Некоторые соотношения:

А. квадрат суммы (разности) двух величин -

$$(a \pm b)^2 = a^2 \pm 2ab + b^2 \quad (1.8. \text{ а}).$$

Б. разность квадратов двух величин -

$$a^2 - b^2 = (a - b) \cdot (a + b) \quad (1.8. \text{ б}).$$

В. куб суммы (разности) двух величин -

$$(a \pm b)^3 = a^3 \pm 3 \cdot a^2 \cdot b + 3 \cdot a \cdot b^2 \pm b^3 \quad (1.8. \text{ в}).$$

Г. разность кубов двух величин -

$$a^3 - b^3 = (a - b) \cdot (a^2 + ab + b^2) \quad (1.8. \text{ г}).$$

г) Бином Ньютона. А. Энная степень суммы двух величин рассчитывается по формуле:

$$(a + b)^n = \sum_{k=0}^n C_n^k \cdot a^{n-k} \cdot b^k, \text{ где } C_n^k = \frac{n!}{(n-k)! \cdot k!} \quad (1.9. \text{ а-б}).$$

Здесь C_n^k - т.н. биномиальные коэффициенты, которые, как видно, находятся через факториалы (см. пункт 1.2.3).

Б. В частности, при $n=3$ таких коэффициентов - четыре:

$$C_3^0 = 1, \quad C_3^1 = C_3^2 = 3, \quad C_3^3 = 1 \quad (\text{с учётом того, что } 0! = 1) \quad (1.10. \text{ а-б}).$$

и формула бинома Ньютона приводит к выражению для куба суммы двух

величин (1.8, в).

В. Между соседними биномиальными коэффициентами, как нетрудно убедиться, имеется связь:

$$C_n^k = C_n^{k+1} \times \frac{k+1}{n-k} \quad (1.10. \text{ в}).$$

д) Переход к степеням числа 10.

А. При расчётах удобно от степеней с произвольным основанием переходить к степеням числа 10; это делается по формуле:

$$\boxed{a^n = 10^{n \cdot \lg a}} \quad (1.11. \text{ а}).$$

Б. В частности, для степеней с основанием 2 и e получаются выражения:

$$2^n = 10^{n \cdot \lg 2} \approx 10^{0,301 \cdot n}; \quad e^n = 10^{n \cdot \lg e} \approx 10^{0,435 \cdot n} \quad (1.11. \text{ б-в}).$$

1.2.2. Логарифмы

а) определения. **А.** Логарифм числа b по основанию a – это показатель степени, в которую надо возвести основание a, чтобы получить число b:

$$\log_a b \equiv c, \quad \text{где } a^c = b \quad (1.12, \text{ а}).$$

Б. Отсюда следуют соотношения:

$$\log_a a = 1, \quad \log_a 1 = 0 \quad (1.12, \text{ б-в}).$$

В. В т.н. натуральных логарифмах основанием является число e, а в десятичных – 10 :

$$\ln b \equiv \log_e b, \quad \lg b \equiv \log_{10} b \quad (1.13, \text{ а-б}).$$

Г. Из этих определений вытекает:

$$\ln e^n = n, \quad \lg 10^n = n \quad (1.14, \text{ а-б}).$$

б) Операции с логарифмами.

А. Логарифм k-той степени числа b равен произведению k на логарифм b:

$$\log_a b^k = k \cdot \log_a b \quad (1.15, \text{ а}).$$

Если $k = -1$, получаем выражение:

$$\log_a \frac{1}{b} = -\log_a b \quad (1.15.6).$$

Б. Логарифм произведения двух чисел равен сумме логарифмов этих чисел, а логарифм частного - разности логарифмов:

$$\log_a (x \cdot y) = \log_a x + \log_a y, \quad \log_a (x/y) = \log_a x - \log_a y \quad (1.16. a-6).$$

В. Переход от логарифма с основанием a к логарифму с основанием c совершается по формуле:

$$\log_a b = \frac{\log_c b}{\log_c a}; \quad \text{если } c = b, \text{ то } \log_a b = \frac{1}{\log_b a} \quad (1.17. a-6).$$

Отсюда естественны формулы перехода к натуральным и десятичным логарифмам:

$$\log_a b = \frac{\ln b}{\ln a} = \frac{\lg b}{\lg a} \quad (1.18. a-6).$$

в) Натуральные и десятичные логарифмы.

А. Полезно знать следующие значения:
натуральный логарифм числа 10 и десятичный логарифм числа e -

$$\ln 10 \approx 2,3; \quad \lg e = 1/(\ln 10) \approx 0,435 \quad (1.19. a-6).$$

натуральный и десятичный логарифмы числа 2 -

$$\ln 2 \approx 0,693; \quad \lg 2 = (\ln 2)/(\ln 10) \approx 0,301 \quad (1.20. a-6).$$

Б. Переход от натуральных логарифмов к десятичным производится по формуле:

$$\ln x = (\lg x)/(\lg e) = (\ln 10) \cdot (\lg x) \approx 2,3 \cdot \lg x \quad (1.21. a).$$

а от десятичных к натуральным - по формуле:

$$\lg x = (\ln x)/(\ln 10) = (\lg e) \cdot (\ln x) \approx 0,435 \cdot \ln x \quad (1.21. б).$$

1.2.3. Факториалы

а) Определение. А. Факториал числа n – это произведение всех натуральных чисел от 1 до n :

$$n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (n-1) \cdot n \quad (1.22, a).$$

Б. Факториал нуля принимается равным единице:

$$0! = 1 \quad (1.22, б).$$

б) Формула Стирлинга. А. Приближенное вычисление факториалов больших чисел производят по формулам:

$$n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot \sqrt{2\pi \cdot n} \approx 2,506 \cdot \sqrt{n} \cdot 10^{n \cdot (\lg n - 0,435)} \quad (1.23, a-б).$$

Б. Менее точен логарифмический вариант этих формул:

$$\ln(n!) \approx \ln n^n - \ln e^n + \ln \sqrt{2\pi \cdot n} \approx n \cdot (\ln n) - n \quad (1.24, a-б).$$

Действительно, при переходе к (1.24, б), как видно, пренебрегают одним из членов.

1.3. Алгебраические уравнения

1.3.1. Системы линейных уравнений

а) Система двух уравнений.

А. Система двух линейных алгебраических уравнений имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} a_1 \cdot x + b_1 \cdot y &= c_1 \\ a_2 \cdot x + b_2 \cdot y &= c_2 \end{aligned} \right\} \quad (1.25, a-б).$$

Б. Т.н. главный определитель этой системы рассчитывается через коэффициенты при неизвестных величинах:

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix} = a_1 \cdot b_2 - a_2 \cdot b_1 \quad (1.26, a).$$

В. При составлении вспомогательных определителей (Δ_x и Δ_y) надо заменить на свободные члены (c_1 и c_2) либо коэффициенты при x (в Δ_x), либо при y (в Δ_y):

$$\Delta_x = \begin{vmatrix} c_1 & b_1 \\ c_2 & b_2 \end{vmatrix} = c_1 \cdot b_2 - c_2 \cdot b_1 ; \quad \Delta_y = \begin{vmatrix} a_1 & c_1 \\ a_2 & c_2 \end{vmatrix} = a_1 \cdot c_2 - a_2 \cdot c_1$$

(1.26, б-в).

Г. Согласно правилу Крамера, решения системы находятся по формулам:

$x = \Delta_x / \Delta \quad y = \Delta_y / \Delta$

(1.27, а-б).

б) А. Система трёх уравнений имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} a_1 \cdot x + b_1 \cdot y + c_1 \cdot z &= d_1 \\ a_2 \cdot x + b_2 \cdot y + c_2 \cdot z &= d_2 \\ a_3 \cdot x + b_3 \cdot y + c_3 \cdot z &= d_3 \end{aligned} \right\} \quad (1.28, а-в).$$

Б. Её главный определитель по-прежнему выражается через коэффициенты при неизвестных:

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = a_1 \cdot (b_2 \cdot c_3 - c_2 \cdot b_3) + a_2 \cdot (b_3 \cdot c_1 - b_1 \cdot c_3) +$$

$$+ a_3 \cdot (b_1 \cdot c_2 - b_2 \cdot c_1) \quad (1.29, а-б).$$

Видно, что (1.29, б) - сумма трёх произведений -

a_1 (a_2 или a_3) на определитель, остающийся путём вычёркивания той строки и того столбца исходного определителя (1.29, а), которые содержат a_1 (a_2 или a_3).

но второе из этих произведений берётся с обратным знаком.

В. Вспомогательные определители вновь получаются путём замены столбца коэффициентов при соответствующем неизвестном на столбец из свободных членов и рассчитываются по тому же принципу,

например:

$$\Delta_x \equiv \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = a_1 \cdot (b_2 \cdot c_3 - c_2 \cdot b_3) + a_2 \cdot (b_3 \cdot c_1 - b_1 \cdot c_3) + a_3 \cdot (b_1 \cdot c_2 - b_2 \cdot c_1) \quad (1.30, \text{а-б}).$$

Г. Решения системы опять-таки находятся по правилу Крамера:

$$x = \Delta_x / \Delta, \quad y = \Delta_y / \Delta, \quad z = \Delta_z / \Delta \quad (1.31, \text{а-б}).$$

в) А. Системы n линейных уравнений решаются тем же методом.

Б. Основная проблема, следовательно, состоит в расчёте главного и вспомогательных определителей.

г) Система однородных уравнений.

А. Система, где все свободные члены равны нулю, называется однородной.

Для случая 3-х уравнений она имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} a_1 \cdot x + b_1 \cdot y + c_1 \cdot z &= 0 \\ a_2 \cdot x + b_2 \cdot y + c_2 \cdot z &= 0 \\ a_3 \cdot x + b_3 \cdot y + c_3 \cdot z &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.32, \text{а-в}).$$

Б. Очевидно, все вспомогательные определители данной системы равны нулю:

$$\Delta_x = \Delta_y = \Delta_z = 0 \quad (1.33, \text{а-в}).$$

Это видно, например, из (1.30, б), если положить $a_1 = a_2 = a_3 = 0$.

В. Поэтому из формул Крамера (1.31, а-в) следует, что решение однородной системы нетривиально (отлично от нуля) только тогда, когда и главный определитель системы равен нулю ($\Delta = 0$).

Причем, в этом случае система имеет бесконечное множество ненулевых решений.

1.3.2. Квадратные и кубические уравнения

а) А. Системы из двух или трёх нелинейных уравнений приходится решать другим способом - последовательно выражать одно неизвестное через другое с помощью одного уравнения и подставлять это выражение в другое уравнение.

Б. Это обычно приводит к квадратному или кубическому уравнению относительно одной неизвестной.

б) Квадратные уравнения.

А. Неприведённое квадратное уравнение и его решение таковы:

$$a \cdot x^2 + b \cdot x + c = 0 ; \quad x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4 \cdot a \cdot c}}{2 \cdot a} \quad (1.34, \text{ а-б}).$$

Б. Если $a = 1$, уравнение называется приведённым:

$$x^2 + p \cdot x + q = 0 ; \quad x_{1,2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q} \quad (1.35, \text{ а-б}).$$

В. Нетрудно убедиться, что корни приведённого уравнения удовлетворяют т.н. теореме Виета:

$$x_1 + x_2 = -p ; \quad x_1 \cdot x_2 = q \quad (1.36, \text{ а-б}).$$

в) Неполное кубическое уравнение.

А. В таком уравнении отсутствует член с неизвестным во второй степени:

$$x^3 + p \cdot x + q = 0 \quad (1.37).$$

Б. Для расчёта корней по методу Кардано надо предварительно рассчитать величину Q :

$$Q = (p/3)^3 + (q/2)^2 \quad (1.38).$$

В. Если $Q > 0$, то уравнение (1.37) имеет лишь один действительный корень (остальные - комплексные числа); этот корень находится по формуле:

$$x = \sqrt[3]{-q/2 + \sqrt{Q}} + \sqrt[3]{-q/2 - \sqrt{Q}} \quad (1.39).$$

Г. Если $Q < 0$, то имеются 3 действительных корня. Тогда требуется ещё рассчитать угол α с помощью соотношения:

$$\cos \alpha = - \frac{Q}{2 \sqrt{-(p/3)^3}} \quad (1.40).$$

Сами же корни таковы:

$$x_1 = 2 \cdot \sqrt{-p/3} \times \cos \alpha/3; \quad x_{2,3} = - 2 \cdot \sqrt{-p/3} \times \cos (\alpha/3 \pm \pi/3) \quad (1.41, а-б).$$

Д. Наконец, если $Q = 0$, то выполняется цепочка соотношений:

$$\cos \alpha = -1; \quad \alpha = \pi; \quad (1.42, а-б),$$

$$\alpha/3 = \pi/3, \quad \alpha/3 + \pi/3 = 2\pi/3; \quad \alpha/3 - \pi/3 = 0 \quad (1.42, в-д).$$

Так как

$$\cos 2\pi/3 = - 0.5 = - \cos \pi/3 \quad (1.43),$$

то два корня, даваемые формулами (1.41, а-б), равны друг другу. - Уравнение имеет лишь два разных действительных корня.

г) А. Полное кубическое уравнение имеет вид:

$$y^3 + a \cdot y^2 + b \cdot y + c = 0 \quad (1.44).$$

Б. Для его решения производят подстановку:

$$y = x - a/3 \quad (1.45),$$

Тогда приходим к неполному кубическому уравнению:

$$x^3 + p \cdot x + q = 0 \quad (1.46, а),$$

где

$$p = - a^2/3 + b, \quad q = 2 \cdot (a/3)^3 - a \cdot b/3 + c \quad (1.46, б-в).$$

В. Последнее уравнение решается описанным выше способом.

1.4. Тригонометрические функции

1.4.1. Общие представления

- а) А. Углы измеряются в градусах и радианах.
 Б. Полный круг включает 360° , или 2π радиан.
 В. Отсюда следуют соотношения связи между теми и другими:

$$1 \text{ рад} = 360^\circ / 2\pi \approx 57,3^\circ \quad (1.47).$$

$$\pi/6 = 30^\circ, \quad \pi/4 = 45^\circ, \quad \pi/3 = 60^\circ, \quad \pi/2 = 90^\circ, \quad \pi = 180^\circ \quad (1.48. \text{ а-д}).$$

Заметим: в (1.48) подразумевается, но не пишется, что в левых частях соотношений углы выражаются в радианах.

б) А. Синус угла φ в прямоугольном треугольнике – отношение противолежащего катета к гипотенузе.

а косинус φ – отношение прилежащего катета к гипотенузе:

$$\sin \varphi = y_r / r, \quad \cos \varphi = x_r / r \quad (1.49. \text{ б-в});$$

тангенс φ – отношение противолежащего катета к прилежащему, или синуса φ к косинусу φ .

котангенс φ – обратная величина:

$$\operatorname{tg} \varphi = y_r / x_r = \sin \varphi / \cos \varphi; \quad \operatorname{ctg} \varphi = x_r / y_r \quad (1.49. \text{ г-д}).$$

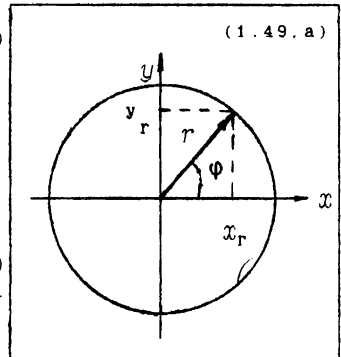
Б. В т.н. тригонометрическом круге с радиусом $r=1$ (1.49, а) синус численно равен ординате (y_r), а косинус – абсциссе (x_r) единичного вектора, проведённого под углом φ к оси x .

в) Арксинус числа x ($\arcsin x$) – это такой угол, синус которого равен x .

Аналогично определяются $\arccos x$, $\operatorname{arctg} x$, $\operatorname{arccotg} x$.

г) Свойства функций.

А. Синус – нечётная функция: изменяет знак при изменении знака аргумента.



а косинус - чётная:

$$\sin(-\varphi) = -\sin \varphi, \quad \cos(-\varphi) = \cos \varphi \quad (1.50. \text{ а-б}).$$

Б. Тригонометрические функции являются периодическими: значения синуса и косинуса повторяются при увеличении аргумента на 2π :

$$\sin x = \sin(x + 2\pi \cdot n), \quad \cos x = \cos(x + 2\pi \cdot n) \quad (1.51. \text{ а-б}).$$

В. Поэтому гармоническое колебание описывается формулой вида

$$y = A \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad (1.52),$$

где A - амплитуда колебания величины y ,

ω - угловая скорость,

$\omega \cdot t + \varphi$ - фаза колебания в момент t ,

φ - начальная фаза.

Частота (ν) и период (T) колебаний связаны с угловой скоростью:

$$\omega = 2\pi \cdot \nu, \quad T = 1/\nu = \omega/2\pi \quad (1.53, \text{ а-б}).$$

1.4.2. Некоторые соотношения

а) Формулы приведения.

С помощью этих формул (и свойства периодичности) функции больших углов (больше 90°) сводятся к соответствующим функциям малых углов (меньше 90°):

$$\left. \begin{aligned} \sin(90^\circ \pm \varphi) &= \cos \varphi, & \sin(180^\circ \pm \varphi) &= \mp \sin \varphi, \\ \cos(90^\circ \pm \varphi) &= \mp \sin \varphi, & \cos(180^\circ \pm \varphi) &= -\cos \varphi, \\ \operatorname{tg}(90^\circ \pm \varphi) &= \mp \operatorname{ctg} \varphi, & \operatorname{tg}(180^\circ \pm \varphi) &= \pm \operatorname{tg} \varphi \end{aligned} \right\} \quad (1.54. \text{ а-б}).$$

б) Связь между тригонометрическими функциями.

А. Следствие теоремы Пифагора:

$$\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi = 1 \quad (1.55).$$

Б. Связь между функциями целого и половинного углов:

$$1 - \cos \varphi = 2 \sin^2 \varphi/2, \quad 1 + \cos \varphi = 2 \cos^2 \varphi/2 \quad (1.56. \text{ а-б}).$$

В. Функции суммы (разности) двух углов:

$$\left. \begin{aligned} \sin (\alpha \pm \beta) &= \sin \alpha \times \cos \beta \pm \sin \beta \times \cos \alpha \\ \cos (\alpha \pm \beta) &= \cos \alpha \times \cos \beta \mp \sin \alpha \times \sin \beta \end{aligned} \right\} \quad \begin{array}{l} (1.57. \\ a-b). \end{array}$$

Г. Выражения для произведения функций, напр.:

$$\cos \alpha \times \cos \beta = 0,5 \cdot [\cos (\alpha + \beta) + \cos (\alpha - \beta)] \quad (1.58).$$

Следуют из соотношений (1.57).

В) Сложение функций одного аргумента, взятых с произвольными множителями (а и b):

$$a \cdot \sin x + b \cdot \cos x = \sqrt{a^2 + b^2} \times \sin (x + \varphi) \quad (1.59),$$

где

$$\sin \varphi = b / \sqrt{a^2 + b^2}, \quad \cos \varphi = a / \sqrt{a^2 + b^2} \quad (1.60, a-b).$$

Эти формулы используются, в частности, при сложении колебаний.

г) Конкретные значения синуса и косинуса ряда углов:

Табл. 1.1

φ	0	$\pi/6$	$\pi/4$	$\pi/3$	$\pi/2$
$\sin \varphi$	0	$1/2$	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{3}/2$	1
$\cos \varphi$	1	$\sqrt{3}/2$	$\sqrt{2}/2$	$1/2$	0

1.5. Комплексные числа

1.5.1. Определения

а) А. Мнимая единица (i) - корень из -1 :

$$\sqrt{-1} \equiv \pm i, \text{ т.е. } i^2 = -1 \text{ и } (-i)^2 = -1 \quad \begin{array}{l} (1.61. \\ a-b). \end{array}$$

Б. Следовательно, корни из отрицательных чисел выражаются

следующим образом:

$$\text{если } a > 0, \text{ то } \sqrt{-a} = \pm i \cdot \sqrt{a} \quad (1.62).$$

б) А. По определению, комплексное число z - выражение вида

$$z = x + i \cdot y \quad (1.63, a),$$

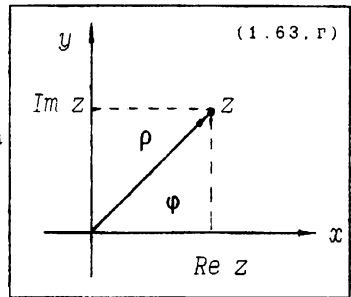
где x - т.н. действительная часть, а y - мнимая часть числа z :

$$x = \operatorname{Re} z, \quad y = \operatorname{Im} z \quad (1.63, б-в),$$

Б. Число z изображают на плоскости x, y точкой с координатами x и y (1.63, г).

в) А. Из последнего обстоятельства следует тригонометрическое представление комплексного числа:

$$z = \rho \cdot (\cos \varphi + i \cdot \sin \varphi) \quad (1.64, a),$$



где

$$\rho = |z|, \quad \varphi = \operatorname{Arg} z \quad (1.64, б-в),$$

При этом ρ называется модулем, а φ - аргументом числа z .

Иными словами, ρ - это длина вектора OZ , а φ - угол его наклона к оси x .

Действительно,

$$\rho \cdot \cos \varphi = x, \quad \rho \cdot \sin \varphi = y \quad (1.65, a-б),$$

так что формула (1.64, а) эквивалентна формуле (1.63, а).

Б. Используя (1.65), нетрудно установить, как выражаются модуль и аргумент числа z через его действительную и мнимую части:

$$\rho = \sqrt{(\operatorname{Re} z)^2 + (\operatorname{Im} z)^2} \quad (1.65, a),$$

$$\varphi = \arccos \frac{\operatorname{Re} z}{\rho} = \arccos \frac{\operatorname{Re} z}{\sqrt{(\operatorname{Re} z)^2 + (\operatorname{Im} z)^2}} \quad (1.65, б-в).$$

г) А. Формула Эйлера определяет степень числа e с мнимым показателем:

$$e^{i \cdot \varphi} = \cos \varphi + i \cdot \sin \varphi \quad (1.66, a).$$

Б. Отсюда следует экспоненциальная форма представления комплексного числа:

$$z = \rho \cdot e^{i \cdot \varphi} \quad (1.66, б).$$

В. Из (1.66, а-б) легко убедиться, что

$$\text{если } z = 1, \text{ то } \rho = 1, \varphi = \arccos 0 = \arcsin 1 = \pi/2 \quad (1.67, \text{ а-в}),$$

$$\text{откуда} \quad i = e^{i \cdot \pi/2}, \quad -i = e^{-i \cdot \pi/2} \quad (1.68, \text{ а-б}).$$

1.5.2. Операции

с комплексными числами

а) А. Произведение комплексных чисел выражается формулами:

$$\begin{aligned} z_1 \cdot z_2 &= (x_1 + i \cdot y_1) \cdot (x_2 + i \cdot y_2) = \\ &= (x_1 \cdot x_2 - y_1 \cdot y_2) + (x_1 \cdot y_2 + y_1 \cdot x_2) \cdot i = \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot e^{i \cdot (\varphi_1 + \varphi_2)} \end{aligned} \quad (1.69, \text{ а-в}).$$

Они непосредственно следуют из вышеприведённых определений.

Как видно, наиболее удобна в этом отношении экспоненциальная форма записи.

Б. С помощью этой формы нетрудно производить и деление комплексных чисел:

$$z_1 / z_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot e^{i \cdot (\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (1.70).$$

б) А. Комплексно-сопряжёнными называются числа z и \bar{z} , различающиеся лишь знаком мнимой части:

$$z = x + i \cdot y = \rho \cdot (\cos \varphi + i \cdot \sin \varphi) = \rho \cdot e^{i \cdot \varphi} \quad (1.71, \text{ а}).$$

$$\bar{z} = x - i \cdot y = \rho \cdot (\cos \varphi - i \cdot \sin \varphi) = \rho \cdot e^{-i \cdot \varphi} \quad (1.71, \text{ б}).$$

Б. Произведение и сумма таких чисел - действительные величины:

$$z \cdot \bar{z} = x^2 + y^2 = \rho^2, \quad z + \bar{z} = 2 \cdot \rho \cdot \cos \varphi \quad (1.72, \text{а-б}).$$

В. Простейший пример комплексно-сопряжённых чисел - i и $-i$. Легко убедиться, что

$$i \cdot (-i) = 1, \quad i + (-i) = 0 = 2 \cos \pi/2 \quad (1.73, \text{а-б}).$$

Глава 2. Элементы дифференциального и интегрального исчисления

2.1. Производные

2.1.1. Определение

а) А. Пусть y - функция x : $y = f(x)$.

Тогда производная данной функции - это предел отношения приращения функции (Δy) к приращению аргумента (Δx) при стремлении последнего (Δx) к нулю:

$$y'_x \equiv dy/dx \equiv f'(x) \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad (2.1).$$

Б. По существу, это мгновенная "скорость" изменения y при взятом значении x .

В. Указанная "скорость", в общем случае, при разных x различна. Так что производная - это тоже функция x .

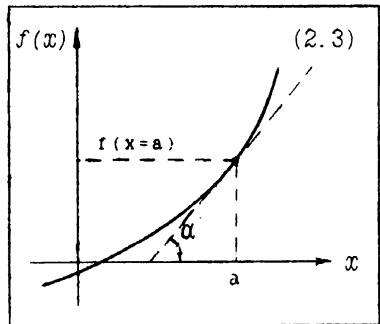
Г. Очевидно, если некая величина a не зависит от x , то ее производная по x равна нулю:

$$\text{если } a - \text{const, то } da/dt = 0 \quad (2.2).$$

б) Геометрическая интерпретация.

А. Если бы y при всех значениях x изменялся бы с той же "скоростью", как в точке $x=a$,

то реальный график функции $f(x)$ заменился бы на касательную к этому графику в точке $x=a$ (2.3).



Б. Причём, тангенс угла наклона этой касательной, очевидно, равнялся бы "скорости" изменения y в точке a , т.е. производной функции $f(x)$ в данной точке:

$$f'_x(x=a) = \operatorname{tg} \alpha \quad (2.4).$$

в) Дифференциал функции - это бесконечно малое приращение функции. Очевидно, оно равно произведению производной функции на дифференциал аргумента:

$$dy = y'_x \cdot dx = \frac{dy}{dx} \cdot dx \quad (2.5).$$

2.1.2. Производные суммы, произведения и частного двух функций

Исходя из определения, можно доказать следующее.

а) А. Производная суммы двух функций равна сумме производных этих функций:

$$d(y+z)/dx = dy/dx + dz/dx \quad (2.5, a).$$

Б. Постоянное слагаемое при дифференцировании "пропадает":

$$d(y+a)/dx = dy/dx \quad (2.5, b).$$

б) А. Производная произведения двух функций равна

$$\frac{d(y \cdot z)}{dx} = \frac{dy}{dx} \cdot z + y \cdot \frac{dz}{dx} \quad (2.6, a).$$

Б. Постоянный множитель выносится за знак производной:

$$d(a \cdot y)/dx = a \cdot dy/dx \quad (2.6, b).$$

в) А. Производная частного двух функций такова:

$$\left(\frac{y}{z}\right)'_x = \frac{y'_x \cdot z - y \cdot z'_x}{z^2} \quad (2.7, a).$$

Б. Если функцией является только знаменатель дроби, то приходим к выражению:

$$\left(\frac{a}{z}\right)'_x = - \frac{a}{z^2} \cdot z'_x \quad (2.7, b).$$

г) А. Если $y = f(x)$, то можно, напротив, выразить x через y : $x = \varphi(y)$.

Б. Производная такой функции обратна производной исходной

функции:

$$x'_y = dx/dt = 1/y'_x \quad (2.8).$$

2.1.3. Производные элементарных функций

Опуская вывод, перечислим производные важнейших функций.

Табл. 2. I

	Функция	Производная
а) у линейной функции производная - постоянная величина.	$y = a \cdot x + b$	$y'_x = a \quad (2.9. а)$
	$y = x$	$y'_x = 1 \quad (2.9. б)$
б) Производная степен- ной функции - вновь степенная фун- кция. но с показателем, уменьшенным на 1.	$y = x^n$	$y'_x = n \cdot x^{n-1} \quad (2.10. а)$
	$y = x^2$	$y'_x = 2x \quad (2.10. б)$
	$y = 1/x$	$y'_x = -1/x^2 \quad (2.10. в)$
	$y = \sqrt{x}$	$y'_x = 1/\sqrt{x} \quad (2.10. г)$
в) Производная показа- тельной функции - та же функция, умноженная на логарифм основания сте- пени.	$y = a^x$	$y'_x = a^x \cdot \ln a \quad (2.11. а)$
	$y = e^x$	$y'_x = e^x \quad (2.11. б)$
	$y = e^{-k \cdot x}$	$y'_x = -k \cdot e^{-k \cdot x} \quad (2.11. в)$
г) у логарифмической функции производная об- ратно пропорциональна аргументу.	$y = \log_a x$	$y'_x = 1/(x \cdot \ln a) \quad (2.12. а)$
	$y = \ln x$	$y'_x = 1/x \quad (2.12. б)$
д) Производные тригоно- метрических функций - вновь тригонометричес- кие функции.	$y = \sin x$	$y'_x = \cos x \quad (2.13. а)$
	$y = \cos x$	$y'_x = -\sin x \quad (2.13. б)$

2.1.4. Производные сложных функций

а) А. Если y - функция аргумента z , а последний, в свою очередь, зависит от x , то y - сложная функция от x .

Б. Её производная по x - произведение двух производных:

$$\text{если } y = f[z(x)], \text{ то } \boxed{\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dz} \cdot \frac{dz}{dx}} \quad (2.14).$$

В. Пример. Пусть функция такова:

$$y = \frac{1}{a + b \cdot e^{-c \cdot x}} = 1/z, \quad \text{где } z = a + b \cdot e^{-c \cdot x} \quad (2.15, \text{ а-б}).$$

Рассчитываем её производную с помощью приведенных выражений:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dz} \cdot \frac{dz}{dx} = -\frac{1}{z^2} \cdot \frac{dz}{dx} = \frac{c \cdot b \cdot e^{-c \cdot x}}{(a + b \cdot e^{-c \cdot x})^2} \quad (2.16).$$

б) А. Сложнопоказательная функция - это функция вида

$$y = u^v, \quad \text{где } u = f(x), \quad v = \varphi(x) \quad (2.17, \text{ а-в}).$$

Б. Её производная такова:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{du} \cdot \frac{du}{dx} + \frac{dy}{dv} \cdot \frac{dv}{dx} \quad (2.18, \text{ а}).$$

Используя формулы для производной степенной (2.10, а) и показательной (2.11, а) функций, получаем:

$$\boxed{\frac{dy}{dx} = v \cdot u^{v-1} \cdot \frac{du}{dx} + u^v \cdot (\ln u) \cdot \frac{dv}{dx}} \quad (2.18, \text{ б}).$$

В. Пример:

$$\text{пусть } y = x^x; \text{ тогда } \frac{dy}{dx} = x^x \cdot (1 + \ln x) \quad (2.19, \text{ а-б}).$$

в) (*) А. О производной факториальной функции натуральных чисел $y = n!$ можно говорить лишь условно, поскольку и аргумент, и функция не являются здесь непрерывными. (Следовательно, не может

быть бесконечно малых приращений того и другого)

Б. Но при очень больших n можно пренебречь особенностью данной функции и произвести дифференцирование по обычным правилам.

В. Используем приближённую формулу Стирлинга

$$n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot \sqrt{2\pi \cdot n} \quad (1.23. a).$$

и применим Ф-лу (2.6, а) для производной произведения функций $\left(\frac{n}{e}\right)^n$ и $\sqrt{2\pi \cdot n}$, а также Ф-лу (2.18, б) для производной сложнопоказательной функции $\left(\frac{n}{e}\right)^n$, где $n/e \equiv u$, $n \equiv v$:

$$\begin{aligned} \frac{d(n!)}{dn} &\approx \sqrt{2\pi \cdot n} \cdot \left[n \cdot \left(\frac{n}{e}\right)^{n-1} \cdot \frac{1}{e} + \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot \ln \frac{n}{e} \right] + \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot \frac{\pi}{\sqrt{2\pi \cdot n}} = \\ &= \sqrt{2\pi \cdot n} \cdot \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot \left[1 + \ln \frac{n}{e} + \frac{1}{2n} \right] \approx n! \cdot (\ln n + 1/2n) \quad (2.20. \\ &\quad \text{а-в}). \end{aligned}$$

Г. Т.к. формула Стирлинга верна для больших n , то второй член в скобках можно опустить. Это даёт, в конечном счёте, следующее выражение:

$$\boxed{\frac{d(n!)}{dn} \approx n! \cdot \ln n} \quad (2.21).$$

2.1.5. Производные высших порядков и частные производные

а) А. Поскольку производная функции, в общем случае, сама является функцией того же аргумента, то можно найти и её производную, т.е. "скорость" изменения "скорости" изменения исходной функции:

$$y_x'' \equiv f''(x) \equiv \frac{d}{dx} \left(\frac{dy}{dx} \right) \equiv d^2 y / dx^2 \quad (2.22).$$

Это т.н. вторая производная, которая, очевидно, эквивалентна ускорению.

Б. Аналогично можно говорить о третьей производной

$$y_x = d^3 y / dx^3 \quad (2.23)$$

и производных ещё более высоких порядков.

В. Приведём пример вычисления производных степенной функции:

$$y_x = x^3, \quad y'_x = 3x^2, \quad y''_x = 6x, \quad y'''_x = 6, \quad y^{(IV)}_x = \dots = y^{(n)}_x = 0 \quad (2.24. \text{ а-д}).$$

б) А. Если y - функция сразу двух или более аргументов (напр. времени и расстояния), то можно вычислять т.н. частные производные этой функции по отдельным аргументам.

Б. При этом в процессе вычисления частной производной по одному аргументу второй аргумент считается постоянной величиной:

если $y = f(x, t)$, то

$$\partial y / \partial x = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} \text{ при } t = \text{const}; \quad \partial y / \partial t = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta t} \text{ при } x = \text{const} \quad (2.25. \text{ а-б}).$$

В. Полный дифференциал такой функции - это бесконечно малое её изменение, обусловленное изменением сразу обоих аргументов. Он вычисляется по формуле:

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial y}{\partial t} \cdot dt \quad (2.26).$$

Аналогичную формулу (только для полной производной) мы использовали при дифференцировании сложнопоказательной функции (2.18, а).

2.1.6. Градиент скалярной функции нескольких переменных

а) А. Пусть y - скалярная функция двух переменных: $y = f(x, t)$.

Б. Это можно представить так, что на плоскости x, t каждой точке поставлено в соответствие некоторое числовое значение y

(например, температура в точке).

б) А. Найдём для некоей точки этой плоскости частные производные и, учитывая их знак, построим по ним вектор (2.27).

Б. Очевидно, данный вектор указывает на направление максимального роста величины y на плоскости x, t .

В. Эта векторная величина называется градиентом скалярной величины y .

в) Таким образом, для скалярной функции двух переменных $y = f(x, t)$ градиент - это вектор

$$\text{grad } y = \{\partial y / \partial x, \partial y / \partial t\} \quad (2.28, a),$$

а для функции трёх переменных $u = f(x, y, z)$ градиент - это вектор

$$\text{grad } u = \{\partial u / \partial x, \partial u / \partial y, \partial u / \partial z\} \quad (2.28, б),$$

г) А. Часто в обозначении градиента используют т.н. оператор Гамильтона:

$$\{\partial / \partial x, \partial / \partial y, \partial / \partial z\} \equiv \nabla \quad (2.29, a),$$

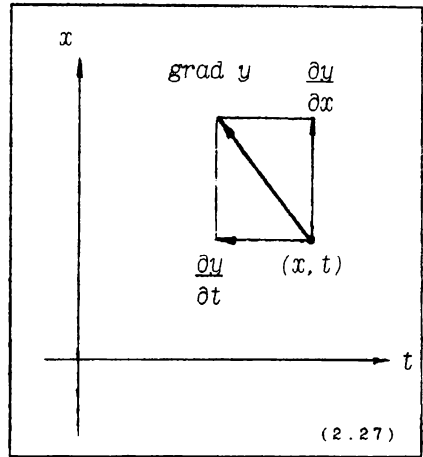
Б. При этом подразумевается, что правая часть выражения (2.28, б) может быть получена путём формального умножения данного оператора на величину u :

$$\text{grad } u = \nabla u \quad (2.29, б),$$

д) Длина (или, как чаще говорят, норма) вектора ∇u находится по обычному правилу векторной алгебры:

$$|\nabla u| = \sqrt{(\partial u / \partial x)^2 + (\partial u / \partial y)^2 + (\partial u / \partial z)^2} \quad (2.30),$$

Это, по существу, обобщение теоремы Пифагора на трёхмерное пространство.



2.2. Интегралы

2.2.1. Неопределённые интегралы

а) А. Функция $F(x)$ называется первообразной по отношению к функции $f(x)$, если последняя является для неё производной.

Б. Очевидно, если $F(x)$ – первообразная для $f(x)$, то первообразной для $f(x)$ будет и функция $F(x)+C$, где C – произвольная константа.

б) Неопределённым интегралом функции $f(x)$ называется совокупность её первообразных:

$$\boxed{\int f(x) \cdot dx \equiv F(x) + C}, \quad \text{где } \frac{d f(x)}{dx} = f(x) \quad (2.31).$$

в) Из определения вытекает, что (с точностью до константы) мы получим саму функцию $f(x)$, если будем

А. брать интеграл от производной этой функции или её дифференциала:

$$\int \frac{dy}{dx} \cdot dx = y + c, \quad \int dy = y + C \quad (2.32, \text{ а-б}).$$

Б. вычислять производную от интеграла этой функции:

$$\frac{d}{dx} \int y \cdot dx = \int \frac{dy}{dx} \cdot dx = y + c \quad (2.33).$$

г) Свойства интеграла.

А. Постоянный множитель можно выносить за знак интеграла:

$$\int a \cdot y \cdot dx = a \cdot \int y \cdot dx \quad (2.34).$$

Поэтому интегрирование постоянной величины приводит, с учётом (2.32, б), к линейной функции:

$$\int a \cdot dx = a \cdot \int dx = ax + C \quad (2.35).$$

Б. Интеграл суммы равен сумме интегралов:

$$\int (y + z) \cdot dx = \int y \cdot dx + \int z \cdot dx \quad (2.36).$$

д) Интегралы элементарных функций.

Табл. 2. II

<p>А. степенная функция при $n \neq -1$</p>	$\int x^n \cdot dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + c \quad (2.37)$
<p>Некоторые частные случаи</p>	$\int a \cdot x \cdot dx = \frac{a \cdot x^2}{2} + c \quad (2.38. a),$ $\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + c \quad (2.38. б)$
<p>Б. степенная функция при $n = -1$</p>	$\int \frac{dx}{x} = \ln x + C \quad (2.39)$
<p>В. Показательная функция</p>	$\int a^x \cdot dx = \frac{a^x}{\ln a} + c \quad (2.40)$
<p>В т.ч. экспоненциальные функции</p>	$\int e^x \cdot dx = e^x + C \quad (2.41. a),$ $\int e^{-kx} \cdot dx = \frac{1}{k} \cdot e^{-kx} + C \quad (2.41. б)$
<p>Г. Логарифмическая ф-я</p>	$\int \ln x \cdot dx = x \cdot (\ln x - 1) + C \quad (2.42)$
<p>Д. Тригонометрические функции</p>	$\int \sin x \cdot dx = -\cos x + C \quad (2.43. a),$
	$\int \cos x \cdot dx = \sin x + C \quad (2.43. б)$

2.2.2. Методы интегрирования

При интегрировании более сложных функций часто используются два следующих метода.

а) Замена переменных. А. Если $f(x)$ можно рассматривать как сложную функцию $f[y(x)]$, то её интегрирование по x можно заменить на интегрирование по y .

Действительно, пусть $y = \varphi(x)$. Тогда

$$dy = y'_x \cdot dx \quad \text{и} \quad dx = dy/y'_x \quad (2.44. а-б),$$

Так что

$$\boxed{\int f(y(x)) \cdot dx = \int f(y) \cdot \frac{dy}{y'_x}} \quad (2.45).$$

Этот приём иногда облегчает расчет.

Б. Пример - интеграл

$$I(x) = \int x \cdot e^{-x^2} \cdot dx \quad (2.46).$$

Замена

$$y = x^2, \text{ из которой } y'_x = 2x, \quad dx = dy / 2x \quad (2.47, \text{ а-в}),$$

приводит к легко берущемуся интегралу вида (2.41, б):

$$\begin{aligned} I(x) &= \int x \cdot e^{-y} \cdot \frac{dy}{2x} = \frac{1}{2} \cdot \int e^{-y} \cdot dy = -\frac{1}{2} \cdot e^{-y} + C = \quad (2.48, \text{ а-в}) \\ &= -\frac{1}{2} \cdot e^{-x^2} + C \quad (2.48, \text{ г}). \end{aligned}$$

б) Интегрирование по частям.

А. Если рассматривать подинтегральное выражение как произведение одной функции и производной другой функции, то можно получить соотношение:

$$\boxed{\int u \cdot v' \cdot dx = u \cdot v - \int u' \cdot v \cdot dx} \quad (2.49).$$

В его справедливости легко убедиться, если продифференцировать обе части равенства и учесть формулу (2.6, а).

Б. Пример - интеграл

$$I(x) = \int x \cdot e^{-x} \cdot dx \quad (2.50).$$

Вводим обозначения

$$u \equiv x, \quad v' \equiv e^{-x} \quad (2.51, \text{ а-б}),$$

откуда

$$u' = 1, \quad v = \int e^{-x} \cdot dx = -e^{-x} \quad (2.52, \text{ а-б}).$$

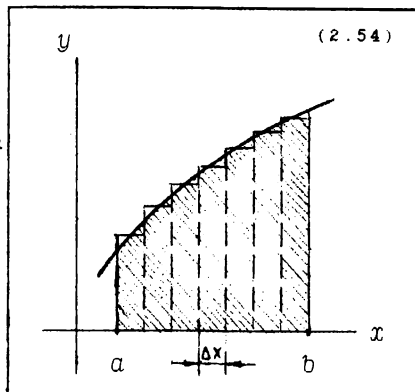
Подставляем эти выражения в формулу (2.49):

$$I(x) = -e^{-x} \cdot x - \int (-e^{-x}) \cdot dx = -e^{-x} \cdot (x + 1) + C \quad (2.53, \text{ а-б}).$$

2.2.3. Определённые интегралы

а) А. Пусть y - функция от x , определённая на отрезке ab .

Б. Если разбить этот отрезок на мелкие интервалы Δx (2.54) и найти сумму величин $y_i \cdot \Delta x$ (где y_i - среднее значение функции на i -том отрезке), то получим площадь ступенчатой фигуры, почти совпадающей с фигурой под графиком самой функции.



б) А. Определённый интеграл функции $f(x)$ на отрезке ab - это предел указанной суммы при стремлении длины отрезков Δx_i к нулю:

$$\int_a^b f(x) \cdot dx = \lim_{\Delta x_i \rightarrow 0} \sum_{i=1}^n f(x_i) \cdot \Delta x_i \quad (2.55).$$

Б. Таким образом, он численно равен площади фигуры, ограниченной графиком функции, осью OX и вертикальными линиями $x=a$ и $x=b$.

В. Следовательно, если неопределённый интеграл - это функция, то определённый интеграл - это число.

Г. В выражении (2.55) a называется нижним, а b - верхним пределом интегрирования.

в) Формула Ньютона-Лейбница. **А.** Согласно этой формуле, определённый интеграл функции $f(x)$ на отрезке ab может быть рассчитан по разности значений первообразной функции в точках b и a :

$$\int_a^b f(x) \cdot dx = F(b) - F(a), \quad \text{где} \quad \frac{dF(x)}{dx} = f(x) \quad (2.56. \quad a-b).$$

Б. Следовательно, необходимо найти вначале неопределённый интеграл функции $f(x)$ и вычислить его значения в предельных точках интегрирования.

В. Пример:

$$\int_0^1 e^x \cdot dx = e^x \Big|_0^1 = e - 1 \approx 1.72 \quad (2.57).$$

г) Некоторые свойства.

А. Перемена пределов интегрирования местами меняет знак интеграла на обратный:

$$\int_a^b f(x) \cdot dx = - \int_b^a f(x) \cdot dx \quad (2.58).$$

Это следует непосредственно из формулы Ньютона-Лейбница (2.56, а).

Б. Отрезок, на котором производится интегрирование, можно разбивать на более мелкие отрезки и проводить интегрирование отдельно на них:

$$\int_a^c f(x) \cdot dx = \int_a^b f(x) \cdot dx + \int_b^c f(x) \cdot dx \quad (2.59).$$

**2.2.4. Численное (приближённое)
интегрирование**

а) А. Если аналитическое интегрирование функции $f(x)$ невозможно, применяют численный метод интегрирования.

Б. Причём, этот метод позволяет получить представление и о неопределённом интеграле (т.е. характере функциональной зависимости $I(x)$),

и об определённом интеграле на отрезке ab .

б) А. Разбивают ab на достаточно мелкие отрезки Δx .

Б. Считают, что на каждом отрезке среднее значение функции $f(x)$ (выступающей сейчас в качестве "скорости" изменения функции $I(x)$) равно среднему арифметическому от её значений на концах отрезка.

В. Тогда приращение интеграла ("пути") на каждом отрезке ("времени") можно оценить, умножая среднее значение функции $f(x)$ ("скорости"), относящееся к этому отрезку, на длину отрезка:

$$\left. \begin{aligned} \Delta I_1 &\approx \frac{f(a) + f(x_1)}{2} \times \Delta x, & \Delta I_2 &\approx \frac{f(x_1) + f(x_2)}{2} \times \Delta x \\ & & \Delta I_n &\approx \frac{f(x_{n-1}) + f(b)}{2} \times \Delta x \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} (2.60. \\ a-b), \end{aligned}$$

Г. Величину $I(a)$ определяют из начальных условий или счи-

тают произвольной константой. Прибавляя к ней значения $\Delta I_1, \Delta I_2$ и т.д., получают примерное значение функции $I(x)$ на отрезках 1, 2, ..., i :

$$I_1 = I(a) + \Delta I_1 + \dots + \Delta I_1 = \quad (2.61. \text{ а})$$

$$\approx I(a) + \Delta x \cdot \left[\frac{f(a) + f(x_1)}{2} + f(x_1) + \dots + f(x_{n-1}) \right] \quad (2.61. \text{ б}).$$

в) Строя по этим точкам график, определяют характер зависимости I от x ,

а складывая все приращения на интервале ab , находят приближительное значение определённого интеграла:

$$I \Big|_a^b = \Delta I_1 + \dots + \Delta I_n \quad (2.62).$$

2.2.5. Несобственные интегралы (I рода)

а) А. Несобственный интеграл I рода - это предел, к которому стремится определённый интеграл, когда один из пределов интегрирования (верхний или нижний) стремится к бесконечности (плюс или минус):

$$\int_a^\infty f(x) \cdot dx \equiv \lim_{b \rightarrow \infty} \int_a^b f(x) \cdot dx, \quad \int_{-\infty}^b f(x) \cdot dx \equiv \lim_{a \rightarrow -\infty} \int_a^b f(x) \cdot dx \quad (2.63. \text{ а-б}).$$

Б. Ясно, что не всегда такой интеграл - конечная величина.

б) Приведём некоторые несобственные интегралы.

А. Т.н. интеграл Пуассона:

$$\int_0^\infty e^{-x^2} \cdot dx = \sqrt{\pi}/2 \approx 0,886 \quad (2.64).$$

Заметим, что функция e^{-x^2} аналитически не интегрируется, и указанный несобственный интеграл вычисляется довольно сложным путём.

Б. Последующие интегралы берутся от той же функции, но умноженной на x в степени от 1 до 4:

$$\int_0^{\infty} x \cdot e^{-x^2} \cdot dx = -\frac{1}{2} e^{-x^2} \Big|_0^{\infty} = 0,5 \quad (2.65)$$

(используется расчёт (2.46-2.48)),

$$\int_0^{\infty} x^2 \cdot e^{-x^2} \cdot dx = \sqrt{\pi}/4 \approx 0,443 \quad (2.66),$$

$$\int_0^{\infty} x^3 \cdot e^{-x^2} \cdot dx = \int_0^{\infty} y \cdot x \cdot e^{-y} \cdot \frac{dy}{2x} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} y \cdot e^{-y} \cdot dy = \quad (2.67. \text{ а-б}).$$

$$= -\frac{1}{2} \cdot e^{-y} \cdot (y + 1) \Big|_0^{\infty} = 0,5 \quad (2.67. \text{ в-г})$$

(в преобразованиях (2.67, б-в) используется расчёт (2.50-2.53)),

$$\int_0^{\infty} x^4 \cdot e^{-x^2} \cdot dx = 3 \cdot \sqrt{\pi}/8 \approx 0,665 \quad (2.68).$$

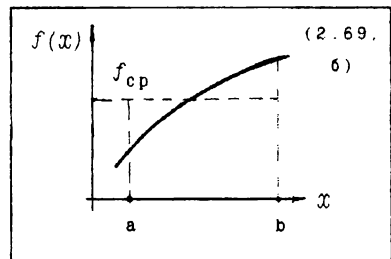
2.3. Некоторые приложения дифференциального и интегрального исчисления

2.3.1. Исследование функций

а) А. Среднее значение функции $f(x)$ ("скорости") на отрезке ab , очевидно, получается посредством деления определённого интеграла ("пути") на длину отрезка ("время"):

$$f(x)_{\text{ср}} = \frac{1}{b-a} \times \int_a^b f(x) \cdot dx$$

(2.69. а).



Б. Геометрически $f(x)_{\text{ср}}$ определяет высоту прямоугольника, имеющего такую же площадь, как и ограниченная графиком функции фигура (2.69, б).

б) Условия роста и убывания функции.

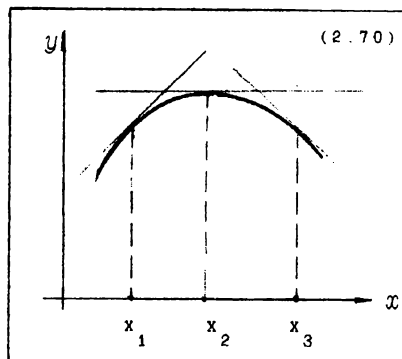
А. Если в точке x (см. x_1 на чертеже (2.70)) производная функции положительна,

то сама функция $f(x)$ в этой точке возрастает.

И наоборот: если функция возрастает, то производная положительна.

Это вытекает непосредственно из определения производной (2.1).

Б. Если же производная в точке x (см. x_3) отрицательна, то функция в этой точке убывает.



в) Условия локального экстремума.

А. Функция $f(x)$ имеет в точке x (см. x_2 на том же чертеже) локальный максимум, если

первая производная в этой точке равна нулю,

а вторая производная — отрицательна:

$$y'_x(x) = 0, \quad y''_x(x) < 0 \quad (2.71, \text{а-б}).$$

Б. Действительно, из первого условия следует, что касательная к графику параллельна оси OX ,

а из второго, что первая производная убывает, т.е. в точке x (где она равна нулю) меняет знак с положительного на отрицательный.

Соответственно меняется и наклон касательной: касательная описывает как бы дугу, обращенную выпуклостью кверху.

В. Аналогично, функция $f(x)$ имеет в точке x локальный минимум,

если первая производная равна в этой точке нулю, а вторая — положительна:

$$y'_x(x) = 0, \quad y''_x(x) > 0 \quad (2.72, \text{а-б}).$$

Г. Объединяя (2.71–2.72), можно сказать, что в точке существует локальный экстремум функции, если при равенстве нулю первой производной вторая производная отлична от нуля:

$$y'_x(x) = 0, \quad y''_x(x) \neq 0 \quad (2.73, \text{а-б}).$$

г) Условия перегиба.

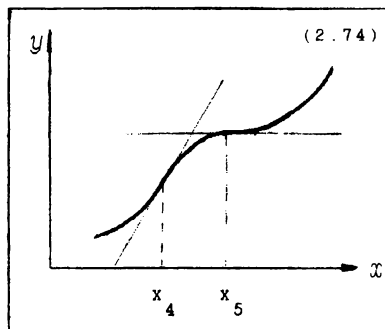
А. В любой точке, где вторая производная отрицательна, график функции обращён выпуклостью кверху.

а там, где она положительна, - выпуклостью книзу.

Б. Точка изменения направления выпуклости есть точка перегиба.

В. Её условие - равенство нулю второй производной:

$$y''_x(x) = 0 \quad (2.75).$$



2.3.2. Правило Лопиталья

а) Иногда отношение двух функций при каком-то значении x_0 обращается в неопределённость вида $0/0$ или ∞/∞ .

б) По правилу Лопиталья, в таком случае отношение функций (точнее, предел их отношения при $x \rightarrow x_0$) равно отношению их производных при $x = x_0$:

если при $x \rightarrow x_0$

$$\frac{f(x)}{\varphi(x)} \rightarrow \frac{0}{0} \text{ или } \frac{\infty}{\infty}, \text{ то } \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x)}{\varphi(x)} = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f'(x)}{\varphi'(x)} \quad (2.76).$$

в) Пример - вычисление предела (1.3, б):

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{(\sin x)'}{x'} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\cos x}{1} = 1 \quad (2.77. \text{ а-в}).$$

2.3.3. Разложение функций в ряды

а) А. Если функция имеет бесконечное число производных, то она может быть представлена в виде бесконечного ряда, называемого рядом Тейлора:

$$f(x) = f(x_0) + \frac{f'(x_0)}{1!} \cdot (x-x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!} \cdot (x-x_0)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} \cdot (x-x_0)^n + \dots \quad (2.78).$$

При этом x_0 - произвольная точка.

Т.е. значение $f(x)$ в любой точке x находится через значение в точке x_0 плюс бесконечное множество "поправочных" слагаемых, где производные всё возрастающего порядка умножаются на разность $x-x_0$ во всё возрастающей степени.

Б. Если $x_0 = 0$ или переменная x заменяется на

$$\zeta = x - x_0,$$

то ряд Тейлора описывается т.н. формулой Маклорена:

$$f(\zeta) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!} \cdot \zeta + \frac{f''(0)}{2!} \cdot \zeta^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(0)}{n!} \cdot \zeta^n + \dots$$

(2.79).

В. Если ζ достаточно мало (отклонение аргумента от точки x_0 невелико), то ограничиваются первыми членами формулы, которая, однако, из точной тогда становится приближённой.

б) Вот по 4-6 членов формулы Маклорена для ряда элементарных функций. -

Табл. 2. III

А. Показательная функция	$10^{n+\zeta} \approx 10^n \cdot (1 + 2,30 \cdot \zeta + 2,65 \cdot \zeta^2 + 2,04 \cdot \zeta^3 + 1,17 \cdot \zeta^4 + 0,54 \cdot \zeta^5)$ <p style="text-align: right;">(2.80)</p>
В т.ч. экспоненциальная функция	$e^{n+\zeta} \approx e^n \cdot \left(1 + \zeta + \frac{\zeta^2}{2} + \frac{\zeta^3}{6} + \frac{\zeta^4}{24} + \frac{\zeta^5}{120} \right)$ <p style="text-align: right;">(2.81)</p>
Б. Логарифмическая функция	$\ln(1+\zeta) \approx \zeta - \frac{\zeta^2}{2} + \frac{\zeta^3}{3} - \frac{\zeta^4}{4} + \frac{\zeta^5}{5}$ <p style="text-align: right;">(2.82)</p>
В. Степенная функция	$(1-\zeta)^n \approx 1 - n \cdot \zeta + \frac{n \cdot (n-1)}{2} \cdot \zeta^2 - \frac{n \cdot (n-1) \cdot (n-2)}{6} \cdot \zeta^3 + \dots$ <p style="text-align: right;">(2.83)</p>
В т.ч. квадратный корень	$\sqrt{1+\zeta} \approx 1 + \frac{1}{2} \cdot \zeta - \frac{1}{8} \cdot \zeta^2 + \frac{3}{48} \cdot \zeta^3 - \frac{5}{108} \cdot \zeta^4 + \frac{7}{256} \cdot \zeta^5$ <p style="text-align: right;">(2.84)</p>

Приведенные формулы справедливы при $\zeta < 1$.

в) А. При достаточно малом ζ можно ограничиться вообще только двумя первыми членами формул.

Б. Например, для квадратного корня даже при $\zeta = 0,5$, т.е. для $\sqrt{1,5}$, первые два члена формулы (2.84) дают значение 1,25, которое весьма близко к истинному - 1,225.

г) А. В то же время, иногда требуется осторожность даже при очень малом ζ .

Б. Так, формула (2.83) корректна, если достаточно мало не только ζ , но и произведение $n \cdot \zeta$.

В. Однако если уж оно не больше 0,1, то можно ограничиться первыми двумя членами ряда:

$$\text{при } n \cdot \zeta < 0,1 \quad (1 - \zeta)^n \approx 1 - n \cdot \zeta \quad (2.85).$$

д) Сумма членов степенного ряда.

Интересное соотношение следует из ряда (2.81).

А. Положим в нём $n=0$ и $\zeta = a < 1$.

Тогда для ряда с бесконечным числом членов можно записать:

$$e^a = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a^m}{m!}.$$

$$e^a - 1 = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{a^m}{m!} \quad (2.86. \text{ а-б}).$$

Б. (*) Но, оказывается, эти формулы справедливы и при $a \geq 1$, что можно проверить на численных примерах.

Таким образом, сумма членов бесконечного степенного ряда $a^m/m!$ при любом a сводится к экспоненте e^a .

Глава 3. Геометрия

3.1. Параметры некоторых фигур

3.1.1. Плоские фигуры

а) Треугольники.

А. В прямоугольном треугольнике

(3.1) стороны связаны друг с другом,

I. во-первых, теоремой Пифагора:

$$c^2 = a^2 + b^2 \quad (3.2)$$

II. и, во-вторых, тригонометрическими соотношениями:

$$a = c \cdot \sin \alpha = c \cdot \cos \beta \quad (3.3).$$

Б. В произвольном треугольнике

(3.4)

I. любая сторона может быть найдена по двум другим сторонам и углу между ними:

$$b^2 = a^2 + c^2 - 2 \cdot a \cdot c \cdot \cos \beta$$

II. площадь рассчитывается

либо по стороне и опущенной на неё высоте,

либо по двум сторонам и углу между ними:

$$S = \frac{1}{2} \cdot c \cdot h = \frac{1}{2} \cdot c \cdot a \cdot \sin \beta \quad (3.6. \quad a-b).$$

б) Трапеции.

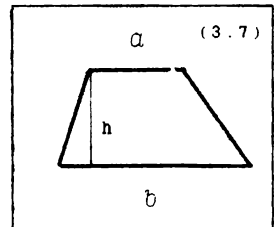
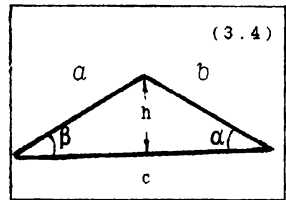
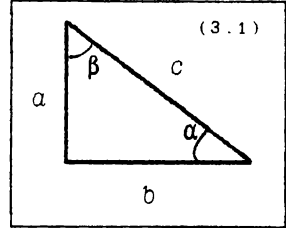
Площадь трапеции (3.7) – полусумма оснований, умноженная на высоту:

$$S = \frac{a + b}{2} \cdot h \quad (3.8).$$

в) Многоугольники.

А. Сумма углов произвольного n-угольника равна

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = 180^\circ \cdot (n - 2) \quad (3.9).$$



Б. Отсюда получаем способ расчёта угла правильного n -угольника (где все углы одинаковы):

$$\alpha = 180^\circ \cdot (n - 2)/n = 180^\circ - 360^\circ/n \quad (3.10).$$

В. Используя его, находим конкретные значения углов для простейших правильных многоугольников. -

Табл. 3. I

n	3	4	5	6
α	60°	90°	108°	120°

Г. При $n \rightarrow \infty$ величина угла правильного n -угольника стремится к 180° .

г) Круг.

А. В круге линейные размеры рассчитываются так:

I. длина дуги -

$$l_{\text{дуги}} = \varphi \cdot R_0 \quad (3.12)$$

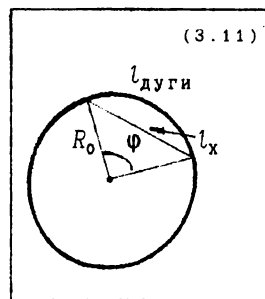
(угол φ измеряется в радианах (1.47)).

II. длина окружности -

$$l_{\text{окр}} = 2\pi \cdot R_0 \quad (3.13).$$

III. длина хорды -

$$l_x = 2 R_0 \cdot \sin \varphi/2 \quad (3.14).$$



Б. Хорошо известная формула площади круга получается путём интегрирования длины окружности по dR в интервале R от 0 до R_0 :

$$S_{\text{кр}} = \int_0^{R_0} l_{\text{окр}} \cdot dR = \int_0^{R_0} 2\pi \cdot R \cdot dR = \pi \cdot R_0^2 = \pi \cdot D_0^2/4 \quad (3.15. \text{ а-г}).$$

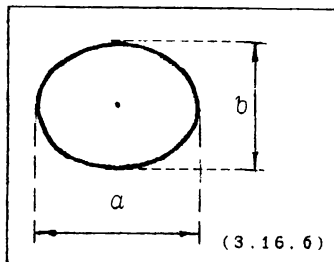
При этом умножение $l_{\text{окр}}$ на dR даёт площадь кольца с радиусами R и $R+dR$, так что суммирование площадей всех этих колец и приводит к искомой площади круга.

д) Эллипс. Площадь эллипса с осями a и b (3.16, б) рассчиты-

вается по формуле:

$$S_{э,л} = \frac{\pi \cdot a \cdot b}{4} \quad (3.16, а).$$

Это выражение аналогично формуле для площади круга (3.15, г), если положить в последней a вместо одного значения D_0 и b вместо другого значения D_0 .



3.1.2. Длина кривой $y(x)$

а) А. Теперь обратимся к произвольной кривой, заданной функцией $y(x)$ (3.17).

Б. Как найти длину этой кривой?

б) А. Для дифференциала длины справедлива теорема Пифагора (3.2):

$$(dl)^2 = (dy)^2 + (dx)^2 \quad (3.18. а).$$

Б. С учётом (2.5), её можно переписать в виде:

$$(dl)^2 = [(y'_x)^2 + 1] \cdot (dx)^2 \quad (3.18. б).$$

В. Извлекая корень и интегрируя на некотором отрезке (x_1, x_2) , приходим к формуле, позволяющей вычислять искомую длину:

$$l = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{(y'_x)^2 + 1} \cdot dx \quad (3.19).$$

в) Например, для простейшей линейной функции

$$y = a \cdot x + b \quad (3.20)$$

формула (3.19) приводит к результату:

$$l = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{a^2 + 1} \cdot dx = \sqrt{a^2 + 1} \cdot (x_2 - x_1) \quad (3.21. а-б).$$

г) Но в более сложных случаях выражение (3.19) далеко не всегда интегрируется в элементарных функциях.

Тогда его можно использовать для численного интегрирования.

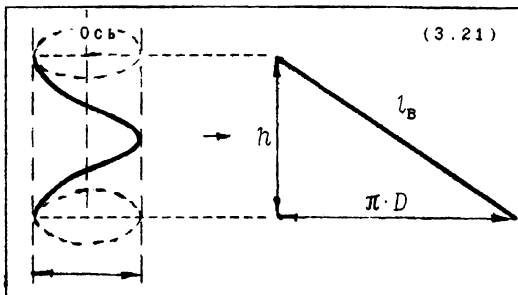
3.1.3. Спираль

а) Основные параметры спирали:

h - шаг спирали, т.е. расстояние между соседними витками;

l_B - длина витка,

D - диаметр спирали.



б) Если развернуть виток спирали так, чтобы проекции его точек на ось спирали оставались неизменными (3.21), то получится прямоугольный треугольник со сторонами

h , $\pi \cdot D$ (длина окружности с диаметром спирали) и l_B .

в) Отсюда, по теореме Пифагора, следует связь между параметрами спирали:

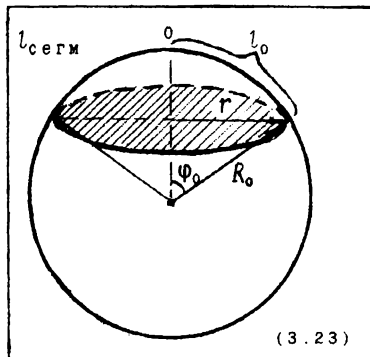
$$l_B^2 = (\pi \cdot D)^2 + h^2 \quad (3.22).$$

3.1.4. Шар и эллипсоид

а) Поверхность шарового сегмента.

А. Как известно, любое сечение шара является кругом, а отсекаемая им часть шара называется шаровым сегментом (3.23).

Б. Чтобы найти площадь выпуклой поверхности сегмента, надо проинтегрировать длину окружности сечения (с радиусом r) по dl :



$$S_{\text{сегм}} = \int_0^{l_0} l_{\text{сегм}} \cdot dl \quad (3.24),$$

где l - длина дуги от верхней точки сегмента O до его основания.

В. И r , и dl с l_0 можно выразить через R_0 (радиус шара) и ϕ_0 (угол между двумя радиусами шара - проведёнными к верхней точ-

ке 0 сегмента и к произвольной точке окружности сечения):

$$l_{\text{сегм}} = 2\pi \cdot r = 2\pi \cdot R_0 \cdot \sin \varphi \quad (3.25),$$

$$dl = d(\varphi \cdot R_0) = R_0 \cdot d\varphi, \quad l_0 = \varphi_0 \cdot R_0 \quad (3.26, \text{а-б}).$$

Г. Подставляя эти выражения в (3.24) и вычисляя интеграл, получаем:

$$S_{\text{сегм}} = 2\pi \cdot R_0^2 \cdot \int_0^{\varphi_0} \sin \varphi \cdot d\varphi = 2\pi \cdot R_0^2 \cdot (1 - \cos \varphi_0) \quad (3.27, \text{а-б}).$$

или, с учётом (1.56, а),

$$S_{\text{сегм}} = 4\pi \cdot R_0^2 \cdot \sin^2 \varphi_0 / 2 \quad (3.27, \text{в}).$$

б) Поверхность шара (сферы).

Если положить в только что полученной формуле $\varphi_0 = \pi$, придём к известному выражению для площади поверхности шара:

$$S_{\text{сф}} = 4\pi \cdot R_0^2 \cdot \sin^2 \pi / 2 = 4\pi \cdot R_0^2 \quad (3.28).$$

в) Объём шара вычисляется путём интегрирования поверхности шара по dR :

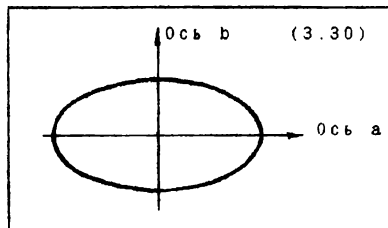
$$W_{\text{шар}} = \int_0^{R_0} S_{\text{сф}} \cdot dR = \int_0^{R_0} 4\pi \cdot R^2 \cdot dR = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_0^3 = \frac{\pi}{6} \cdot D_0^3 \quad (3.29, \text{а-г}).$$

г) Эллипсоид.

А. Если эллипсоид получен путём вращения эллипса (3.30) вокруг малой оси b , то он является сплюснутым:

два его размера равны a и один - b .

Б. Объём вычисляется по формуле



$$W_{\text{эл}} = \frac{\pi}{6} \cdot a^2 \cdot b \quad (3.31, \text{а}).$$

которая аналогична формуле для шара (3.29, г): два из трёх сомножителей D_0 заменены на a , а один - на b .

В. Т.н. вытянутый эллипсоид получается путём вращения эл-

липа вокруг длинной оси a и имеет объем

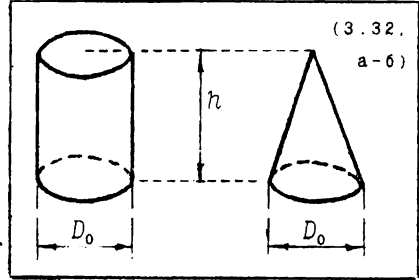
$$W_{э,л} = \frac{\pi \cdot a \cdot b^2}{6} \quad (3.31, б).$$

3.1.5. Цилиндр и конусы

а) Объемы цилиндра и конуса (3.32, а-б) находятся через площадь основания и высоту:

$$W_{\text{цил}} = h \cdot S_{\text{осн}} = \frac{\pi \cdot D_0^2}{4} \cdot h \quad (3.33).$$

$$W_{\text{кон}} = \frac{1}{3} h \cdot S_{\text{осн}} = \frac{\pi \cdot D_0^2}{12} \cdot h \quad (3.34).$$



б) А. Объем усеченного конуса может быть вычислен как разность объемов двух конусов (3.35, а) -

- I. с основанием S_R и высотой H ,
- II. с основанием S_r и высотой $H-h$:

$$W_{\text{ус.к.}} = \frac{\pi}{3} [R^2 \cdot H - r^2 \cdot (H-h)] \quad (3.36).$$

Б. Но H (высоту полного конуса) нетрудно выразить через параметры усеченного конуса (3.35, б):

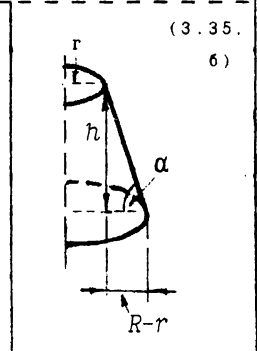
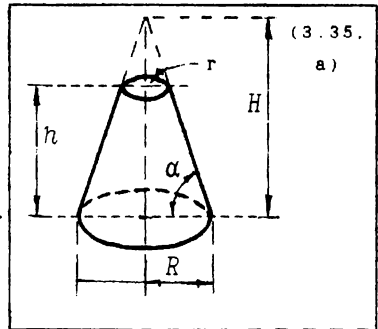
$$H = R \cdot \operatorname{tg} \alpha = \frac{R \cdot h}{R-r} \quad (3.37).$$

В. Подстановка (3.37) в (3.36) и приведение подобных членов дают выражение:

$$W_{\text{ус.к.}} = \frac{\pi \cdot h \cdot R^3}{3} \cdot \frac{R-r}{R-r} \quad (3.38).$$

Г. Оно легко преобразовывается к двум обычно используемым формулам:

$$W_{\text{ус.к.}} = \frac{\pi}{3} \cdot h \cdot (R^2 + R \cdot r + r^2) = \frac{h}{3} \cdot (S_R + \sqrt{S_R \cdot S_r} + S_r) \quad (3.39, а-б).$$



Напомним, что S_R и S_r - это площади большого и малого оснований.

3.2. (*) Укладка фигур

Рассмотрим, какую часть соответствующего пространства (двумерного или трёхмерного) занимают простейшие плоские (круги) и объёмные (шары) фигуры при разных способах их укладки.

3.2.1. Круги

а) Квадратно-гнездовой способ укладки.

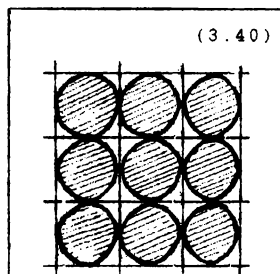
А. Пусть плоскость разбита на квадраты со стороной, равной диаметру кругов ($d_{кр}$), и круги вписаны в эти квадраты (3.40).

Б. В каждом квадрате площадь пустого пространства (S_0) равна

$$\begin{aligned} S_0^A &= S_{кв} - S_{кр} = \\ &= d_{кр}^2 \cdot (1 - \pi/4) \approx 0,215 \cdot d_{кр}^2 \end{aligned} \quad \begin{matrix} (3.41. \\ \text{а-в}). \end{matrix}$$

В. Соответственно, доля занятого кругом пространства -

$$\zeta_{кр}^A = S_{кр}/S_{кв} = \pi/4 \approx 0,785 \quad (3.42).$$



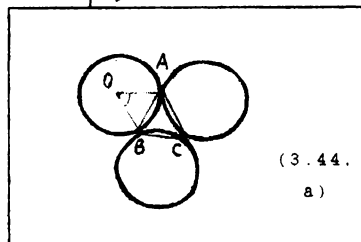
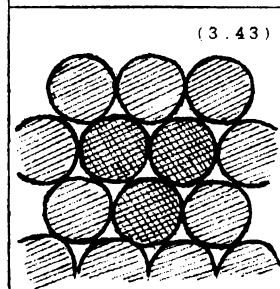
б) Максимально плотная укладка.

А. Максимально плотной является такая укладка кругов, когда каждый из них соприкасается не с четырьмя (как в предыдущем случае), а с шестью соседними кругами (3.43).

Б. Рассмотрим $S_{п1}$ - площадь пустого промежутка, ограниченного тремя дугами соседних кругов (3.44, а-б).

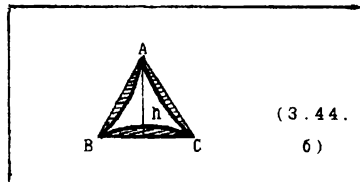
Заметим: каждая из этих дуг равна 60° .

Г. Данную площадь можно выразить следующим образом:



$$S_{\Pi 1} = S_{\Delta ABC} - 3 S_{\text{сегм}} \quad (3.45).$$

II. В правой части первое сла-
гаемое - площадь равностороннего тре-
угольника ABC , равного треугольнику
 OAB со стороной $d_{кр}/2$. Отсюда



$$S_{\Delta ABC} = \frac{d_{кр}}{2} \cdot \frac{h}{2} = \frac{d_{кр}}{2} \cdot \frac{d_{кр}}{4} \cdot \sin 60^\circ \approx 0,10825 \cdot d_{кр}^2 \quad (3.46).$$

III. Во втором слагаемом (3.45) фигурирует площадь сегмента круга (сегмент - фигура, ограниченная хордой и дугой).

Эту площадь можно рассчитать как разность площади сектора OAB (сектор ограничен двумя радиусами и дугой) и площади тре-
угольника OAB :

$$S_{\text{сегм}} = S_{\text{сект}} - S_{\Delta OAB} = S_{кр}/6 - S_{\Delta ABC} \approx 0,02258 \cdot d_{кр}^2 \quad (3.47).$$

IV. Подстановка в (3.45) даёт площадь пустого промежутка между кругами:

$$S_{\Pi 1} \approx 0,0405 \cdot d_{кр}^2 \quad (3.48).$$

В. I. На каждый из трёх кругов, ограничивающих этот промежу-
ток, очевидно, следует отнести по $1/3$ его площади. Но вокруг каж-
дого круга - 6 таких промежутков.

Поэтому площадь пустого пространства, приходящегося на 1 круг,
равна

$$S_0^B = S_{\Pi 1} \cdot \frac{6}{3} \approx 0,081 \cdot d_{кр}^2 \quad (3.49).$$

II. Доля же пространства, занятого кругами (при их макси-
мально плотной укладке) такова:

$$\zeta_{кр}^B = \frac{S_{кр}}{S_{кр} + S_0^B} \approx 0,906 \quad (3.50).$$

III. Как видно, здесь доля пустого пространства существенно
меньше, чем при укладке первым способом. Она равна всего 0,094,
тогда как в предыдущем случае - 0,215.

3.2.2. Шары

а) Кубически-гнездовой способ укладки.

А. Здесь пространство разделено на кубические ячейки, в которые вписаны шары.

Б. Нетрудно найти, что объём пустого пространства в каждой ячейке таков:

$$W_0^A = W_{\text{куб}} - W_{\text{шар}} = d_{\text{ш}}^3 \cdot (1 - \pi/6) \approx 0,4767 \cdot d_{\text{ш}}^3 \quad (3.51, \text{ а-в}).$$

В. Следовательно, занимаемая шарами доля объёма лишь немногим больше 50 % :

$$\zeta_{\text{ш}}^A = \frac{W_{\text{ш}}}{W_{\text{ш}} + W_0^A} = \frac{W_{\text{ш}}}{W_{\text{куб}}} = \pi/6 \approx 0,523 \quad (3.52).$$

б) Максимально плотная укладка.

А. I. При максимально плотной укладке шаров к смещению их соседних рядов в одной плоскости (3.53, а) (аналогичному смещению кругов на схеме (3.43)) добавляется

смещение соседних слоёв шаров (3.53, б) - так, что максимальные выпуклости одного слоя приходятся на впадины соседних слоёв.

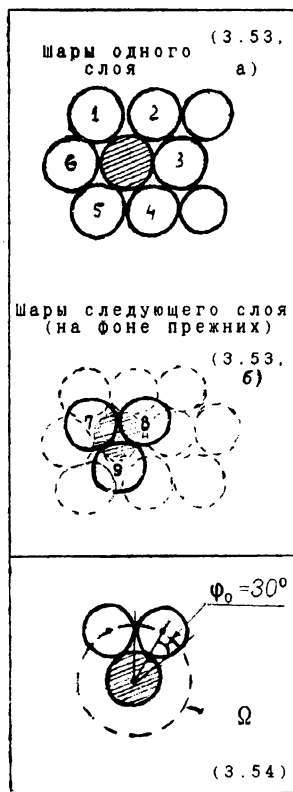
II. Поэтому каждый шар окружён не 6, а 12 шарами, из которых шесть находятся в том же слое, а остальные шесть - в двух соседних слоях (по три в каждом).

III. То же следует из простого факта, что на один соседний шар приходится телесный угол $2\varphi_0 = 60^\circ$ (3.54)

И т.к. полный телесный угол составляет $4\pi = 720^\circ$, то максимальное количество соседних шаров, действительно, равно

$$4\pi/2\varphi_0 = 12.$$

Б. Обратим внимание на сферу Ω , которую можно мысленно провести через центры соседних шаров (3.54).



I. Каждый шар отсекает на данной сфере поверхность шарового сегмента с $\phi_0 = 30^\circ$, равную, согласно (3.27, в),

$$S_1 = S_{c\phi} \cdot \sin^2 15^\circ \approx 0.067 \cdot S_{c\phi} \quad (3.55),$$

где $S_{c\phi}$ - общая поверхность сферы Ω .

II. Поэтому на все шары приходится следующая доля площади сферы:

$$\zeta_1 = 12 \cdot S_1 / S_{c\phi} \approx 0.804 \quad (3.56).$$

III. Это близко к $0.785 = \zeta_{кр}^A$ (3.42), т.е. укладка сечений

соседних шаров на сфере Ω по плотности напоминает квадратно-гнездовую укладку кругов.

В. I. Что же касается доли шаров в объеме пространства, то здесь без доказательства примем следующее приближенное соотношение:

$$W_0^A / W_0^B \approx S_0^A / S_0^B \quad (3.57).$$

Оно означает, что переход от "гнездового" способа укладки к максимально плотному снижает величину пустого пространства для шаров примерно так же, как для кругов.

II. Тогда, используя (3.41, в), (3.49) и (3.51, в), нетрудно найти:

$$W_0^B \approx 0.1796 \cdot d_{ш}^3, \quad \zeta_{ш}^B = \frac{W_{ш}}{W_{ш} + W_0^B} \approx 0.744 \quad (3.58, \text{ а-б}).$$

Т.е. даже при максимально плотной укладке шары занимают лишь 74 % пространства. Таковы и значения, приводимые в литературе.

Г. I Заметим, что подобный же результат получается при перемножении двух долей -

ζ_1 (3.56) - сечений шаров на сферической поверхности Ω
и ζ_2 - сечений шаров на сагиттальной плоскости, проходящей через центры центрального шара и шести окружающих его шаров.

II. При этом величина ζ_2 , с учётом (3.48), равна:

$$\zeta_2 = \frac{S_{кр} - 6 \cdot S_{п1}}{S_{кр}} = \frac{\pi \cdot d_{ш}^2 - 0,243 \cdot d_{ш}^2}{\pi \cdot d_{ш}^2} \approx 0,923 \quad (3.59).$$

III. Перемножение даёт:

$$\zeta_1 \cdot \zeta_2 \approx 0,742 \quad (3.60).$$

Глава 4. Дифференциальные уравнения

4.1. Одиночные дифференциальные уравнения

4.1.1. Простейшие уравнения

а) Определение. А. Дифференциальное уравнение первого порядка, разрешенное относительно производной, это выражение вида:

$$dy/dx = f(x, y) \quad (4.1).$$

Оно связывает друг с другом аргумент x , функцию этого аргумента y и производную y_x' .

Б. Решить такое уравнение – это найти конкретный вид функциональной зависимости y от x .

б) А. Уравнения с известной производной решаются легче всего:

$$\text{если } dy/dx = f(x), \quad \text{то } y = \int f(x) \cdot dx + C \quad (4.2, \text{а-б}).$$

Т.е. здесь достаточно проинтегрировать по x правую часть уравнения.

Б. Примеры:

$$\text{I. } dy/dx = k \cdot x, \quad y = k \cdot \int x \cdot dx = k \cdot x^2/2 + C \quad (4.3, \text{а-б}).$$

$$\text{II. } dy/dx = k/x, \quad y = k \cdot \int \frac{dx}{x} = k \cdot \ln x + C \quad (4.4, \text{а-б}).$$

4.1.2. Уравнения с разделяющимися переменными

а) Если дифференциальное уравнение имеет вид:

$$dy/dx = f(x) \cdot \varphi(y) \quad (4.5),$$

то его переменные разделяются, после чего можно интегрировать обе части уравнения – одну по y , а другую по x :

$$\frac{dy}{\varphi(y)} = f(x) \cdot dx; \quad \int \frac{dy}{\varphi(y)} = \int f(x) \cdot dx \quad (4.6, \text{а-б}).$$

б) Первый пример. А. Это очень часто встречающееся уравнение:

$$- dy/dx = k \cdot y \quad (4.7).$$

Б. Разделяем переменные и интегрируем:

$$\int \frac{dy}{y} = -k \cdot dx; \quad \ln y + C = -k \cdot x \quad (4.8, a-b).$$

В. Константу интегрирования находим из начального условия:

при $x=0 \quad y=y_0$; отсюда $\ln y_0 + C = 0$; $C = -\ln y_0$ (4.9. а-в).

Г. Подставляем константу:

$$\ln y/y_0 = -k \cdot x; \quad y = y_0 \cdot e^{-k \cdot x} \quad (4.10. a-b).$$

Как видно, с ростом x y убывает по экспоненте.

в) А. Второй пример:

$$- dy/dx = k \cdot y^2 \quad (4.11).$$

Б. $-\int \frac{dy}{y^2} = k \cdot dx$; $1/y = k \cdot x + C$; из $x=0$: $C = 1/y_0$ (4.12. а-в).

и окончательно:

$$y = \frac{y_0}{1 + k \cdot y_0 \cdot x} \quad (4.13).$$

В. Здесь y с ростом x тоже убывает, но не так быстро, как в предыдущем случае.

4.1.3. Уравнения, приводящиеся к уравнениям с разделяющимися переменными

а) А. Часто дифференциальные уравнения путем замены переменных могут быть приведены к виду, когда переменные разделяются.

Б. Так, в уравнениях вида

$$dy/dx = f(a \cdot x + b \cdot y) \quad (4.14, a).$$

нужна замена

$$z = a \cdot x + b \cdot y \quad (4.14, б).$$

Тогда получается уравнение

$$dz/dx = a + b \cdot dy/dx = a + b \cdot f(z) \quad (4.15, а),$$

в котором переменные легко разделяются:

$$\frac{dz}{a + b \cdot f(z)} = dx \quad (4.15, б).$$

б) А. Простейший пример такого рода - уравнение

$$\boxed{-dy/dx = a + b \cdot y} = b \cdot (a/b + y) \quad (4.16, а-б),$$

Б. Замена

$$z = a/b + y; \text{ из которой } dz/dx = dy/dx \quad (4.17, а-б),$$

$$\text{приводит к уравнению} \quad -dz/dx = b \cdot z \quad (4.18),$$

тождественному уравнению (4.7).

В. Поэтому можно сразу записать решение (4.10, б):

$$z = z_0 \cdot e^{-b \cdot x} \quad (4.19).$$

Г. Подставляем в него z (4.17, а) и $z_0 = a/b + y_0$; окончательно получаем:

$$\boxed{y = -a/b + (y_0 + a/b) \cdot e^{-b \cdot x}} \quad (4.20).$$

в) А. К несколько иному виду относится уравнение

$$\boxed{dy/dx = a \cdot y^2 + b \cdot y} \quad (4.21),$$

Б. Здесь следует ввести такую переменную:

$$u = 1/y \quad (4.22).$$

Находим её производную:

$$\frac{du}{dx} = \frac{du}{dy} \cdot \frac{dy}{dx} = -\frac{1}{y^2} \cdot \frac{dy}{dx} = -u^2 \cdot \frac{dy}{dx} \quad (4.23, а-в).$$

В. Подставляем в исходное уравнение (4.21) dy/dt , y^2 и y , выраженные через u :

$$-\frac{1}{u^2} \cdot \frac{du}{dx} = \frac{a}{u^2} + \frac{b}{u} \quad , \quad \text{или} \quad -du/dx = a + b \cdot u \quad (4.24, a-b).$$

Пришли к уравнению, которое аналогично предыдущему (4.16, а).

Г. Следовательно, используя (4.20), можно написать решение - вначале для переменной u :

$$u = -a/b + (u_0 + a/b) \cdot e^{-b \cdot x} \quad (4.25, a),$$

а затем - для переменной y :

$$y = 1/u = \frac{1}{-a/b + (1/y_0 + a/b) \cdot e^{-b \cdot x}} \quad (4.25, б).$$

4.1.4. Линейные уравнения первого порядка

а) Линейные дифференциальные уравнения первого порядка имеют вид:

$$-dy/dx = k \cdot y + f(x) \quad (4.26).$$

б) А. В таких случаях исходят из однородного уравнения с уже известным нам решением:

$$-dy/dx = k \cdot y ; \quad y = y_0 \cdot e^{-k \cdot x} \quad (4.27, a-b),$$

Б. Решение же исходного неоднородного уравнения (4.26) ищут в аналогичном виде:

$$y = y_0(x) \cdot e^{-k \cdot x} \quad (4.28),$$

где y_0 считается уже не постоянной величиной, а функцией x .

Вся задача, следовательно, сводится к отысканию этой функции.

в) А. Дифференцируем (4.28):

$$dy/dx = \frac{d y_0(x)}{dx} \times e^{-k \cdot x} - k \cdot y_0(x) \cdot e^{-k \cdot x} \quad (4.29),$$

Б. Подставляем y и dy/dx в исходное уравнение (4.26); после сокращения членов и умножения на $e^{k \cdot t}$ получаем дифференциальное уравнение относительно $y_0(x)$:

$$-\frac{d y_0(x)}{dx} = f(x) \cdot e^{k \cdot x} \quad (4.30, a),$$

откуда

$$y_0(x) = - \int f(x) \cdot e^{k \cdot x} \cdot dx + y_0 \quad (4.30, б),$$

В. Наконец, подстановка в (4.28) даёт окончательный вид решения:

$$y = y_0 \cdot e^{-k \cdot x} - e^{-k \cdot x} \cdot \int f(x) \cdot e^{k \cdot x} \cdot dx \quad (4.31).$$

Заметим: здесь y_0 - не начальное значение y , а некоторая константа, которая находится из начального условия.

4.1.5. Численные методы решения

В сложных случаях возможно численное интегрирование дифференциальных уравнений.

а) Уравнения с известной производной.

А. Если производная в дифференциальном уравнении выражается только через независимый аргумент:

$$dy/dx = f(x) \quad (4.2, a),$$

то решение собственно дифференциального уравнения сводится, как мы знаем, к интегрированию:

$$y = \int f(x) \cdot dx + C \quad (4.2, б),$$

И трудности могут быть обусловлены лишь этой процедурой.

Б. Тогда можно применить численное интегрирование на определенном отрезке, как описано в п. 2.2.4.

б) Уравнения вида $dy/dx = f(y)$ (4.32).

А. Здесь также надо выбрать точку отсчёта, y_0 (исходя из

условий задачи) и интервал (x_0, x_t) , на котором рассматривается уравнение.

Б. Интервал разбивается на достаточно мелкие отрезки Δx .

Принимается, что на каждом из них производная y'_x примерно постоянна.

В. Далее действуют поэтапно. -

I. По значению y_0 определяют начальное значение производной:

$$(dy/dx)_0 = f(y_0) \quad (4.33, a),$$

приращение функции y на первом отрезке и значение её к концу отрезка:

$$\Delta y_1 \approx f(y_0) \cdot \Delta x, \quad y_1 \approx y_0 + \Delta y_1 \quad (4.33, б-в).$$

II. Определённое таким образом значение y_1 используют для нахождения производной на втором отрезке:

$$(dy/dx)_1 = f(y_1) \quad (4.34, a),$$

приращения функции на этом отрезке и её значения к концу отрезка:

$$\Delta y_2 \approx f(y_1) \cdot \Delta x, \quad y_2 \approx y_1 + \Delta y_2 \quad (4.34, б-в).$$

И так далее.

Г. В итоге, можно построить график, описывающий зависимость y от x .

4.2. Системы двух дифференциальных уравнений

4.2.1. Линейные однородные системы: постановка задачи

а) Система

$$\begin{cases} dx/dt = a_1 \cdot x + a_2 \cdot y \\ dy/dt = a_3 \cdot x + a_4 \cdot y \end{cases} \quad (4.35, а-б)$$

содержит два линейных дифференциальных уравнения первого порядка с постоянными коэффициентами.

В этих уравнениях фигурируют функции x и y независимого аргумента t и, соответственно, две их производные.

б) А. Задача состоит в нахождении функций $x(t)$ и $y(t)$.

Б. Она считается полной и называется задачей Коши, если, кроме системы (4.35), заданы ещё начальные условия, т.е. значение каждой функции в начальный момент времени:

$$x(t_0) = x_0, \quad y(t_0) = y_0 \quad (4.36, а-б).$$

(То же, очевидно, относится и к одиночным дифференциальным уравнениям, в решениях которых всегда фигурируют начальные значения функций)

в) Фазовая плоскость.

А. С помощью уравнений (4.35) или системы иных двух дифференциальных уравнений обычно описывают свойства той или другой природной системы - физической, химической, биологической,

причём, такой, которая характеризуется двумя переменными величинами - x и y .

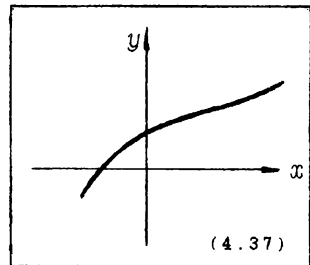
Б. Следовательно, состояние этой природной системы отражается точкой на плоскости с координатами x, y (4.37).

Данную плоскость часто называют фазовой (хотя более правильно ее называть конфигурационной).

В. Изменение же x и y с изменением независимой переменной t описывается той или иной траекторией на фазовой плоскости.

Г. Эти траектории с ростом t могут стремиться к некоторой предельной точке (предельному состоянию системы); могут, напротив, удаляться от неё; могут описывать циклы вокруг неё или вести себя ещё каким-то другим способом.

Д. Таким образом, задача, по существу, сводится к определению фазовой траектории системы на фазовой плоскости.



4.2.2. Стационарное состояние

а) А. Допустим, что фазовая траектория стремится к некоторой предельной точке.

Б. Это означает, что с ростом t x'_t и y'_t стремятся к нулю.

В. Поэтому координаты такой предельной точки определяются алгебраическими уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} a_1 \cdot X + a_2 \cdot Y &= 0 \\ a_3 \cdot X + a_4 \cdot Y &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.38, \text{а-б})$$

- и характеризуют т.н. стационарное состояние рассматриваемой природной системы (т.е. состояние, при котором $x'_t = y'_t = 0$).

б) Далее координаты стационарной (или, как её ещё называют, особой) точки будем обозначать символами X , Y .

тогда как для начальных условий нами уже использованы обозначения x_0 , y_0 .

в) Если главный определитель (см. п. 1.3.1) системы (4.38) не равен нулю:

$$a_1 \cdot a_4 - a_2 \cdot a_3 \neq 0 \quad (4.39),$$

то, очевидно, стационарная точка находится в начале координат:

$$\text{при } \Delta \neq 0 \quad X = 0, \quad Y = 0 \quad (4.40),$$

г) А. Решение исходной системы дифференциальных уравнений всегда начинают с поиска стационарных значений X , Y (которые при более сложных уравнениях могут быть отличны от нуля).

Б. И лишь затем находят функциональные зависимости $x(t)$ и $y(t)$ и исследуют, как описываемые ими фазовые траектории ориентированы относительно особой точки.

д) А. Заметим: стационарные значения не зависят от начальных условий.

Б. При варьировании же начальных условий мы получаем не одну, а много фазовых траекторий, которые, однако, будут определённым образом ориентированы относительно одной особой точки.

4.2.3. Характеристическое уравнение

Вернёмся к системе (4.35).

а) Функции $x(t)$ и $y(t)$ ищут в следующем виде:

$$x = A_x \cdot e^{\lambda \cdot t}, \quad y = A_y \cdot e^{\lambda \cdot t} \quad (4.41, \text{а-б}).$$

б) Подставляем эти выражения в систему (4.35), сокращаем экспоненциальные множители и переносим все члены в правые части.

- Получаем систему алгебраических уравнений относительно A_x и A_y :

$$\left. \begin{aligned} 0 &= (a_1 - \lambda) \cdot A_x + a_2 \cdot A_y \\ 0 &= a_3 \cdot A_x + (a_4 - \lambda) \cdot A_y \end{aligned} \right\} \quad (4.42, \text{а-б}).$$

в) А. Как отмечалось в п.1.3.1, условием того, что однородная система имеет нетривиальное решение, является равенство нулю её главного определителя.

Б. В данном случае это условие выражается уравнением:

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_1 - \lambda & a_2 \\ a_3 & a_4 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (4.43, \text{а}).$$

или

$$\boxed{\lambda^2 - (a_1 + a_4) \cdot \lambda + (a_1 \cdot a_4 - a_2 \cdot a_3) = 0} \quad (4.43, \text{б}).$$

Данное уравнение называется характеристическим, или вековым.

В. Из него можно найти значения λ_1 и λ_2 , при которых решения нетривиальны:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \cdot (a_1 + a_4) \pm \sqrt{D}, \quad \text{где } D = \frac{1}{4} \cdot (a_1 + a_4)^2 - a_1 \cdot a_4 + a_2 \cdot a_3 \quad (4.44, \text{а-б}).$$

Эти значения (λ_1 и λ_2) называются корнями характеристического уравнения.

г) Что же касается A_x и A_y , то, согласно тому же п.1.3.1, система (4.42) и при λ_1 , и при λ_2 имеет бесконечное множество решений.

д) А. В итоге, решение записывается как линейная комбинация экспонент с неопределёнными коэффициентами A_{1j} :

$$\boxed{x = A_{x1} \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} + A_{x2} \cdot e^{\lambda_2 \cdot t}}; \quad \boxed{y = A_{y1} \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} + A_{y2} \cdot e^{\lambda_2 \cdot t}} \quad (4.45, \text{а-б}).$$

Б. Указанные коэффициенты попарно (A_{x1} и A_{y1} ; A_{x2} и A_{y2})

связаны условием (4.42, а-б), записанным, соответственно, либо для λ_1 , либо для λ_2 .

В. Конкретные значения этих коэффициентов определяются с помощью начальных условий (см. пп. 4.2.5 - 4.2.6).

4.2.4. Установление характера функций $x(t)$ и $y(t)$ по λ_1 и λ_2

А. Различают 6 основных способов изменения функций $x(t)$ и $y(t)$, а вместе с тем и способов ориентации фазовых траекторий относительно особой точки.

Б. В каждом случае особая точка имеет специальное название.

В. Характер же функций $x(t)$ и $y(t)$, т.е. тип особой точки, может быть определен по корням характеристического уравнения.

1. λ_1 и λ_2 - действительные числа.

В первых трёх случаях дискриминант D формулы расчёта $\lambda_{1,2}$ (4.44) положителен, т.е. оба корня (λ_1 и λ_2) являются действительными числами.

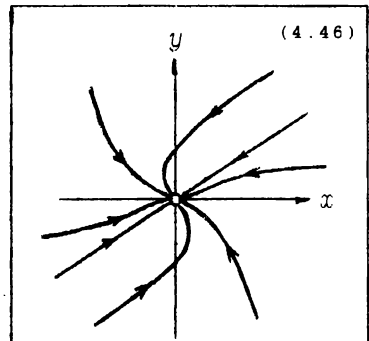
а) Убывающие экспоненты

$$(\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0)$$

А. Если и λ_1 , и λ_2 - отрицательны, то x и y , очевидно, - убывающие со временем экспоненциальные функции.

Б. Ясно, что они стремятся к стационарным значениям, хотя, в принципе, этот процесс бесконечен (например, $x \rightarrow X$ лишь при $t \rightarrow \infty$).

В. Поэтому фазовые траектории сходятся к особой точке, которая называется устойчивым узлом (4.46).



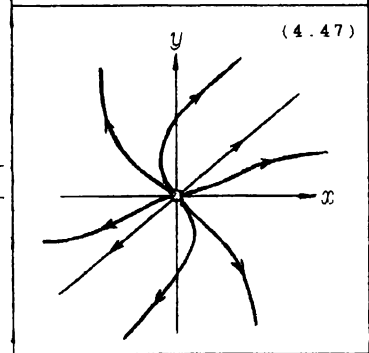
б) Возрастающие экспоненты

$$(\lambda_1 > 0, \lambda_2 > 0)$$

А. Если λ_1 и λ_2 оба положительны, то x и y со временем растут по экспоненте.

Б. Следовательно, фазовые траектории удаляются от особой точки.

В. Последняя обозначается как неустойчивый узел (4.47).

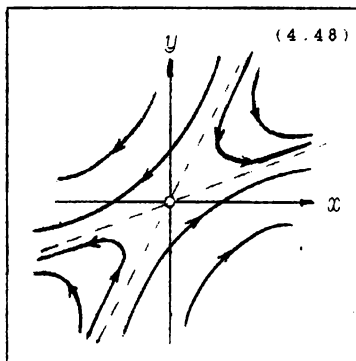


в) Смешанный вариант

$(\lambda_1 < 0, \lambda_2 > 0 \text{ или } \lambda_1 > 0, \lambda_2 < 0)$

А. Если λ_1 и λ_2 различны по знаку, то фазовые траектории заключены между некоторыми предельными осями, проходящими через особую точку.

Б. Это даёт конфигурацию вида седла, как и называется в данном случае особая точка (448).



II. λ_1 и λ_2 - комплексные числа

А. В трёх других случаях дискриминант отрицателен, отчего корни λ_1 и λ_2 являются комплексно-сопряжёнными числами (п.1.5.2) с одинаковой действительной частью $\text{Re } \lambda$:

$$\lambda_{1,2} = \text{Re } \lambda \pm i \cdot \text{Im } \lambda \quad (4.49).$$

Б. Подставим это выражение в (4.45, а):

$$x = e^{\text{Re } \lambda \cdot t} \cdot \left(A_{x1} \cdot e^{i \cdot \text{Im } \lambda \cdot t} + A_{x2} \cdot e^{-i \cdot \text{Im } \lambda \cdot t} \right) \quad (4.50).$$

В. Величина x , рассчитываемая по данной формуле, должна быть действительной.

Но это может быть только тогда, когда коэффициенты A_{x1} и A_{x2} - тоже (как λ_1 и λ_2) комплексно-сопряжённые числа следующего вида:

$$A_{x1} = \frac{1}{2} \cdot A_x \cdot e^{i \cdot \alpha_x}, \quad A_{x2} = \frac{1}{2} \cdot A_x \cdot e^{-i \cdot \alpha_x} \quad (4.51. \text{ а-б}).$$

Г. В итоге, формула (4.50) преобразуется таким образом:

$$x = \frac{1}{2} \cdot A_x \cdot e^{\text{Re } \lambda \cdot t} \cdot \left[e^{i \cdot (\text{Im } \lambda \cdot t + \alpha_x)} + e^{-i \cdot (\text{Im } \lambda \cdot t + \alpha_x)} \right] \quad (4.52. \text{ а}).$$

или, с учётом правила сложения комплексно-сопряженных чисел

(1.72.6),

$$x = A_x \cdot e^{\operatorname{Re} \lambda \cdot t} \cdot \cos (Im \lambda \cdot t + \alpha_x) \quad (4.52, б).$$

Д. Аналогичная формула получается для y :

$$y = A_y \cdot e^{\operatorname{Re} \lambda \cdot t} \cdot \cos (Im \lambda \cdot t + \alpha_y) \quad (4.53).$$

Е. Какие же три варианта возможны здесь ?

а) Затухающие колебания

($\operatorname{Re} \lambda < 0$)

А. Если $\operatorname{Re} \lambda$ - отрицательная, то формула (4.52, б) описывает затухающие колебания (4.54)

с экспоненциально уменьшающейся амплитудой

$$A_x \cdot e^{\operatorname{Re} \lambda \cdot t}.$$

частотой $\nu = (Im \lambda) / 2\pi$

и начальной фазой α_x (определяемой, как и A_x , из начальных условий).

Б. То же относится к формуле для y (4.53), где отличаются лишь постоянный амплитудный множитель A_y и начальная фаза α_y .

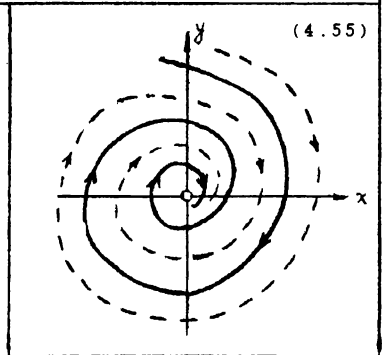
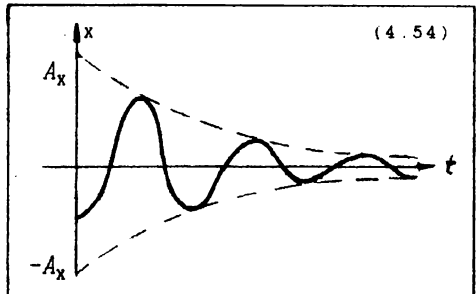
В. На фазовой плоскости каждая фазовая траектория имеет вид спирали, сходящейся к особой точке,

а совокупность таких траекторий - это "вложенные" друг в друга спирали (4.55).

Г. Особая точка называется устойчивым фокусом.

б) Возрастающие колебания ($\operatorname{Re} \lambda > 0$)

А. Если $\operatorname{Re} \lambda$ - положительная, то амплитуда колебаний в формулах (4.52, б) и (4.53) теперь не уменьшается, а, наоборот, рас-



тёт по экспоненте.

Б. На фазовой плоскости - раскручивающиеся спирали (4.56);

особая точка - неустойчивый фокус.

в) Колебания с постоянной амплитудой
($\operatorname{Re} \lambda = 0$)

А. Наконец, $\operatorname{Re} \lambda$ может вообще отсутствовать. Тогда λ_1 и λ_2 - чисто мнимые числа:

$$\lambda_{1,2} = \pm i \cdot \operatorname{Im} \lambda \quad (4.57),$$

Б. В зависимости x и y от t пропадает экспоненциальный множитель при амплитуде:

$$x = A_x \cdot \cos (\operatorname{Im} \lambda \cdot t + \alpha_x)$$

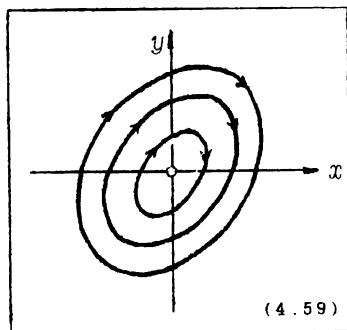
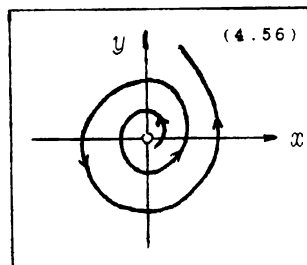
$$y = A_y \cdot \cos (\operatorname{Im} \lambda \cdot t + \alpha_y) \quad (4.58, \text{ а-б}).$$

Это соответствует колебаниям с постоянной амплитудой.

В. Фазовые траектории имеют вид эллипсов или (при равенстве A_x и A_y) - окружностей с центром в особой точке.

Г. Последняя так и называется - центр (4.59).

Д. Следовательно, система не стремится ни достичь особой точки, ни удалиться от неё в бесконечность.



4.2.5. (*) Вычисление коэффициентов: неколебательные случаи

А. Для полного решения задачи Коши надо найти коэффициенты, фигурирующие в полученных выше формулах.

Б. В неколебательных случаях решение выражается формулами (4.45, а-б),

т.е. определению подлежат коэффициенты A_{x1} , A_{x2} , A_{y1} и A_{y2} .

а) Расчёт A_{x1} и A_{x2} .

А. I. Из начальных условий (4.36, а-б) следует:

$$A_{x1} + A_{x2} = x_0, \quad A_{y1} + A_{y2} = y_0 \quad (4.60, \text{а-б}).$$

II. И запишем уравнение (4.42, а) отдельно для λ_1 и для λ_2 :

$$\left. \begin{aligned} (a_1 - \lambda_1) \cdot A_{x1} + a_2 \cdot A_{y1} &= 0 \\ (a_1 - \lambda_2) \cdot A_{x2} + a_2 \cdot A_{y2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.60, \text{в-г}).$$

III. Тем самым мы получили систему 4-х уравнений (4.60, а-г) относительно 4-х неизвестных.

Б. Тогда можно последовательно

I. из (4.60, а) - выразить A_{x2} через A_{x1} .

II. из (4.60, г) - выразить A_{y2} через A_{x2} , а затем, с учётом I, - через A_{x1} .

III. из (4.60, б) - выразить A_{y1} через A_{y1} , а затем, с учётом II, - через A_{x1} .

IV. подставить в (4.60, б) выражение A_{y1} через A_{x1} и решить уравнение относительно A_{x1} .

В. Такая процедура приводит к формулам:

$$\boxed{A_{x1} = \frac{a_2 \cdot y_0 + (a_1 - \lambda_2) \cdot x_0}{\lambda_1 - \lambda_2}}, \quad \boxed{A_{x2} = \frac{(\lambda_1 - a_1) \cdot x_0 - a_2 \cdot y_0}{\lambda_1 - \lambda_2}}$$

(4.61, а-б).

б) Расчёт A_{y1} и A_{y2} .

А. В принципе, из той же системы (4.60) можно найти также A_{y1} и A_{y2} , но для них выражения через a_1 и a_2 слишком громоздки.

Б. Поэтому удобней составить ещё одну систему:

$$\left. \begin{aligned} A_{x1} + A_{x2} &= x_0, & A_{y1} + A_{y2} &= y_0 \\ a_3 \cdot A_{x1} + (a_4 - \lambda_1) \cdot A_{y1} &= 0 \\ a_3 \cdot A_{x2} + (a_4 - \lambda_2) \cdot A_{y2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.62, \text{а-г}).$$

Помимо всё тех же начальных условий (4.62, а-б), она содержит уравнение (4.42, б), записанное для λ_1 и для λ_2 .

В. Из этой системы следуют формулы:

$$A_{y1} = \frac{a_3 \cdot x_0 + (a_4 - \lambda_2) \cdot y_0}{\lambda_1 - \lambda_2} ,$$

$$A_{y2} = \frac{(\lambda_1 - a_4) \cdot y_0 - a_3 \cdot x_0}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

(4.63, а-б).

в) Из полученных формул, в частности, вытекает:

если оба начальных условия (x_0 и y_0) равны нулю, то все коэффициенты при экспонентах, а следовательно, и сами величины x и y , тоже равны нулю.

4.2.6. (*) Вычисление коэффициентов: колебательные случаи

В этих случаях решение выражается формулами (4.52, б), (4.53) или (4.58, а-б).

Т.е. необходимо определить коэффициенты A_x , A_y (начальные амплитуды) и α_x , α_y (начальные фазы).

а) Расчёт A_x .

А. Используя формулы (1.65-1.66), выразим комплексные числа $\lambda_{1,2}$ в экспоненциальной форме:

$$\lambda_{1,2} = \rho_\lambda \cdot e^{\pm i \cdot \varphi_\lambda} \quad (4.64, а),$$

где

$$\rho_\lambda = \sqrt{(Re \lambda)^2 + (Im \lambda)^2} , \quad \varphi_\lambda = \arccos \frac{Re \lambda}{\rho} \quad (4.64, б-в).$$

Б. Теперь запишем уравнение (4.42, а) отдельно для λ_1 и отдельно для λ_2 . При этом учтём, что коэффициенты A_{x1} , A_{x1} , A_{y1} и A_{y2} выражаются формулами вида (4.51, а-б).

Получается следующее:

$$\left. \begin{aligned} a_1 \cdot A_x \cdot e^{i \cdot \alpha_x} - \rho_\lambda \cdot e^{i \cdot \varphi_\lambda} \cdot A_x \cdot e^{i \cdot \alpha_x} + a_2 \cdot A_y \cdot e^{i \cdot \alpha_y} &= 0 \\ a_1 \cdot A_x \cdot e^{-i \cdot \alpha_x} - \rho_\lambda \cdot e^{-i \cdot \varphi_\lambda} \cdot A_x \cdot e^{-i \cdot \alpha_x} + a_2 \cdot A_y \cdot e^{-i \cdot \alpha_y} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.65, а-б).$$

В. Складываем эти уравнения.

Благодаря комплексной сопряженности соответствующих пар членов, приходим к уравнению, содержащему только действительные величины:

$$a_1 \cdot A_x \cdot \cos \alpha_x - \rho_\lambda \cdot A_x \cdot \cos (\alpha_x + \varphi_\lambda) + a_2 \cdot A_y \cdot \cos \alpha_y = 0 \quad (4.66).$$

Г. Теперь учтём начальные условия (4.36, а-б). Как следует из (4.52, б) и (4.53), в данном случае эти условия дают соотношения:

$$x_0 = A_x \cdot \cos \alpha_x, \quad y_0 = A_y \cdot \cos \alpha_y \quad (4.67, \text{а-б}).$$

Д. Кроме того, в соответствии с (1.57, б), представим $\cos (\alpha_x + \varphi_\lambda)$ через функции отдельных углов:

$$A_x \cdot \cos (\alpha_x + \varphi_\lambda) = A_x \cdot \cos \alpha_x \cdot \cos \varphi_\lambda - A_x \cdot \sin \alpha_x \cdot \sin \varphi_\lambda = \quad (4.68. \text{а})$$

$$= x_0 \cdot \cos \varphi_\lambda - A_x \cdot \sin \varphi_\lambda \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \alpha_x} = \quad (4.68. \text{б})$$

$$= x_0 \cdot \cos \varphi_\lambda - \sin \varphi_\lambda \cdot \sqrt{A_x^2 - x_0^2} \quad (4.68. \text{в}).$$

В преобразованиях (4.68, б-в) использованы соотношения (4.67).

Е. Возвращаясь к уравнению (4.66) и используя те же соотношения для двух других его членов, получаем:

$$a_1 \cdot x_0 - \rho_\lambda \cdot x_0 \cdot \cos \varphi_\lambda + \rho_\lambda \cdot \sin \varphi_\lambda \cdot \sqrt{A_x^2 - x_0^2} + a_2 \cdot y_0 = 0 \quad (4.69).$$

Ж. Отсюда уже нетрудно выразить A_x :

$$A_x = \sqrt{x_0^2 + \left(\frac{\rho_\lambda \cdot x_0 \cdot \cos \varphi_\lambda - a_1 \cdot x_0 - a_2 \cdot y_0}{\rho_\lambda \cdot \sin \varphi_\lambda} \right)^2} \quad (4.70, \text{а}).$$

З. Как видно, в правой части полученной формулы стоят только те величины, которые уже известны -

либо из условия задачи (x_0 , y_0 , a_1 , a_2),

либо в результате предшествующих расчётов (ρ_λ и φ_λ).

Напомним, последние два параметра (ρ_λ и φ_λ) рассчитываются по формулам (4.64, б-в), а фигурирующие в последних $\operatorname{Re} \lambda$ и $\operatorname{Im} \lambda$ - составные части чисел $\lambda_{1,2}$ (4.49), рассчитываемых по Φ -лам (4.44).

б) Другие коэффициенты (α_x , A_y , α_y).

А. Зная A_x , из начального условия (4.67, а) легко определить α_x :

$$\alpha_x = \arccos x_0 / A_x \quad (4.70, б).$$

Б. Чтобы найти A_y , надо обратиться к уравнению (4.42, б) и проделать операции, подобные предыдущим.

Это приводит к формулам:

$$A_y = \sqrt{y_0^2 + \left(\frac{\rho \cdot y_0 \cdot \cos \varphi_\lambda - a_3 \cdot x_0 - a_4 \cdot y_0}{\rho_\lambda \cdot \sin \varphi_\lambda} \right)^2} \quad (4.71, а),$$

$$\alpha_y = \arccos y_0 / A_y \quad (4.71, б).$$

Таким образом, рассматриваемая задача Коши - система уравнений (4.35, а-б) вместе с начальными условиями (4.36, а-б) - полностью разрешима.

4.2.7. Линейные неоднородные системы

Обратимся к более сложным системам двух дифференциальных уравнений.

а) Т.н. линейные неоднородные системы, в отличие от уравнений (4.35), содержат свободные члены c_1 и c_2 :

$$\begin{aligned} dx/dt &= a_1 \cdot x + a_2 \cdot y + c_1 \\ dy/dt &= a_3 \cdot x + a_4 \cdot y + c_2 \end{aligned} \quad (4.72, а-б).$$

б) А. Как и в предыдущем случае, вначале находят стационарные значения X и Y из алгебраической системы:

$$\left. \begin{aligned} a_1 \cdot X + a_2 \cdot Y + c_1 &= 0 \\ a_3 \cdot X + a_4 \cdot Y + c_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.73, \text{а-б}).$$

Б. Эти значения теперь отличаются от нуля:

$$X = \frac{a_2 \cdot c_2 - a_4 \cdot c_1}{a_1 \cdot a_4 - a_2 \cdot a_3}, \quad Y = \frac{a_3 \cdot c_1 - a_1 \cdot c_2}{a_1 \cdot a_4 - a_2 \cdot a_3} \quad (4.74, \text{а-б}).$$

Т.е. особая точка располагается не в начале координат, а в ином месте фазовой плоскости.

в) А. Затем от x и y переходят к другим переменным - ζ и η :

$$x = X + \zeta, \quad y = Y + \eta \quad (4.75, \text{а-б}).$$

Как видно, это отклонения x и y от стационарных значений.

Б. Подставим $x = X + \zeta$ в уравнение (4.72,а). Учитывая (4.73,а), приходим к однородному уравнению относительно ζ :

$$d\zeta/dt = a_1 \cdot \zeta + a_2 \cdot \eta + a_1 \cdot X + a_2 \cdot Y + c_1 = a_1 \cdot \zeta + a_2 \cdot \eta \quad (4.76, \text{а-б}).$$

То же справедливо в случае y .

В. Таким образом, система (4.72,а-б) может быть заменена на однородную систему

$$\left. \begin{aligned} d\zeta/dt &= a_1 \cdot \zeta + a_2 \cdot \eta \\ d\eta/dt &= a_3 \cdot \zeta + a_4 \cdot \eta \end{aligned} \right\} \quad (4.77, \text{а-б}),$$

для которой справедливо всё предыдущее.

г) Только надо иметь в виду, что в качестве начальных условий в формулах расчёта коэффициентов должны фигурировать не x_0 и y_0 , а начальные отклонения x и y от стационарных значений, т.е. ζ_0 и η_0 :

$$\zeta_0 = x_0 - X \quad \eta_0 = y_0 - Y \quad (4.78, \text{а-б}).$$

4.2.8. Нелинейные системы

а) А. Нелинейными называют такие системы

$$\boxed{dx/dt = P(x, y) ; \quad dy/dt = Q(x, y)} \quad (4.79, a-b),$$

в которых правые части дифференциальных уравнений не являются линейными функциями x и y .

Б. Нелинейность может быть обусловлена членами x^2 или y^2 , $x \cdot y$, x/y и т. д.

б) А. Опять-таки, вначале из алгебраических уравнений

$$P(X, Y) = 0, \quad Q(X, Y) = 0 \quad (4.80, a-b),$$

определяют стационарные значения x и y , т.е. X и Y .

Б. Решения же вновь ищут в виде

$$x = X + \zeta, \quad y = Y + \eta \quad (4.75, a-b),$$

где ζ и η - отклонения x и y от стационарных значений.

в) Линеаризация системы.

Систему решают методом линеаризации.

А. Так, подстановка (4.75) в (4.79, а) даёт уравнение:

$$d\zeta/dt = P(X+\zeta, Y+\eta) \quad (4.81),$$

Функцию $P(X+\zeta, Y+\eta)$ разлагают в ряд Тэйлора (2.78) в районе точки (X, Y) по переменным ζ и η

и ограничиваются в этом ряду только первыми, линейными членами:

$$\frac{d\zeta}{dt} \approx \underbrace{P(X, Y)}_0 + \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{X, Y} \times \zeta + \frac{\partial P}{\partial y} \Big|_{X, Y} \times \eta \quad (4.82),$$

Б. Аналогично поступают со вторым уравнением системы.

В. В результате, вместо исходной получают линейную систему:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\zeta}{dt} &\approx \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{X, Y} \times \zeta + \frac{\partial P}{\partial y} \Big|_{X, Y} \times \eta &= a_1 \cdot \zeta + a_2 \cdot \eta \\ \frac{d\eta}{dt} &\approx \frac{\partial Q}{\partial x} \Big|_{X, Y} \times \zeta + \frac{\partial Q}{\partial y} \Big|_{X, Y} \times \eta &= a_3 \cdot \zeta + a_4 \cdot \eta \end{aligned} \right\} \quad (4.83, a-b),$$

Итак, надо определить частные производные функций $P(x, y)$ и

$Q(x, y)$ по x и y и взять значения этих производных для $x=X$ и $y=Y$. Тем самым получаем коэффициенты a_1, \dots, a_4 .

г) Таким образом, всё опять-таки сводится к решению и анализу линейной однородной системы вида (4.35).

д) А. Однако произведённая линейаризация, очевидно, справедлива лишь в районе особой точки (т.е. при малых ξ и η).

Б. Поэтому и получающиеся формулы для x и y верны только тогда, когда флуктуации природной системы (ξ, η), например, амплитуды колебаний, относительно малы.

е) А. Заметно больше общность результатов качественного анализа линейаризированной системы.

Имеется в виду определение корней λ_1 и λ_2 характеристического уравнения этой системы и дифференциация между шестью возможными вариантами поведения природной системы (см. п. 4.2.4).

Б. Оказывается, результаты такого анализа всегда правильно характеризуют исходную систему,

если оба корня имеют отличные от нуля действительные части (независимо от того, существует ли мнимая часть).

В. Если же действительная часть одного или двух корней равна нулю,

то, при наличии мнимой части, можно сделать заключение о наличии колебаний в системе,

но о постоянстве или характере изменения их амплитуды с уверенностью судить нельзя.

4.2.9. Пример: система Вольтерра

а) А. В качестве примера рассмотрим т.н. модель Вольтерра. В ней рассматривается численность в некотором замкнутом регионе хищников (y), например, лис или рысей, и их жертв (x) - зайцев.

Б. Система дифференциальных уравнений такова:

$$\left. \begin{array}{lcl} \frac{dx}{dt} & \approx & k_1 \cdot x - k_2 \cdot x \cdot y \\ \text{(изменение числа зайцев)} & \text{(рождаемость зайцев)} & \text{(гибель зайцев из-за встреч с хищниками)} \\ \\ \frac{dy}{dt} & \approx & k_3 \cdot x \cdot y - k_4 \cdot y \\ \text{(изменение числа рысей)} & \text{(рождаемость рысей, зависящая от численности зайцев)} & \text{(смертность рысей)} \end{array} \right\} \begin{array}{l} (4.84, \\ a-b). \end{array}$$

Как видно, она является нелинейной.

б) Получение системы линеаризованных уравнений.

А. Приравнявая производные нулю, находим стационарные значения переменных:

$$X = k_4/k_3; \quad Y = k_1/k_2 \quad (4.85, \text{а-б}).$$

Б. Вводим обозначения

$$\left. \begin{aligned} k_1 \cdot x - k_2 \cdot x \cdot y &\equiv P(x, y) \\ k_3 \cdot x \cdot y - k_4 \cdot y &\equiv Q(x, y) \end{aligned} \right\} \quad (4.86, \text{а-б}).$$

и рассчитываем частные производные функций $P(x, y)$ и $Q(x, y)$ в точке (X, Y) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{x, y} &= k_1 - k_2 \cdot Y = 0; & \frac{\partial P}{\partial y} \Big|_{x, y} &= -k_2 \cdot X = -k_2 \cdot k_4/k_3 \\ \frac{\partial Q}{\partial x} \Big|_{x, y} &= Y \cdot k_3 = k_1 \cdot k_3/k_2; & \frac{\partial Q}{\partial y} \Big|_{x, y} &= k_3 \cdot X - k_4 = 0 \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} &(4.87. \\ &\text{а-г}). \end{aligned}$$

В. Тем самым мы получили коэффициенты линеаризованной системы дифференциальных уравнений (4.83) для переменных ξ и η (4.75):

$$d\xi/dt \approx -\frac{k_2 \cdot k_4}{k_3} \times \eta, \quad d\eta/dt \approx \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \times \xi \quad \begin{aligned} &(4.88. \\ &\text{а-б}). \end{aligned}$$

в) Составление и решение характеристического уравнения.

Для расчёта корней характеристического уравнения можно было бы сразу воспользоваться формулами (4.44). Однако повторим ход рассуждений ещё раз.

А. Решение системы (4.88) ищем, аналогично (4.41), в виде:

$$\xi = A_x \cdot e^{\lambda \cdot t}, \quad \eta = A_y \cdot e^{\lambda \cdot t} \quad (4.89, \text{а-б}).$$

Б. Подстановка этих выражений в (4.88), деление на экспоненту и перенос всех членов в правые части уравнений приводит к алгебраической системе:

$$\lambda \cdot A_x - \frac{k_2 \cdot k_4}{k_3} \cdot A_y = 0; \quad \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot A_x - \lambda \cdot A_y = 0 \quad (4.90, \text{а-б}).$$

В. Она нетривиальна (т.е. искомые величины A_x и A_y отличны от нуля), если выполняется характеристическое уравнение:

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_1 - \lambda & a_2 \\ a_3 & a_4 - \lambda \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\lambda & -k_2 \cdot k_4 / k_3 \\ k_1 \cdot k_3 / k_2 & \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 + k_1 \cdot k_4 = 0 \quad (4.91, \text{а-в}).$$

Г. Его корни:

$$\lambda_{1,2} = \pm i \sqrt{k_1 \cdot k_4} \quad (4.92).$$

г) Качественный анализ.

А. Как видно, оба корня характеристического уравнения - чисто мнимые величины.

Б. Следовательно, если начальные условия (x_0, y_0) не слишком далеки от стационарных значений (X, Y) ,

параметры системы (x, y) будут колебаться с примерно постоянными амплитудами.

В. Причём, частота колебаний, в соответствии с п.4.2.4, равна $\sqrt{k_1 \cdot k_4} / 2\pi$, т.е. определяется только двумя константами.

д) Расчёт амплитуд колебаний.

А. По формулам (4.64) рассчитываем модуль и тригонометрические функции аргумента комплексных чисел $\lambda_{1,2}$:

$$\rho = \operatorname{Im} \lambda = \sqrt{k_1 \cdot k_4}, \quad \cos \varphi = 0, \quad \sin \varphi = 1 \quad (4.93, \text{а-в}).$$

Б. Теперь можно воспользоваться формулами расчёта амплитудных множителей (4.70, а; 4.71, а).

Только вместо x_0 и y_0 в них должны фигурировать начальные отклонения:

$$\zeta_0 = x_0 - X, \quad \eta_0 = y_0 - Y \quad (4.94, \text{а-б}).$$

а в качестве коэффициентов a_1, \dots, a_4 - определённые выше (4.87) выражения:

$$a_1 = a_4 = 0, \quad a_2 = -k_2 \cdot k_4 / k_3, \quad a_3 = k_1 \cdot k_3 / k_2 \quad (4.95, \text{а-в}).$$

В. Подстановка всех этих величин в указанные формулы при-

водит к следующему:

$$A_x = \sqrt{\zeta_0^2 + K \cdot \eta_0^2}, \quad A_y = \sqrt{\eta_0^2 + \zeta_0^2 / K} = \sqrt{\frac{\zeta_0^2 + K \cdot \eta_0^2}{K}} \quad (4.96. \text{ а-б}).$$

$$\text{где } K = \kappa_2^2 \cdot \kappa_4 / \kappa_3^2 \cdot \kappa_1 \quad (4.96. \text{ в}).$$

Г. Отсюда видно, что амплитуды колебаний тем больше, чем больше начальные отклонения от стационарных значений.

Д. Отношение же амплитуд от начальных условий (ζ_0, η_0) не зависит:

$$A_x / A_y = K = \frac{\kappa_2}{\kappa_3} \cdot \sqrt{\frac{\kappa_4}{\kappa_1}} \quad (4.97).$$

е) Расчёт начальных фаз. А. Используем формулы (4.70, б) и (4.71, б):

$$\alpha_x = \arccos \frac{\zeta_0}{\sqrt{\zeta_0^2 + K \cdot \eta_0^2}}; \quad \alpha_y = \arccos \frac{\eta_0 \cdot \sqrt{K}}{\sqrt{K \cdot \eta_0^2 + \zeta_0^2}} \quad (4.98. \text{ а-б}).$$

Б. Зависит ли сдвиг фаз колебаний от начальных условий?

Чтобы ответить на этот вопрос, надо рассчитать $\cos(\alpha_x - \alpha_y)$, используя формулу (1.57, б):

$$\cos(\alpha_x - \alpha_y) = \cos \alpha_x \times \cos \alpha_y + \sin \alpha_x \times \sin \alpha_y \quad (4.99).$$

Нетрудно убедиться, что результирующее выражение зависит от начальных условий.

Глава 5. Элементы комбинаторики, теории вероятности и статистики

5.1. Некоторые формулы комбинаторики

Во многих ситуациях возможны различные сочетания и (или) перестановки элементов системы.

Общее число таких сочетаний или перестановок можно найти по приводимым здесь формулам.

5.1.1. Объединение элементов в группы

а) Попарные сочетания элементов двух типов.

А. Имеются пронумерованные элементы двух видов - n_A элементов A_1 и n_B элементов B_1 .

которые могут попарно объединяться в любом гетерологическом сочетании типа $A_1 B_1$.

Б. Общее число сочетаний равно произведению числа элементов:

$$N = n_A \cdot n_B \quad (5.1).$$

В. Пример. - Сочетания 4-х элементов A ($n_A = 4$) и 2-х элементов B ($n_B = 2$):

$$A_1 B_1, A_2 B_1, A_3 B_1, A_4 B_1, \\ A_1 B_2, A_2 B_2, A_3 B_2, A_4 B_2.$$

Общее число сочетаний, действительно, равно 8, как следует из ф-лы (5.1) при подстановке $n_A=4$ и $n_B=2$.

б) Сочетания элементов n видов в группе из m членов (без повторения)

А. Имеются элементы n видов, которые могут объединяться в группу по m членов;

причём, элементы в группе не повторяются (т.е. $m < n$), а порядок объединения значения не имеет.

Б. Общее число различных сочетаний элементов в группе равно соответствующему биномиальному коэффициенту (1.9, б):

$$N = C_n^m = \frac{n!}{(n-m)! \cdot m!} \quad (5.2, а).$$

В. Пример. - Группировка элементов $n = 5$ видов - A, B, C, D, F - по $m = 2$ элемента:

$AB, AC, AD, AE, BC, BD, DE, CD, CE, DE.$

Всего - 10 различных сочетаний. Расчёт по формуле (5.2, а):

$$N = C_5^2 = \frac{5!}{(5-2)! \cdot 2!} = 10 \quad (5.2, б).$$

в) Сочетания элементов n видов в i группах объёмом m_1, \dots, m_i

А. Здесь имеется в виду, что все n элементов распределяются по группам разного объёма. Требуется найти общее количество различных комбинаций распределения элементов по таким группам.

Б. Формула расчёта - это обобщение формулы (5.2, а):

$$N = \frac{n!}{m_1! \cdot m_2! \cdot \dots \cdot m_i!} \quad (5.3).$$

Действительно, в предыдущем случае речь фактически шла о распределении элементов на две группы - объёма $n-m$ и m .

г) Сочетания элементов n видов в группе из m членов
(с повторением)

А. Здесь, в отличие от случая **б)**, в составе группы может находиться по несколько элементов одного вида (вплоть до m таких элементов).

Поэтому m (число элементов в группе) может быть больше n (числа видов элементов).

Б. Общее количество различных сочетаний находится по формуле:

$$N = \frac{(n + m - 1)!}{(n - 1)! \cdot m!} \quad (5.4).$$

В. Пример. - Сочетание элементов $n = 2$ видов (A и B) в группе из $m = 4$ членов:

$AAAA, BBBB, AAAB, AABV, ABVV.$

Всего - 5 сочетаний. Расчёт по формуле (5.4):

$$N = \frac{(2 + 4 - 1)!}{1! \cdot 4!} = 5 \quad (5.5).$$

д) (*) Сочетания элементов n видов в группе из m членов
(с обязательным присутствием элементов всех видов)

А. В данной ситуации в составе группы из m членов должно присутствовать не меньше 1 элемента каждого из n видов ($n < m$).

Б. Общее количество различных сочетаний:

$$N = \frac{(m-1)!}{(n-1)! \cdot (m-n)!} \quad (5.6).$$

В. Пример. - Сочетания элементов $n = 2$ видов (А и В) в группе из $m = 4$ членов:

АААВ, ААВВ, АВВВ.

Всего - 3 сочетания. В отличие от предыдущего примера, здесь исключаются такие варианты, где группа не содержит того или иного элемента (АААА и ВВВВ).

Расчёт по общей формуле:

$$N = \frac{3!}{1! \cdot 2!} = 3 \quad (5.7).$$

е) Сочетания элементов n видов, имеющих по m состояний, в группе из n членов

А. Как следует из подзаголовка, здесь каждый из элементов n видов может находиться в одном из m независимых состояний;

причём, элементы (в том или ином состоянии) объединяются по одному в группу из n членов.

Б. Общее число сочетаний получается путём возведения m в n -ую степень:

$$N = m^n \quad (5.8).$$

В. Пример. - Группировка элементов $n = 3$ видов (А, В, С), имеющих по $m = 2$ состояния (1 и 2):

$A_1 B_1 C_1, A_2 B_1 C_1, A_1 B_2 C_1, A_2 B_2 C_1,$
 $A_1 B_1 C_2, A_2 B_1 C_2, A_1 B_2 C_2, A_2 B_2 C_2,$

Всего - $8 = 2^3$ сочетаний.

ж) Комбинации пар элементов

А. Имеется n разных элементов (n - чётное), которые могут объединяться в пары,

а общая совокупность пар образует некую комбинацию.

Б. Число таких разных комбинаций равно произведению всех

нечётных чисел:

$$N = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \dots \cdot (n-1) \quad (5.9, a),$$

которое при большом n удобнее рассчитывать через факториалы:

$$N = \frac{n!}{2^{n/2} \cdot (n/2)!} \quad (5.9, b),$$

поскольку для факториалов существует формула Стирлинга (1.23).

В. Пример. - Комбинации пар $n = 4$ элементов - A, B, C и D:

$$\begin{pmatrix} AB \\ CD \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} AC \\ BD \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} AD \\ BC \end{pmatrix}.$$

Всего - 3 комбинации:

$$N = 1 \cdot 3 = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}{2^2 \cdot 1 \cdot 2} = 3 \quad (5.10, a-b).$$

5.1.2. Перестановки элементов в рядах

а) Перестановки двух элементов в ряду из n членов

А. В ряду из n членов в любом порядке могут находиться m элементов A и $n-m$ элементов B.

Б. Общее число перестановок равно соответствующему биномиальному коэффициенту:

$$N = C_n^m = \frac{n!}{(n-m)! \cdot m!} \quad (5.11).$$

В. Пример. - Перестановки $m = 3$ элементов A и одного элемента B в ряду из $n = 4$ элементов:

AAAB, AABA, ABAA, BAAA.

Всего - 4 перестановки, что следует и из формулы (5.11):

$$N = C_4^3 = \frac{4!}{(4-3)! \cdot 3!} = 4 \quad (5.12).$$

б) Перестановки n элементов в ряду из n членов

А. В ряду из n элементов в любом порядке могут находиться по одному элементу n видов.

Б. Общее число перестановок равно факториалу числа n :

$$N = n!$$

(5.13).

В. Пример. - Перестановки элементов $n = 3$ видов - А, В и С:
 АВС, АСВ, ВАС, ВСА, САВ, СВА.

Всего - $6 = 3!$ перестановок.

в) Сочетания элементов n видов в рядах по m членов
 (без повторения)

А. Имеются элементы n видов, которые могут объединяться в ряды (последовательности) из m членов;
 причём, в составе одной последовательности может находиться не более одного элемента какого-либо вида.

Б. Общее число различных последовательностей, очевидно, есть количество групп из n элементов по m членов, без повторения (5.2, а),

умноженное на число перестановок m элементов в ряду из m членов (5.13):

$$N = C_n^m \cdot m! = n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot \dots \cdot (n-m+1) \quad (5.14).$$

В. Пример. - Объединение элементов $n = 4$ видов - А, В, С, D - в последовательности по $m = 2$ члена:

АВ, АС, АД, ВС, ВD, CD,

ВА, СА, DA, СВ, DB, DC.

Итого - $12 = 4 \cdot 3 =$ последовательности.

г) Сочетания элементов n видов в рядах по m членов
 (с повторением)

А. Как и в предыдущем случае, имеются элементы n видов, которые могут объединяться в ряды (последовательности) из m членов;

но в составе одного ряда может находиться по несколько (до m) элементов одного вида.

Б. Общее число различных последовательностей получается путём возведения n в m -ую степень:

$$N = n^m$$

(5.15).

В. Пример. - Объединение элементов $n = 4$ видов - А, В, С, D

- в последовательности по $m = 2$ члена:

$AB, AC, AD, BC, BD, CD,$

$BA, CA, DA, CB, DB, DC, AA, BB, CC, DD.$

Всего - $16 = 4^2$ перестановок.

5.2. Вероятностные соотношения

5.2.1. Вероятность одиночного события и последовательности событий

а) А. Пусть из n объектов системы m_A объектов имеют признак А, а в процессе "испытания" системы может обнаружиться лишь один, причём любой, объект.

Б. Тогда вероятность события А (т.е. того, что будет обнаружен именно объект А) в единичном испытании равна

$$p_A = m_A/n \quad (5.16.а).$$

В. Вероятность же противоположного события A^- (т.е. того, что в единичном испытании объект А не будет обнаружен) - величина, дополняющая вероятность прямого события до единицы:

$$q_A = 1 - p_A \quad (5.16.б).$$

Г. Пример. - Вероятность вытащить из колоды карт ($n = 36$) любого туза, независимо от масти ($m = 4$), равна

$$p = 1/9 \approx 0,11 \quad (5.17.а).$$

а вероятность вытащить любую другую карту -

$$q = 1 - p \approx 0,89 \quad (5.17.б).$$

б) А. Для той же системы рассмотрим вероятность того, что в серии n испытаний события А и A^- будут происходить в определённой последовательности:

причём, так, что всего произойдёт k событий А и $n-k$ событий A^- .

Б. Вероятность такой ситуации равна произведению соответствующего числа вероятностей p_A и q_A :

$$P = p_A^k \times q_A^{n-k} \quad (5.18).$$

В. Пример. - Из полной колоды вытаскиваются (по одной) карты, каждый раз тут же возвращаемые в колоду с последующим перемешиванием. Вероятность при трёх испытаниях вытащить карты в последовательности $неТуз - Туз - неТуз$ равна

$$P \approx (0,11)^1 \times (0,89)^{3-1} \approx 0,088 = 8,8 \% \quad (5.19).$$

5.2.2. Вероятность совокупности событий (формула Бернулли)

а) А. Теперь рассмотрим вероятность того, что в серии n испытаний произойдёт k событий A и $n-k$ событий A^+ , но (в отличие от предыдущей задачи) в произвольном порядке.

Б. Очевидно, надо вероятность (5.18) умножить на общее число перестановок k событий A и $n-k$ событий A^+ , которое, согласно (5.11), равно биномиальному коэффициенту. Это приводит к т.н. формуле Бернулли:

$$P_n(k) = C_n^k \times p_A^k \times q_A^{n-k}, \quad \text{где } C_n^k = \frac{n!}{(n-k)! \cdot k!} \quad (5.20. \quad a-6).$$

В. Пример. - Вероятность того, что в предыдущем эксперименте среди трёх карт, вытасканных из колоды, одна окажется тузом, равна

$$P_3(1) = \frac{3!}{2! \cdot 1!} \cdot \frac{1}{9} \cdot \left(\frac{8}{9}\right)^2 \approx 0,264 \quad (5.21).$$

Как видим, это вдвое больше, чем вероятность заданной ранее последовательности событий (5.19).

И действительно, число перестановок двух событий A и одного события A^+ равно трём: AAA^+ , AA^+A , A^+AA .

б) А. А какова вероятность того, что в серии испытаний рассматриваемое событие произойдёт не определённое число раз (k), а тогда бы 1 раз ?

Б. Очевидно, здесь из 1,0 надо вычесть вероятность того, что событие A не произойдет вообще ни разу ($k = 0$):

$$P(A) = 1 - P_n(0) = 1 - C_n^0 \cdot p_A^0 \cdot q_A^n, \quad \text{или} \quad P(A) = 1 - q_A^n \quad (5.22. \text{ а-б}).$$

В. Пример. - Вероятность того, что из трех карт, вытасканных из колоды (и после каждого испытания возвращаемых обратно), хотя бы одна карта является тузом, составляет

$$1 - (0,89)^3 \approx 0,30 \quad (5.23).$$

Г. Если в серии n вероятность события A (или интересующих нас событий A_1, A_2 и т.д.) различна и составляет p_1, p_2, \dots, p_n ,

то вероятность получить хотя бы одно из этих событий рассчитывается по сходной формуле:

$$P(A) = 1 - q_1 \cdot q_2 \cdot \dots \cdot q_n \quad (5.24).$$

5.2.3. Условная и полная вероятность

а) В предыдущих примерах с картами мы подчеркивали, что после каждого испытания карты возвращаются в колоду.

Тогда все испытания являются независимыми.

б) А. Снимем это требование. В таком случае второе испытание уже не является независимым от первого (третье - от предыдущих двух и т.д.)

Б. Так, если первая карта - туз, то после этого в колоде остается 3 туза на 35 карт,

и вероятность вытащить туза во втором испытании изменяется

$$\text{с } 4/36 \approx 0,111 \quad \text{до } 3/35 \approx 0,086.$$

в) А. В связи с этим, вводят понятие условной вероятности.

Условная вероятность $p_A(B)$ - вероятность события B при условии, что уже наступило событие A .

Б. Тогда вероятность совместного появления двух событий равна

$$P(AB) = p(A) \cdot p_A(B) \quad (5.25).$$

В. Например, вероятность вытащить из колоды два туза подряд при независимых испытаниях равна

$$P = (0,111)^2 \approx 0,012 \quad (5.26, a),$$

а при условии невозвращения первой карты в колоду -

$$P = 0,111 \cdot 0,086 \approx 0,009 \quad (5.26, б),$$

г) А. Теперь пусть суммарная вероятность ($\sum p(B_i)$) некоторых событий B_i равна 1,0. (Тогда говорят, что такие события образуют *полную группу*).

И пусть известны вероятности события A ($p_{B,1}(A)$) при условии наступления каждого из событий B_1, B_2, \dots, B_n .

Б. В этом случае полная вероятность наступления события A , очевидно, равна

$$p(A) = \sum_1 p_{B,1}(A) \times p(B_1) \quad (5.27).$$

д) Пример. А. После ряда испытаний в колодах осталось по 25 карт, в т.ч. в 2-х колодах - по 3 туза, а в 5-ти колодах - по 2 туза. Какова вероятность вытащить туза из наудачу взятой колоды ?

Б. Здесь

$$p(B_1) = 2/7 \approx 0,286; \quad p(B_2) = 5/7 \approx 0,714 \quad (5.28, a-б),$$

Это вероятности выбрать колоду одного или другого типа.

В. Условные вероятности:

$$p_{B,1}(A) = 3/25 = 0,12; \quad p_{B,2}(A) = 2/25 = 0,08 \quad (5.29, a-б),$$

Г. Искомая (полная) вероятность:

$$p(A) = 0,286 \cdot 0,12 + 0,714 \cdot 0,08 \approx 0,091 \quad (5.30),$$

5.3. Случайные величины

5.3.1. Распределение случайной величины

а) А. N_0 независимых измерений какой-либо характеристики (т.н. случайной величины) могут давать различающиеся в той или иной степени результаты.

Совокупность последних образует определенное распределение.

б) Основные типы распределения таковы.

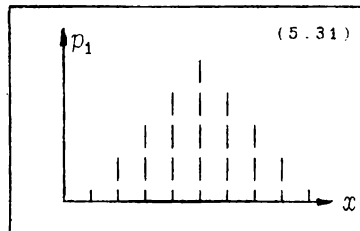
А. Дискретное: случайная величина принимает лишь допустимые значения чисел (например, только целые значения).

Б. Непрерывное: случайная величина может принимать любое значение на том или ином отрезке числовой прямой.

в) Характеристики дискретного распределения.

А. При дискретном распределении каждому допустимому значению x_1 случайной величины X соответствует

p_1 - вероятность того, что X примет значение x_1 (5.31).



Б. Пример - десятикратное извлечение карт из колоды. Туза можно вытащить от 0 до 10 раз, и вероятность каждого такого исхода определяется формулой Бернулли (5.20).

Таким образом, здесь x_1 (количество извлечений туза) может принимать $N = 11$ значений (0, 1, ... 10).

и для каждого из этих значений существует вероятность наступления, $p_1 = P_n(x_1)$.

Табл. 5.1 (*)

x_1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
p_1	0.308	0.385	0.216	0.072	0.016	2.4×10^{-3}	2.5×10^{-4}	1.8×10^{-5}	8.2×10^{-7}	2.3×10^{-8}	2.8×10^{-10}

В. Очевидно, сумма всех вероятностей равна 1:

$$\sum_{i=1}^N p_i = 1 \quad (5.32).$$

Г. Можно ввести также интегральную функцию распределения:

$$F(x_1) \equiv P(X \leq x_1) \quad (5.33).$$

$F(x_1)$ - это вероятность того, что X не превышает значения x_1 . Скажем, в вышеприведенном примере с картами $F(x_1=2)$ - это

вероятность того, что в десяти испытаниях туз извлекается от 0 до 2 раз. Она равна сумме $p_0 + p_1 + p_2$.

Так что в общем случае

$$F(x_1) = p_0 + p_1 + \dots + p_1 \quad (5.34.6).$$

С ростом x_1 $F(x_1)$ растёт, причём ступенчато (5.34, а), и на последней "ступеньке" достигает единицы:

$$F(x_1) < 1$$

(5.34, в).

г) Функции, характеризующие непрерывное распределение.

А. При непрерывном распределении опять-таки можно использовать интегральную функцию распределения, $F(x)$.

Только теперь это — монотонно растущая кривая (5.35, а), стремящаяся к 1:

$$F(x) = P(X < x) < 1 \quad (5.35, б).$$

Б. Но чаще используют дифференциальную функцию распределения — плотность вероятности:

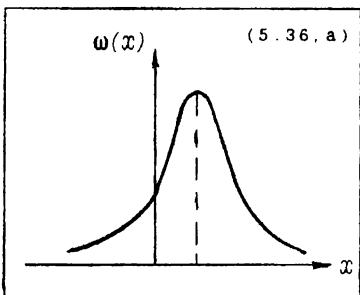
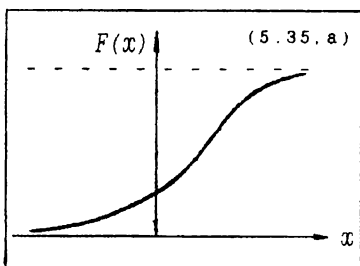
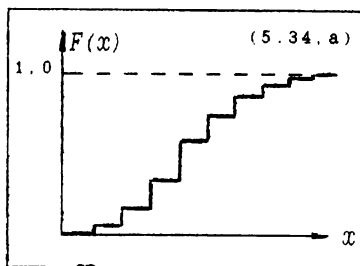
$$\omega(x) = dF(x)/dx \quad (5.36, б).$$

Как видно, это производная функции $F(x)$ по x .

Следовательно, $\omega(x)$ есть вероятность обнаружения случайной величины X в единичном отрезке прямой OX , примыкающем к точке x (если допустить, что на всём этом отрезке $\omega(x)$ постоянна).

В. Интеграл $\omega(x)$ по всей оси OX , очевидно, равен 1:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega(x) \cdot dx = 1 \quad (5.37, а).$$



Г. Размерность $\omega(x)$, как следует из определения (5.36, б), равняется обратной размерности величины X :

$$[\omega] = 1/[X] \quad (5.37, б).$$

Д. Таким образом, при непрерывном распределении вместо вероятностей p_1 должна быть использована плотность вероятности $\omega(x)$.

5.3.2. Основные параметры распределения

Распределение случайной величины характеризуют рядом параметров.

а) А. Математическое ожидание величины X . MX - это истинное среднее значение данной величины (во всей совокупности её возможных значений).

Б. Для дискретного и для непрерывного распределений MX определяется соотношениями:

$$\boxed{MX = \sum_1^N x_1 \cdot p_1} \quad , \quad \boxed{MX = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot \omega(x) \cdot dx} \quad (5.38, а-б).$$

В. Таким образом, в первом случае суммируются все значения x_1 , взятые, как говорят, с соответствующим "весом".

В частности, для примера, иллюстрируемого таблицей 5.1, расчёт по формуле (5.38, а) даёт: $MX \approx 1,1$. (Хотя сами значения x_1 в данном примере - только целые, математическое ожидание оказалось дробным)

Г. В случае непрерывного распределения формула (5.38, б) близка по смыслу к предыдущей, только суммирование заменяется интегрированием, а вместо совокупности p_1 используется непрерывная функция $\omega(x)$.

Д. Если нас интересует некая функция случайной величины, $f(x)$, то точно таким же образом можно определить математическое ожидание этой функции:

$$\boxed{M f(X) = \sum_1^N f(x_1) \cdot p_1} \quad , \quad \boxed{M f(X) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cdot \omega(x) \cdot dx} \quad (5.39, а-б).$$

б) А. Дисперсия случайной величины, DX , характеризует рассеяние её возможных значений относительно среднего значения (математического ожидания).

Б. Её определяют как математическое ожидание (среднее значение) квадрата отклонения случайной величины от математического ожидания:

$$DX = \sigma^2 = M(x_1 - MX)^2 \quad (5.40).$$

В. Подставляя $(x_1 - MX)^2$ в формулы (5.39, а-б) в качестве $f(x)$, получаем выражение дисперсии через p_1 или $\omega(x)$:

$$DX = \sum_1^N (x_1 - MX)^2 \cdot p_1 ; \quad DX = \int_{-\infty}^{\infty} (x - MX)^2 \cdot \omega(x) \cdot dx \quad (5.41, \text{ а-б}).$$

Г. Корень из дисперсии обозначается как среднеквадратичное отклонение случайной величины, σ . Поэтому нередко вместо DX пишут σ^2 .

в) Формула для вычисления дисперсии.

А. Обычно используют иной вариант формулы (5.41, а). Чтобы его получить, распишем квадрат разности:

$$\sigma^2 = \underbrace{\sum_1^N (x_1)^2 \cdot p_1}_{M(X^2)} - 2 \underbrace{MX \cdot \sum_1^N x_1 \cdot p_1}_{MX} + \underbrace{(MX)^2 \cdot \sum_1^N p_1}_1 \quad (5.42).$$

Б. Отсюда приходим к выражению:

$$DX = M(X^2) - (MX)^2 \quad (5.43).$$

Иными словами, дисперсия равна разности между математическим ожиданием квадратов x_1 и квадратом математического ожидания величины X .

В. Возвращаясь к рассматривавшемуся выше примеру (табл. 5.1), можно найти:

$$M(X^2) \approx 2,2; \quad (MX)^2 \approx 1,23; \quad (5.44, \text{ а-б}).$$

$$DX \approx 0,99; \quad \sigma = \sqrt{DX} \approx 0,995 \quad (5.44, \text{ в-г}).$$

5.3.3. Некоторые законы распределения дискретных случайных величин

А. В принципе, случайная величина может быть распределена самым произвольным образом. Однако существует ряд известных способов (или законов) распределения, которые встречаются наиболее часто.

Б. Что касается дискретных случайных величин, то для них описываемые ниже законы относятся к сериям независимых испытаний с двумя вариантами исхода (положительным или отрицательным) в каждом испытании.

В. При этом x_1 - число положительных исходов в n испытаниях, p - вероятность положительного исхода в одном испытании, $q=1-p$ - вероятность отрицательного исхода, p_1 - вероятность x_1 положительных исходов в n испытаниях.

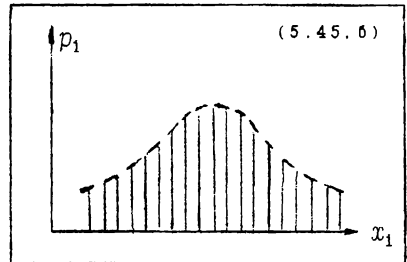
а) Распределение Бернулли (или биномиальное распределение).

А. Как мы знаем (5.20), вероятность обнаружить в n испытаниях x_1 положительных исходов определяется формулой Бернулли:

$$p_1 \equiv P_n(x_1) = C_n^{x_1} \times p^{x_1} \times q^{n-x_1} \quad (5.45, a),$$

Б. В табл. 5. I мы уже демонстрировали, что каждому значению x_1 эта формула даёт соответствующее значение p_1 .

и построение такой зависимости приводит к картине распределения вероятности p_1 по значениям x_1 (5.45, б).



В. Можно найти, что при таком распределении

ожидаемое число положительных исходов и дисперсия, соответственно, равны:

$$MX = p \cdot n$$

$$DX = p \cdot q \cdot n$$

(5.46, а-б).

Первое из этих соотношений практически очевидно.

Г. Легко убедиться, что эти формулы дают для нашего примера те же результаты, что и проведённые расчёты по прямым формулам.

Так, в данном примере $p \approx 0,11$; $q \approx 0,89$ (5.17, а-б), $n = 10$.

Отсюда

$$MX \approx 1,1;$$

$$DX \approx 0,99$$

(5.47, а-б),

что совпадает с прежними оценками.

б) Распределение Лапласа.

А. Пусть в той же ситуации вероятности обоих исходов не очень разнятся друг от друга,

а число испытаний велико:

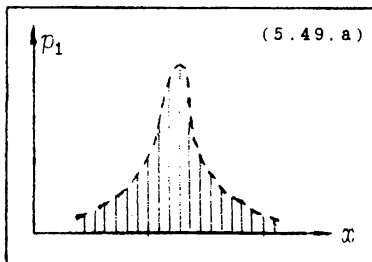
$$p \approx 0,5 ; \quad n \rightarrow \infty$$

(5.48, а-б),

Б. Можно доказать, что тогда распределение Бернулли трансформируется в т.н. распределение Лапласа:

$$p_1 = P_n(x_1) = \frac{1}{b \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x_1 - a)^2}{2b^2}}$$

(5.49. б)



В. В этой формуле коэффициенты a и b равны, соответственно, математическому ожиданию и дисперсии, которые выражаются через p , n и q так же, как в предыдущем случае:

$$a = p \cdot n = MX,$$

$$b = p \cdot q \cdot n = DX$$

(5.50, а-б).

в) Распределение Пуассона.

А. Теперь пусть, напротив, вероятности двух исходов различаются очень сильно, а именно вероятность положительного исхода весьма мала;

число же испытаний по-прежнему велико:

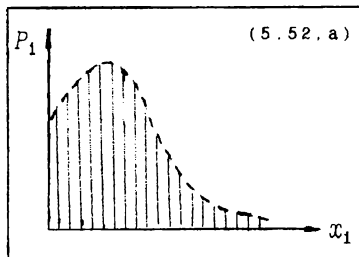
$$p \rightarrow 0, \quad N \rightarrow \infty$$

(5.51, а-б).

Б. В этом случае распределение Бернулли трансформируется в распределение Пуассона:

$$p_1 = \frac{(p \cdot n)^{x_1}}{x_1!} \cdot e^{-p \cdot n}$$

(5.52. б).



В. Это распределение асимметрично (5.52, а): его максимум резко сдвинут в сторону малых значений x_1 (сходная ситуация наблюдалась в табл. 5. I, где тоже p было довольно невелико).

Г. Математическое ожидание и дисперсия равны друг другу, т.к. $q \approx 1,0$:

$$MX = p \cdot n, \quad DX = p \cdot n \quad (5.53, а-б).$$

Д. Найдем сумму всех p_1 , используя ф-лу (2.86, а):

$$\sum_{x_1=0}^{\infty} p_1 = e^{-p \cdot n} \times \sum_{x_1=0}^{\infty} \frac{(p \cdot n)^{x_1}}{x_1!} = e^{-p \cdot n} \cdot e^{p \cdot n} = 1 \quad (5.54),$$

Как видно, получается именно тот результат, который и следовало ожидать.

Е. Итак, распределение Бернулли является общим, а распределения Лапласа и Пуассона - это его трансформации для частных (хотя и весьма распространенных случаев).

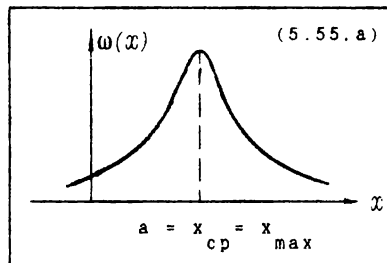
5.3.4. Нормальное распределение

Среди же законов непрерывного распределения наиболее известным и важным является т.н. нормальное распределение (Гаусса).

а) Плотность вероятности.

А. Данное распределение описывается формулой, аналогичной распределению Лапласа (5.49, б):

$$\omega(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot b} \cdot e^{-\frac{(x-a)^2}{2 \cdot b^2}} \quad (5.55. б).$$



Только x - непрерывно, и рассчитывается по этой формуле плотность вероятности.

Б. Если использовать общие формулы для расчёта математического ожидания (5.38, б) и дисперсии (5.41, б), то можно получить (промежуточные выкладки опускаем):

$$MX = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot \omega(x) \cdot dx = a, \quad DX = \int_{-\infty}^{\infty} (x - MX)^2 \cdot \omega(x) \cdot dx = b^2 \quad (5.56. а-б).$$

Видно, что результат такой же, как в распределении Лапласа (5.50). Т.е. вновь параметр a – это математическое ожидание, а параметр b^2 – дисперсия.

В. Поэтому нормальное распределение обычно записывают в следующей форме:

$$\omega(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot b} \cdot e^{-\frac{(x - x_{cp})^2}{2 \cdot b^2}} \quad (5.57).$$

Г. Как и распределение Лапласа, нормальное распределение симметрично относительно своего максимума (5.55, а), достигаемого при $x = MX = a$.

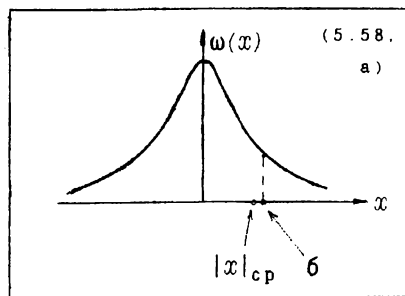
б) Среднее абсолютное значение.

А. Если центром распределения является нуль (т.е. $x_{cp} = 0$), то можно найти среднее абсолютное значение величины x (т.е. среднее значение её модуля).

Б. Для этого надо учесть, что для каждого значения $|x|$ плотность вероятности вдвое выше, чем для x , и при расчёте среднего следует интегрировать от 0 до ∞ :

$$|x|_{cp} = \int_0^{\infty} x \cdot 2 \cdot \omega(x) \cdot dx = b \cdot \sqrt{2/\pi} \quad (5.58, б).$$

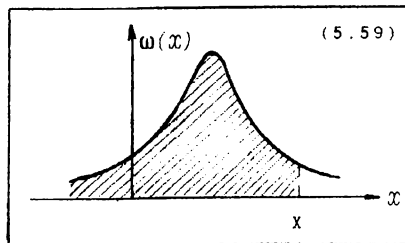
В. Среднее абсолютное значение оказывается меньше b – около $0,8 \cdot b$ (5.58, а).



5.3.5. Интеграл вероятности при нормальном распределении

а) А. Интегрируя функцию (5.57) от $-\infty$ до некоторого значения X (5.59), можно найти $F(X)$ –

вероятность того, что при нормальном распределении однажды измеренное значение x окажется не больше X :



$$F(X) = \int_{-\infty}^X \omega(x) \cdot dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot 6} \cdot \int_{-\infty}^X e^{-\frac{(x-a)^2}{2b^2}} \times dx \quad (5.60, a-b).$$

Б. Введём новую переменную:

$$Z \equiv \frac{x - x_{cp}}{6 \cdot \sqrt{2}} \quad \boxed{Z \equiv \frac{X - x_{cp}}{6 \cdot \sqrt{2}}}, \quad dx = \frac{dx}{dz} \cdot dz = 6 \cdot \sqrt{2} \cdot dz \quad (5.61, a-b)$$

и разобьём область интегрирования на 2 интервала:

$$F(X) = F(Z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{-\infty}^Z e^{-z^2} \cdot dz = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\int_{-\infty}^0 e^{-z^2} \cdot dz + \int_0^Z e^{-z^2} \cdot dz \right) \quad (5.62, a-b),$$

Тогда первым слагаемым оказывается интеграл Пуассона (2.64), а вторым - т.н. функция ошибок, обозначаемая $erf(Z)$.

В. Итак, с учётом (2.64),

$$\boxed{F(X) = \frac{1}{2} \cdot [1 + erf(Z)]}, \quad \text{где} \quad \boxed{erf(Z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^Z e^{-z^2} \cdot dz} \quad (5.63, a-b).$$

а z и Z определяются формулами (5.61, a-b).

б) А. $erf(Z)$ - это интеграл, зависящий от верхнего предела интегрирования (Z).

Б. Он является табличным, т.е. его значения для разных Z приведены в справочниках. Вот некоторые из этих значений. -

Табл. 5.II

Z	0	0.010	0.089	0.100	0.5	0.710	1.0	2.0	3.5
$erf(Z)$	0	0.0113	0.100	0.1125	0.5205	0.682	0.838	0.9948	0.999994

В. Как видно, при росте Z от 0 до ∞ $erf(Z)$ растёт от 0 до 1.

Г. Нетрудно доказать, что $erf(Z)$ является нечётной функцией:

$$\operatorname{erf}(-Z) = -\operatorname{erf}(Z) \quad (5.64).$$

Поэтому при убывании Z от 0 до $-\infty$ $\operatorname{erf}(Z)$ убывает от 0 до -1.

в) Пример. Пусть X превышает x_{cp} (MX) на величину, равную 6. Тогда по формуле (5.61,б) находим соответствующее значение Z :

$$Z = 1/\sqrt{2} \approx 0,71 \quad (5.65.а).$$

по табл. 5. II - значение функции ошибок:

$$\operatorname{erf}(Z) \approx 0,682 \quad (5.65.б)$$

и, наконец, по формуле (5.63,а) - вероятность того, что при однократном испытании x окажется не больше $x_{cp} + 6$:

$$F(X) \approx 0,841 \quad (5.65.в).$$

г) Функция Лапласа.

А. Часто интеграл вероятности записывают не через функцию ошибок, а через близкую к ней функцию Лапласа, $\Phi(U)$:

$$\Phi(U) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^U e^{-u^2/2} \cdot du \quad (5.66).$$

Б. Для этого в (5.60,б) надо провести несколько иную замену:

$$u = (x - x_{cp})/6 = Z \cdot \sqrt{2} \quad (5.67.а).$$

В. Нетрудно найти связь между функциями ошибок и Лапласа:

$$\operatorname{erf}(Z) = 2 \Phi(Z \cdot \sqrt{2}) \quad (5.67.б).$$

Г. Исходя из этого, формула (5.63,а) для интеграла вероятности преобразуется к виду:

$$F(X) = 0,5 + \Phi(U) \quad (5.68).$$

Д. Функция $\Phi(U)$ при росте U от 0 до ∞ увеличивается от 0 до 0,5. Вот её некоторые значения. -

Табл. 5. III

U	0	0,01	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	2,33	3,0
$\Phi(U)$	0	0,0040	0,0398	0,0793	0,1915	0,3413	0,4772	0,4990	0,49865

5.3.6. Интеграл вероятности
для заданного интервала

а) Можно найти также вероятность того, что случайная величина при своём измерении окажется в пределах некоторого интервала (x_α, x_β) . (Речь по-прежнему идёт о нормальном распределении)

Для этого надо провести интегрирование плотности вероятности в данных пределах:

$$P(x_\alpha \leq x \leq x_\beta) = \int_{x_\alpha}^{x_\beta} \omega(x) \cdot dx \quad (5.69).$$

б) Используем замену (5.67, а):

$$\begin{aligned} P(x_\alpha \leq x \leq x_\beta) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{u_\alpha}^{u_\beta} e^{-u^2/2} \cdot du = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \left(\int_0^{u_\beta} e^{-u^2/2} \cdot du - \int_0^{u_\alpha} e^{-u^2/2} \cdot du \right) = \\ &= \Phi(u_\beta) - \Phi(u_\alpha) \end{aligned} \quad \begin{array}{l} (5.70. \\ \text{а-в}). \end{array}$$

Таким образом, искомая вероятность выражается через функцию Лапласа (5.66).

в) А. Пусть точки x_α и x_β равноудалены от центра распределения a на некоторое расстояние δ .

Б. Тогда значения u_α и u_β имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} u_\alpha &= (x_\alpha - x_{cp})/\delta = (a - \delta - a)/\delta = -\delta/\delta \\ u_\beta &= (x_\beta - x_{cp})/\delta = (a + \delta - a)/\delta = \delta/\delta \end{aligned} \right\} \quad (5.71, \text{а-б}).$$

В. Как и интеграл ошибок, функция Лапласа является нечётной:

$$\Phi(-\delta/\delta) = -\Phi(\delta/\delta) \quad (5.72).$$

Следовательно, для рассматриваемого случая формула (5.70, в) переходит в выражение:

$$P(a-\delta \leq x \leq a+\delta) = 2 \Phi(\delta/6) \quad (5.73).$$

г) Пример. - Найдём вероятность обнаружения x (при единичном испытании) в интервалах $a \pm 6$ и $a \pm 26$; при этом используем таблицу 5. III:

$$\left. \begin{aligned} P(a-6 \leq x \leq a+6) &= 2 \Phi(1) \approx 0,683 \\ P(a-26 \leq x \leq a+26) &= 2 \Phi(2) \approx 0,9544 \end{aligned} \right\} (5.74, a-6).$$

Как видно, второй из данных интервалов практически полностью исчерпывает область возможных значений x .

5.3.7. Распределение Максвелла

а) А. Это ещё один из возможных законов непрерывного распределения.

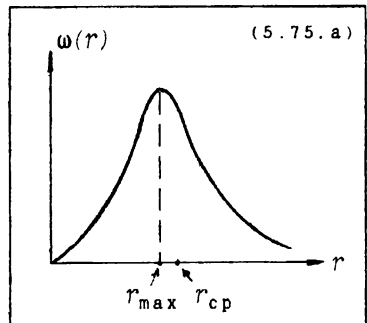
Б. Он часто справедлив для таких величин, которые бывают только положительными. (Это, например, расстояние от определённого центра, абсолютная скорость движения частиц и т. д.)

б) А. Обозначим подобную случайную величину буквой r .

Б. Распределение Максвелла таково:

$$\omega(r) = \frac{4\pi \cdot r^2}{(\sqrt{2\pi} \cdot 6_x)^3} \cdot e^{-r^2/26_x^2}$$

(5.75, б).



В. Как будет показано в последующих главах, данная формула выводится из условия,

что величина r есть длина вектора в трёхмерном пространстве,

причем, каждая из проекций этого вектора (r_x , r_y , r_z) является случайной величиной, распределённой по нормальному закону с центром в нуле и одинаковым среднеквадратичным отклонением $6_x = 6_y = 6_z$.

в) А. Распределение Максвелла, в отличие от нормального, является асимметричным (5.75, а).

Б. Положение максимума распределения, как обычно, можно определить путём дифференцирования $\omega(r)$:

$$\text{из } d\omega(r)/dr = 0 \text{ следует, что } r_{\max} = \sqrt{2} \cdot b_x \quad (5.76, \text{ а-б}).$$

В. А математическое ожидание (среднее значение) величины r найдём, исходя из определения (5.38, б) (промежуточные выкладки вновь опускаем):

$$Mr = \int_0^{\infty} r \cdot \omega(r) \cdot dr = b_x \cdot 2 \cdot \sqrt{2/\pi} \approx 1,13 \cdot r_{\max} \quad (5.77, \text{ а-в}).$$

Как видно, среднее значение больше, чем r_{\max} .

5.4. Оценка результатов выборочного исследования

5.4.1. Характеристики случайной выборки из генеральной совокупности

а) А. Нередко при непрерывном распределении случайной величины общие соображения позволяют предполагать тот или иной закон распределения - например, нормальный.

Б. Но параметры этого распределения ($x_{\text{ср}}$ и b), которые фигурируют в формуле (5.57), приходится определять экспериментально, что делается с той или иной ошибкой.

В. Поэтому на основе выборки экспериментальных данных можно найти не математические ожидания MX и $Мб$, а их оценки.

б) Конкретно, речь будет идти о следующих характеристиках.

Табл. 5. IV

	Истинные значения	Выборочные оценки
I. Генеральная совокупность значений x_1	MX b^2	$\bar{X} \pm \Delta x$ $\left\{ \begin{array}{l} S^2 \text{ (смещенная оценка)} \\ S^2 \text{ (несмещенная оценка)} \end{array} \right.$
II. Совокупность средних значений. X_1	MX $b_x = b/\sqrt{n}$	$\bar{X} \pm \Delta x$ $m = S/\sqrt{n}$

в) Выборочное среднее значение, определённое по n измерениям, находят очевидным способом:

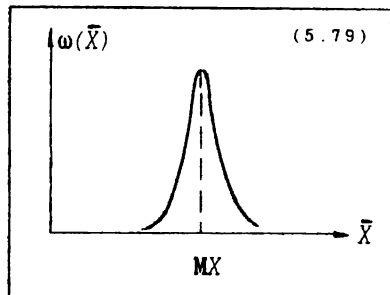
$$x_{cp} \equiv \bar{X} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad (5.78).$$

г) **А.** Если бы вместо одной выборки объёма n мы сделали n выборок такого же объёма и в каждой нашли среднее значение X_i .

то совокупность средних значений образовала бы тоже нормальное распределение (5.79).

Б. Причём, согласно теореме Чебышева, при достаточно большом n центром этого распределения являлось бы истинное среднее значение (математическое ожидание) величины x .

В. Но было бы это распределение гораздо уже, чем распределение самой величины x в генеральной или в любой выборочной совокупности, - причём, тем уже, чем больше объём и число выборок (n).



Дисперсия распределения средних значений равна

$$D\bar{X} = DX/n, \text{ откуда } \sigma_{\bar{X}} = \sigma/\sqrt{n} \quad (5.80, \text{ а-б}).$$

д) **А.** Однако на практике обычно ограничиваются исследованием одной выборки.

Как же на основании выборочного среднего характеризовать истинное среднее (математическое ожидание) ?

Б. Для этого составляют доверительный интервал вида

$$\bar{X} - \Delta x < MX < \bar{X} + \Delta x \quad (5.81).$$

Центром этого интервала является выборочное среднее \bar{X} , и он с определённой вероятностью включает истинное среднее значение.

В. Таким образом, основная задача статистической обработки - это установление размера интервала (Δx) при заданной вероятности нахождения в нём MX .

Ключевое значение для решения этой задачи играют рассчитываемые оценки дисперсии.

е) А. Выборочное стандартное отклонение (точнее, его квадрат) находят путём усреднения квадратов отклонения x_1 от x_{cp} :

$$s^2 = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n (x_i - x_{cp})^2 \quad (5.82).$$

Как видно, для отличия от σ^2 - дисперсии генеральной совокупности - используется другое обозначение.

Б. Если сделать n выборок, то величины s^2_1 тоже образуют некоторое распределение.

Так вот, оказывается, центр этого распределения (Ms^2) несколько смещён относительно σ^2 (DX), а именно, Ms^2 в $n/(n-1)$ раз меньше σ^2 .

В. Поэтому выборочной оценкой дисперсии считают величину, скорректированную в отношении указанного факта:

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \times \sum_{i=1}^n (x_i - x_{cp})^2 \quad (5.83).$$

Т.е. здесь в знаменателе фигурирует уже не n (число измерений), а $n-1$, что равносильно умножению s^2 на $n/(n-1)$.

Опять-таки для отличия используется иное обозначение - S^2 вместо s^2 .

Г. Ясно, что заметное значение эта поправка имеет лишь при малом числе измерений.

ж) А. Наконец, согласно табл. 5. IV, можно получить также оценку \overline{DX} - дисперсии средних значений.

Б. Она рассчитывается по формуле, аналогичной (5.80, б):

$$m = S/\sqrt{n} \quad (5.84).$$

Данную оценку называют ошибкой среднего или стандартным отклонением среднего.

5.4.2. Доверительный интервал при известном σ^2

Итак, как определить границы интервала (5.81) ?

Вначале будем считать, что дисперсия генеральной совокупности известна. Хотя так практически никогда не бывает, данное допущение важно как первый этап решения общей задачи (т.е. при неизвестном σ^2).

а) В соответствии с (5.73), можно записать вероятность того, что среднее значение \bar{X}_1 , полученное в единичной выборке, будет находиться в некоем интервале $a \pm \delta$:

$$P(a - \delta \leq \bar{X}_1 \leq a + \delta) = 2 \Phi(\delta/\sigma_x) \quad (5.85).$$

где $\Phi(\delta/\sigma)$ - табличная функция Лапласа ((5.66) и табл. 5.III), а σ_x - дисперсия средних значений (5.80).

б) Такова же вероятность того, что при известном значении \bar{X}_1 истинное среднее значение $a = MX$ находится в интервале $\bar{X} \pm \delta$.

Это демонстрируется следующими выкладками:

$$P(a - \delta \leq \bar{X}_1 \leq a + \delta) = P(|a - \bar{X}_1| \leq \delta) = P(\bar{X}_1 - \delta \leq a \leq \bar{X}_1 + \delta) \quad (5.86, \text{ а-б}).$$

В обоих случаях речь идёт о том, что модуль $|a - \bar{X}_1|$ не превышает δ .

в) А. Будем выражать величину интервала δ в величинах, кратных σ_x , для чего введём U - аргумент функции Лапласа (5.67.а):

$$U = \delta/\sigma_x, \quad \delta = U \cdot \sigma_x \quad (5.87, \text{ а-б}).$$

Б. Тогда формула расчёта вероятности (того, что MX , или a , находится в интервале $\bar{X} \pm U \cdot \sigma_x$) приобретает вид:

$$P\left(\bar{X} - U \cdot \sigma_x \leq a \leq \bar{X} + U \cdot \sigma_x\right) = 2 \Phi(U) \quad (5.88).$$

г) Пример 1. А. Пусть интервал равен $\bar{X} \pm 2\sigma_x$.

Так же, как в (5.74), находим:

$$P\left(\bar{X} - 2 \cdot \sigma_x \leq a \leq \bar{X} + 2 \cdot \sigma_x\right) = 2 \Phi(2) = \underline{0,9544} \quad (5.89).$$

Б. Отличие же от примера (5.74) состоит в следующем. -

Тогда вычислялась вероятность обнаружения случайной величины x при единичном испытании в области $\bar{MX} \pm 2\delta$.

Сейчас же - вероятность нахождения истинного среднего (\bar{MX}) в области $\bar{X} \pm 2\delta_x$.

где \bar{X} - среднее по одной выборке.

а δ_x - среднеквадратичное отклонение совокупности средних значений.

д) Пример 2. **А.** Теперь, наоборот, зададимся вероятностью

$$P = 0,98.$$

Б. Тогда, исходя из (5.88), определяем значение функции Лапласа:

$$\Phi(U) = P/2 = 0,49 \quad (5.90, a),$$

а из таблицы 5.III - соответствующее значение аргумента:

$$U = U(\Phi) = 2,33 \quad (5.90, б).$$

В. Это позволяет, учитывая (5.87, б), записать доверительный интервал для указанной вероятности:

$$\bar{MX} \equiv a = \bar{X} \pm \delta = \bar{X} \pm U \cdot \delta_x = \bar{X} \pm 2,33 \cdot \delta_x \quad (5.91).$$

5.4.3. Распределения

"хи-квадрат" и Стьюдента

А как обстоит дело в тех обычно встречающихся ситуациях, когда дисперсия генеральной совокупности δ^2 (а с ней и δ_x^2) не известна?

а) Распределение дисперсии средних значений.

А. В предыдущем случае (когда считалось, что δ известна) мы использовали функцию Лапласа от величины

$$U = \delta/\delta_x = (\bar{X} - a)/\delta_x \quad (5.92, a),$$

Теперь же, при неизвестных δ^2 и δ_x^2 , мы вынуждены использовать вместо δ_x её оценку, т.е. m , что даёт новую величину:

$$t \equiv (\bar{X} - a)/m \quad (5.92, б).$$

Поэтому важно, как варьирует (распределяется) m .

Б. Заметим: сама по себе m характеризует разброс средних значений \bar{X}_1 в совокупности n случайных выборок (табл. 5. IV).

Но разные совокупности выборок, очевидно, могут давать не вполне совпадающие значения m_1 (ведь m — лишь оценка σ_x).

Оттого-то и надо учитывать вариабельность m .

В. Обычно этот вопрос рассматривают в отношении не m , а производной от неё величины:

$$\chi^2 \equiv \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X}_1 - a)^2}{\sigma_x^2} = \frac{n-1}{\sigma_x^2} \times \underbrace{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (\bar{X}_1 - a)^2}_{m^2} = \boxed{(n-1) \cdot m^2 / \sigma_x^2} \quad (5.93, a-b).$$

При этом χ^2 обозначается как нормированная дисперсия средних значений, а $n-1 \equiv k$ — т.н. число степеней свободы.

Г. Поскольку m^2 варьирует вокруг σ_x^2 , то сама χ^2 , очевидно, варьирует вокруг k , т.е.

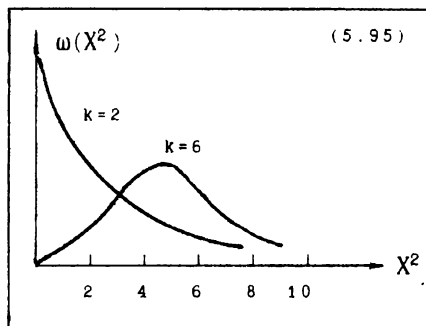
$$M\chi^2 = k \quad (5.94).$$

Д. Так вот, главное здесь состоит в том, что величина χ^2 распределена по т.н. закону "хи-квадрат" (5.95).

Форма этого распределения зависит от k :

I. при малых k оно асимметрично, так что максимум сдвинут влево от среднего значения (k).

II. по мере же увеличения k , т.е. перемещения профиля вправо по оси χ^2 , распределение медленно приближается к нормальному.



6) Распределение Стьюдента (или t -распределение).

А. Вернёмся к величине t (5.92, 6):

$$t_1 = \frac{\bar{X}_1 - a}{m_1} = \frac{\bar{X}_1 - a}{X_1 \cdot \sigma_x / \sqrt{n-1}} \quad (5.96).$$

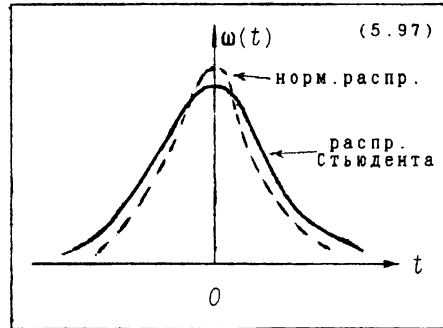
Б. В этой величине числитель варьирует по нормальному закону, а квадрат знаменателя - по закону "хи-квадрат".

В. Результирующее распределение - это т.н. распределение Стьюдента.

Оно напоминает по форме нормальное, но при малых n (k) является более пологим (5.97).

Однако с возрастанием k оно быстро приближается к нормальному,

так что при $k \geq 60$ эти два распределения можно считать тождественными.



5.4.4. Доверительный интервал при неизвестном σ^2

а) А. Из свойств распределения Стьюдента следует:

при $k \geq 60$ ($n \geq 61$) вероятность нахождения истинного среднего значения в заданном интервале можно находить по формуле (5.88), в которой надо заменить U на t , а σ_x на m :

$$P \left(\bar{X} - t \cdot m \leq \alpha \leq \bar{X} + t \cdot m \right) = 2 \Phi(t) \quad (5.98).$$

Б. И, следовательно, доверительный интервал с надежностью 95 %, по аналогии (5.89), определяется условием:

при $k \geq 60$ и $P = 0,95$

$$MX \equiv \alpha \approx \bar{X} \pm 2,0 \cdot m \quad (5.99).$$

б) А. Но при меньших k (и n) заменять распределение Стьюдента нормальным нельзя и необходимо пользоваться не таблицей функции Лапласа (вида табл. 5.III), а таблицей для t -распределения.

Б. В последней обычно приводятся значения t (размеры интервала $t \cdot m$) для заданных уровней достоверности P и объема выборки (n): $t = t(P, n)$.

В. Вот некоторые значения из этой таблицы.

Табл. 5.V

n		5	10	20	30	40	50	60	∞
P	0,95	2.78	2.26	2.093	2.045	2.023	2.009	2.001	1.960
	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	0,99	4.60	3.25	2.861	2.756	2.708	2.679	2.662	2.576

Г. В частности, согласно таблице,

$$\text{для } n = 10 \text{ и } P = 0,95 \quad MX = a \approx X \pm 2,26 \cdot m \quad (5.100).$$

Из сравнения с (5.99) видно, что при относительно небольших n доверительный интервал той же степени надёжности оказывается шире, чем при больших n .

5.5. Система двух случайных величин

5.5.1. Двумерная плотность вероятности

а) А. Нередко две или более случайные величины приходится рассматривать одновременно.

Примеры – координаты броуновской частицы (X, Y, Z) , какой-то функциональный показатель и возраст человека и т.д.

Б. В таких случаях говорят о системе случайных величин или о многомерной случайной величине.

б) Распределение многомерных величин вновь можно характеризовать двумя функциями. Для определённости, будем здесь иметь в виду непрерывное распределение.

А. Интегральная функция распределения (для двумерного варианта):

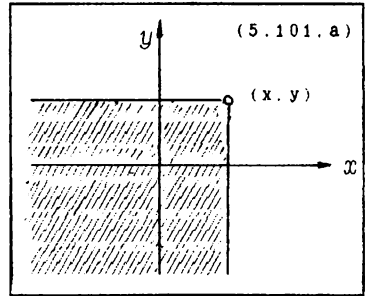
$$F(x, y) = P(X \leq x, Y \leq y) \quad (5.101. а).$$

Это вероятность того, что случайная точка (X, Y) на плоскости XY попадёт в бесконечный квадрант с вершиной (x, y) , расположенный левее и ниже этой вершины (5.101. б).

Б. Плотность совместного распределения:

$$\omega(x, y) = \frac{\partial^2 F(x, y)}{\partial x \cdot \partial y} \quad (5.102).$$

Т.е. функция $F(x, y)$ дифференцируется вначале по одной переменной, а затем - по второй (так что $\omega(x, y)$ - вторая смешанная частная производная).



в) А. Вероятность нахождения точки в некоем прямоугольнике с координатами $x_1 < x < x_2$ и $y_1 < y < y_2$, очевидно, такова:

$$F(x_1 < x < x_2, y_1 < y < y_2) = \int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} \omega(x, y) \cdot dx \cdot dy \quad (5.103, a),$$

Б. Вероятность же нахождения точки во всём пространстве -

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \omega(x, y) \cdot dx \cdot dy = 1 \quad (5.103, б).$$

г) Плотность распределения по каждой из координат связана с плотностью совместного распределения следующим образом:

$$\omega(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \omega(x, y) \cdot dy; \quad \omega(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \omega(x, y) \cdot dx \quad (5.104, a - б).$$

д) А. Случайные величины X и Y могут быть статистически независимыми и независимыми.

Б. При их полной независимости

$$\omega(x, y) = \omega(x) \cdot \omega(y) \quad (5.105),$$

где $\omega(x)$ и $\omega(y)$ - плотности распределения отдельных величин.

Например, так обстоит дело с координатами броуновской частицы.

е) Используют также понятие "условное распределение".

А. Имеется в виду распределение одной из величин (например, Y) при фиксированном значении другой величины (X).

Этой ситуации соответствует *условная плотность вероятности*, обозначаемая $\omega(y/x)$.

Б. Можно доказать, что справедливо соотношение:

$$\omega(x, y) = \omega(y/x) \cdot \omega(x) \quad (5.106).$$

5.5.2. Корреляция случайных величин

Для установления связи между двумя случайными величинами используются следующие характеристики.

а) А. Корреляционный момент (μ_{xy}): i -тые отклонения каждой величины от средних значений умножаются друг на друга и усредняются.

Для генеральной совокупности это следует записать через математические ожидания:

$$\mu_{xy} = M[(X - MX) \cdot (Y - MY)] \quad (5.107, a),$$

а для выборки - через соответствующие оценки:

$$\mu_{xy} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X}) \cdot (y_i - \bar{Y}) \quad (5.107, б).$$

Б. Нетрудно убедиться, что корреляционный момент можно записать и в виде:

$$\mu_{xy} = M(X \cdot Y) - MX \cdot MY \quad (5.108, a),$$

или (для выборки)

$$\mu_{xy} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \times \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (5.108, б).$$

б) А. Для независимых случайных величин отклонения $x_i - \bar{X}$ и $y_i - \bar{Y}$ тоже независимы, отчего произведения $(x_i - \bar{X}) \cdot (y_i - \bar{Y})$ для различных i имеют разный знак и, в итоге, друг друга гасят.

Математическое ожидание μ_{xy} равно нулю:

$$\mu_{xy} = M(X - MX) \times M(Y - MY) = 0 \cdot 0 = 0 \quad (5.109).$$

Б. Если же колебания (флуктуации) величин согласованы, то отклонения x_1 и y_1 от \bar{X} и \bar{Y} при всех i имеют либо одинаковый, либо различный знак, что даёт постоянный по знаку вклад в μ_{xy} .

В. Можно убедиться, что максимально возможное значение μ_{xy} равно $b_x \cdot b_y$.

Действительно, возьмём средний квадрат следующей величины и раскроем скобки:

$$0 < \frac{1}{n} \sum_1 \left[\frac{x_1 - \bar{X}}{b_x} \pm \frac{y_1 - \bar{Y}}{b_y} \right]^2 = \quad (5.110, a).$$

$$= \underbrace{\frac{1}{n} \sum_1 \frac{(x_1 - \bar{X})^2}{b_x^2}}_1 \pm \underbrace{\frac{2}{n} \sum_1 \frac{(x_1 - \bar{X})}{b_x} \cdot \frac{(y_1 - \bar{Y})}{b_y}}_{2 \mu_{xy} / b_x \cdot b_y} + \underbrace{\frac{1}{n} \sum_1 \frac{(y_1 - \bar{Y})^2}{b_y^2}}_1 = \quad (5.110, б).$$

$$= 2 \cdot (1 - \mu_{xy} / b_x \cdot b_y), \text{ откуда } \boxed{\mu_{xy} < b_x \cdot b_y} \quad (5.110, в-г).$$

в) А. Отсюда естественно вводится коэффициент корреляции:

$$\boxed{r_{xy} \equiv \mu_{xy} / b_x \cdot b_y} \quad (5.111).$$

Б. Ясно, что это безразмерная характеристика, которая для независимых случайных величин равна нулю, а для статистически зависимых величин не может быть по модулю больше 1:

$$\boxed{-1 < r_{xy} < 1} \quad (5.112).$$

5.5.3. Линейная регрессия

а) А. Пусть X и Y – статистически зависимые случайные величины. Тогда одну можно приблизённо представить как функцию другой; в простейшем случае – как линейную функцию:

$$y \approx \alpha \cdot x + \beta \equiv g(x) \quad (5.113).$$

Б. Как определить параметры α и β ?

б) А. Используют метод наименьших квадратов:

ищут такие α и β в функции $g(x)$, чтобы среднее от $[y_1 - g(X)]^2$ приняло минимально возможное значение.

Б. Из этого условия следует система уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [y_i - g(X)]^2 \right) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [y_i - g(X)]^2 \right) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5.114, \text{а-б}).$$

Из неё можно найти:

$$\beta = r \cdot b_y / b_x, \quad \alpha = \bar{Y} - r \cdot \frac{b_y}{b_x} \cdot \bar{X} = \bar{Y} - \beta \cdot \bar{X} \quad (5.115, \text{а-б}).$$

в) А. Функция $g(x)$ с такими коэффициентами называется линейной регрессией Y на X ; после подстановки α и β она приобретает вид:

$$g(x) = \bar{Y} + r \cdot \frac{b_y}{b_x} \cdot (x - \bar{X}) \quad (5.116, \text{а}).$$

Б. Само же соотношение (5.113) можно переписать в виде уравнения прямой:

$$y - \bar{Y} = r \cdot \frac{b_y}{b_x} \cdot (x - \bar{X}) \quad (5.116, \text{б}).$$

В. В случае исследования выборки в этих формулах, естественно, фигурируют оценки b_y и b_x , т.е. S_y и S_x .

Г. Параметр β называется коэффициентом линейной регрессии Y на X .

г) А. Разумеется, связь между X и Y может быть не только линейной, но и более сложной.

Б. Однако коэффициент корреляции принимает максимальное значение (по модулю) при наличии именно линейной связи между флуктуациями X и Y (что является достаточно очевидным).

В. Если предполагается иная функциональная зависимость, например, $y = \sin x$, то необходимо исследовать наличие линейной регрессии для соответствующим способом преобразованных случайных

величин: в данном примере - для Y и $\sin x$.

5.5.4. Нормальный закон распределения двумерной случайной величины

а) Для двумерной случайной величины нормальный закон распределения таков:

$$\omega(x, y) = \frac{1}{2\pi \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y \cdot \sqrt{1 - r_{xy}^2}} \times e^{-\frac{(u_x^2 - 2 \cdot r_{xy} \cdot u_x \cdot u_y + u_y^2)}{2(1 - r_{xy}^2)}}$$

(5.117, а).

где

$$u_x = (x - x_{cp})/\sigma_x \quad u_y = (y - y_{cp})/\sigma_y \quad (5.117, б-в).$$

а r_{xy} - коэффициент корреляции величин X и Y .

б) А. Легко убедиться, что если $r_{xy} = 0$, то приходим к соотношению (5.105):

$$\omega(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_x} e^{-\frac{(x - x_{cp})^2}{2 \cdot \sigma_x^2}} \times \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_y} e^{-\frac{(y - y_{cp})^2}{2 \cdot \sigma_y^2}} = \omega(x) \cdot \omega(y) \quad (5.118).$$

где для каждой составляющей получается нормальное распределение.

Б. Таким образом, в данной ситуации понятия некоррелированности и статистической независимости двух случайных величин совпадают.

в) А. При других же способах распределения может оказаться так, что две зависимые величины являются некоррелированными.

Б. Пример - случайные величины $x = \sin \zeta$ и $y = \cos \zeta$, где ζ - случайная величина.

При этом x и y - явно зависимые величины: между ними - жёсткая связь; но коэффициент корреляции равен нулю (доказательство обоих этих положений опускаем).

В. Такие статистически зависимые, но некоррелированные, величины называются *ортгоналными*.

г) Возвращаясь к двумерному распределению (5.117), тоже без доказательства отметим еще два обстоятельства. -

При наличии такого распределения величины X и Y ,

А. во-первых, связаны линейной регрессией (5.116, б),

Б. а во-вторых, сами распределены тоже по нормальному закону (с теми же параметрами: соответственно, $\alpha_x = x_{cp}$, β_x и $\alpha_y = y_{cp}$, β_y), даже если они являются статистически зависимыми.

Р а з д е л II.

Ф И З И Ч Е С К А Я Х И М И Я

Глава 6. Основные понятия

6.1. Важнейшие величины, константы и единицы их измерения

6.1.1. Величины и константы

Обзор сведений из физической химии начнём с перечисления величин и констант, наиболее часто используемых в расчётах.

а) Абсолютная температура, T . – В температурной шкале Кельвина за нуль принята такая температура, при которой, если бы газовые законы Гей-Люссака и Шарля оставались справедливыми, объём и давление газа свелись бы к нулю:

$$0^{\circ}\text{K} \approx -273,16^{\circ}\text{C} \quad (6.1, \text{a}).$$

Отсюда

$$0^{\circ}\text{C} \approx 273^{\circ}\text{K}, \quad 25^{\circ}\text{C} \approx 298^{\circ}\text{K}, \quad 37^{\circ}\text{C} \approx 310^{\circ}\text{K} \quad (6.1, \text{б-г}).$$

б) А. Число Авогадро, N_A – количество молекул в 1 моле вещества:

$$N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль} \quad (6.2).$$

Б. Число Фарадея, F – заряд 1 моля эквивалентов вещества (о количестве эквивалентов см. п. 6.2.1):

$$F = 96485 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{В} \cdot \text{моль}} \right) \quad (6.3).$$

В. Заряд электрона, e (т.н. элементарный заряд); вычисляется через числа Фарадея и Авогадро:

$$e = F/N_A \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \approx 4,803 \cdot 10^{-10} \text{ электростатических ед.}$$

(6.4, а-б).

в) А. Газовая постоянная, R - фигурирует в качестве коэффициента пропорциональности в уравнении идеального газа:

$$P \cdot W / n \cdot T = \text{const} = R, \text{ или } P \cdot W = n \cdot R \cdot T \quad (6.5, \text{а-б}).$$

Б. Вот абсолютные значения R в разных единицах:

$$R \approx 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \approx 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \quad (6.6, \text{а-б}).$$

а также значения $R \cdot T$ при наиболее часто встречающихся температурах:

$$\left. \begin{aligned} R \cdot T_{298} &\approx 2480 \text{ Дж/моль} \approx 24,4 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \\ R \cdot T_{298} \cdot \ln x &\approx 5700 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \cdot \lg x \\ R \cdot T_{310} &\approx 2580 \text{ Дж/моль} \approx 25,4 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \end{aligned} \right\} \quad (6.7, \text{а-в}).$$

В. Постоянная Больцмана, k_B - это, по существу, газовая постоянная, только отнесённая не к 1 молю, а к 1 молекуле вещества:

$$k_B = R/N_A \approx 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град} \quad (6.8).$$

г) Объём 1 моля газа при нормальных условиях, W_0 - для его вычисления надо в уравнение состояния идеального газа (6.5, б) подставить "нормальные условия": $T_0 = 273,16 \text{ K } (0^\circ\text{C})$ и $P_0 = 1 \text{ атм}$, а также $n = 1$ и R (6.6):

$$W_0 = R \cdot T_0 / P_0 \approx 22,4 \text{ л} \quad (6.9).$$

д) А. Скорость света - скорость распространения в вакууме электромагнитных волн:

$$c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ м/с} \quad (6.10).$$

Согласно теории относительности, это предельная скорость, возможная в природе.

Б. Постоянная Планка, h - коэффициент пропорциональности, связывающий энергию кванта электромагнитного излучения, или фотона, с его частотой ν или длиной волны λ :

$$w = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda, \text{ где } h \approx 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \quad (6.11, \text{а-в}).$$

е) Ускорение силы тяжести, g - рассчитывается из закона всемирного тяготения:

$$P = m \cdot g = F = \gamma \cdot \frac{m \cdot M_3}{(R_3 + h)^2} \quad (6.12),$$

где гравитационная постоянная γ , масса и средний радиус Земли, соответственно, равны

$$\gamma \approx 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{с}^2; \quad M_3 \approx 5,98 \cdot 10^{24} \text{ кг}, \quad R_3 \approx 6,37 \cdot 10^6 \text{ м} \quad (6.13, \text{ а-в}),$$

На поверхности Земли ускорение силы тяжести таково:

$$g = \gamma \cdot M_3 / R_3^2 \approx 9,807 \text{ м/с}^2 \quad (6.14),$$

6.1.2. Метрические единицы массы, длины и объёма

Суммируем также связь между наиболее употребляемыми единицами измерения физических и физико-химических величин. Этому посвящены настоящий и три последующих пункта.

а) Для обозначения более мелких или более крупных единиц, по сравнению с основными, в метрической системе используются приставки. -

Табл. 6. I

Деци (д)	Сантиметры (с)	Милли (м)	Микро (мк)	Нано (н)	Пико (п)
10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}
—	—	Кило (к)	Мега (М)	Гига (Г)	Тера (Т)
		10^3	10^6	10^9	10^{12}

б) Единицы массы, т.

А. В системе СГС - 1 грамм (г); в системе СИ - 1 килограмм.

Б. В соответствии с табл. 6. I, производные 1 грамма таковы:

$$1 \text{ г} = 10^3 \text{ мг} = 10^6 \text{ мкг} = 10^9 \text{ нг} = 10^{12} \text{ пг} \quad (6.15),$$

В. Часто приходится переходить от граммов и их производных к молекулярным единицам массы – дальтонам (п.6.2.1). При этом

$$1 \text{ Да} = 1 \text{ г} / N_A \approx 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,66 \cdot 10^{-21} \text{ мг} = \dots = 1,66 \cdot 10^{-12} \text{ нг} \quad (6.16.а).$$

И обратно:

$$1 \text{ г} = N_A \text{ Да} \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ Да} \quad (6.16.б).$$

в) Единицы длины, l.

А. В системе СИ – 1 метр (м); в системе СГС – 1 см.

Б. Производные 1 метра (в соответствии с табл.6.I), а также 1 дециметра (ими приходится пользоваться, переходя к объёму, выраженному в литрах) таковы. –

Табл. 6. II

$1 \text{ м} = 10 \text{ дм} = 10^2 \text{ см} = 10^3 \text{ мм} = 10^6 \text{ мкм} = 10^9 \text{ нм} = 10^{12} \text{ пм}$
$0,1 \text{ м} = 1 \text{ дм} = 10 \text{ см} = 10^2 \text{ мм} = 10^5 \text{ мкм} = 10^8 \text{ нм} = 10^{11} \text{ пм}$

В. Используется также внесистемная единица:

$$1 \text{ ангстрем (Å)} = 10^{-1} \text{ нм} = 100 \text{ пм} \quad (6.17).$$

г) Единицы объёма, V.

А. В системе СИ – м³; в химии чаще используется 1 литр (л).

Б. Табл. 6. III

$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ дм}^3 = 10^6 \text{ см}^3 = 10^9 \text{ мм}^3 = 10^{18} \text{ мкм}^3 = 10^{27} \text{ нм}^3 = 10^{36} \text{ пм}^3$
$10^{-3} \text{ м}^3 = 1 \text{ л} = 10^3 \text{ см}^3 = 10^6 \text{ мм}^3 = 10^9 \text{ мкм}^3 = 10^{18} \text{ нм}^3 = 10^{27} \text{ пм}^3$

6.1.3. Единицы измерения силы и давления

Напомним: когда хотят сказать, что речь идёт не о самой величине, а о её размерности, символ данной величины заключают в квадратные скобки.

а) Сила, F. А. Размерность силы следует из второго закона

Ньютона:

$$[F] = [m] \cdot [a] = \begin{cases} (\text{система СИ}) & = \text{кг} \cdot \text{м} / \text{с}^2 = \text{н (ньютон)} & (6.18. \\ (\text{система СГС}) & = \text{г} \cdot \text{см} / \text{с}^2 = \text{дина} & \text{а-б}). \end{cases}$$

где a - ускорение.

При этом $1 \text{ н} = 10^7 \text{ дина}$ (6.18, в).

Б. Внесистемная единица силы - 1 кГ. Это сила, равная весу (на Земле) тела массой 1 кг:

$$1 \text{ кГ} = 1 \text{ кг} \cdot g \approx 9,8 \text{ н} \quad (6.19).$$

б) Давление. **А.** Давление - сила, действующая перпендикулярно поверхности на единицу её площади.

Б. В системе СИ давление измеряется в паскалях, Па:

$$[P] = [F]/[S] = \text{н} / \text{м}^2 = \text{Па} \quad (6.20).$$

В. Кроме того, используются такие величины, как

1 атмосфера (давление атмосферы на поверхности Земли при нормальных условиях) и
мм ртутного столба, или торричелли (торр):

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст. (торр)} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \quad (6.21, \text{а-б}).$$

Г. Иногда также говорят о т.н. технической атмосфере, которая близка по величине к обычной атмосфере:

$$1 \text{ техн. атм} = 1 \text{ кГ/см}^2 = \frac{9,807 \text{ н}}{10^{-4} \text{ м}^2} \approx 0,98 \cdot 10^5 \text{ Па} \quad (6.22, \text{а-б}).$$

6.1.4. Единицы измерения термодинамических величин

а) А. Многие термодинамические величины имеют размерность энергии.

Это - U , внутренняя энергия,
 Q , теплота,
 W , работа,
 H , энтальпия,
 G , энергия Гиббса.

(Подробнее об этих понятиях - в главах 9 и 10).

Б. Поэтому их размерность следует из формулы расчёта работы (произведения силы на расстояние):

$$[U] = [Q] = [w] = [H] = [G] = [F] \cdot [l] = \begin{cases} \text{н} \cdot \text{м} = \text{Дж} \\ \text{дин} \cdot \text{см} \left(\frac{\text{г} \cdot \text{см}^2}{\text{с}^2} \right) = \text{эрг} \end{cases} \quad (6.23, \text{ а-б}).$$

Как видно, в системе СИ единицей является джоуль.

В. Вот 5 способов его представления:

$$\left. \begin{aligned} 1 \text{ Дж} &= 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 / \text{с}^2 = 1 \text{ н} \cdot \text{м} \text{ (ньютон} \cdot \text{метр)} = \\ &= 1 \text{ Вт} \cdot \text{с} \text{ (ватт} \cdot \text{секунда)} = \\ &= 1 \text{ Кл} \cdot \text{В} \text{ (кулон} \cdot \text{вольт)} = \\ &\approx 0,00987 \text{ л} \cdot \text{атм} \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} &(6.24. \\ &\text{а-д}). \end{aligned}$$

Среди них - представление

III. через единицы мощности и времени (1 ватт - мощность, при которой за 1 с совершается работа в 1 Дж)

IV. через электрические единицы (см. следующий пункт),

V. через единицы объёма и давления; последнее следует из расчёта:

$$1 \text{ л} \cdot \text{атм} = 10^{-3} \text{ м}^3 \times 1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2 = 101,325 \text{ Дж} \quad (6.25).$$

Г. В системе СГС единицей энергии, как указано в (6.23, б), является эрг; нетрудно найти, что

$$1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг} \quad (6.26).$$

Д. Наконец, энергию измеряют и в калориях:

$$1 \text{ кал} \approx 4,184 \text{ Дж} \quad (6.27).$$

1 калория - энергия (теплота), необходимая для нагревания 1 г воды на 1 градус.

Е. Очень часто все вышеназванные термодинамические величины приводятся к 1 молю вещества, что обозначается верхней чертой:

$$[\bar{U}] = [\bar{Q}] = [\bar{w}] = [\bar{H}] = [\bar{G}] = \begin{cases} \text{Дж/моль} \\ \text{кал/моль} \end{cases} \quad (6.28).$$

Если к тому же эти величины относятся к стандартным условиям (25° С и давление 1 атм, а в случае энергии Гиббса - ещё и стандартное состояние, напр., 1 М концентрация), то используется верхний символ "°": Н°, G° и т.д. Единицами измерения, очевидно, вновь являются Дж/моль и кал/моль.

б) Энтропия (см. главу 9) имеет размерность приведённой тепло-

ты, т.е. энергии, отнесённой к единице температуры (и к 1 молю вещества):

$$[S] = [Q]/[T] = \text{Дж/моль} \cdot \text{град} \quad (6.29).$$

6.1.5. Единицы измерения электрических величин

а) А. Количество электричества, q :

$$[q] = \begin{cases} (\text{система СГСЭ}) = \text{э.с.е.} \\ (\text{система СИ}) = \text{кулон} \end{cases} \quad (6.30).$$

Б. При этом э.с.е. (электростатическая единица заряда, или просто единица заряда СГСЭ) -

- такой заряд, который действует в вакууме на равный ему заряд, удалённый на 1 см, с силой в 1 дину.

В. Что касается кулона, то он определяется иным способом (через ток) и связан с единицей СГСЭ соотношением:

$$1 \text{ Кл} \approx 3 \cdot 10^9 \text{ э.с.е.} \approx 6,23 \cdot 10^{18} \text{ е} \quad (6.31).$$

б) Разность потенциалов, $\Delta\Psi$, или напряжение:

$$\text{в системе СИ} \quad [\Delta\Psi] = [w]/[q] = \text{Дж/Кл} = \text{В (вольт)} \quad (6.32).$$

1 в - такая разность потенциалов между двумя точками электрического поля, когда при перемещении из точки в точку положительного заряда в 1 Кл совершается работа в 1 Дж.

в) А. Напряжённость электрического поля (E) в какой-либо его точке - это сила, действующая в данной точке на единичный положительный заряд; отсюда

$$[E] = [F]/[q] = \text{н/Кл} \quad (6.33, \text{а}).$$

Б. С другой стороны, из сопоставления этого выражения с предыдущим ясно, что $\Delta\Psi$ и E связаны друг с другом так же, как работа и сила.

Поэтому чаще напряжённость выражают не в н/Кл, а через единицы разности потенциалов и длины:

$$[E] = [\Delta\Psi]/[l] = \text{В/см} \quad (6.33, \text{б}).$$

В. И действительно, для линейного однородного поля E - ни что иное, как падение напряжения на единице длины.

в) Электрический ток, I .

А. За единицу тока (ампер, A) принимают ток, при котором через поперечное сечение проводника за 1 с проходит заряд в 1 кулон:

$$[I] = A = [q]/t = \text{Кл/с} \quad (6.34, \text{а}).$$

Б. В то же время из закона Ома следует, что 1 A выражается через единицы электрического напряжения (B) и сопротивления (Om):

$$[I] = A = [U]/[R] = B/Om \quad (6.34, \text{б}).$$

**6.2. Характеристики содержания вещества:
количество, плотность, концентрация**

**6.2.1. Способы выражения количества
химических веществ**

Помимо обычной массы (измеряемой в $г$ или $Да$; п.6.1.2) существует ряд других характеристик массы и количества веществ.

а) А. Молекулярная масса, M – это масса молекулы вещества, складывающаяся из масс составляющих её атомов и измеряемая в дальтонах.

Б. За 1 $Да$ принимается ${}^1/_{12}$ массы атома углерода:

$$1 \text{ Да} = m(C)/12 \quad (6.35).$$

б) Количество молей вещества, n .

А. 1 моль – это M граммов вещества; отсюда

$$n = m/M \quad (6.36).$$

Б. Независимо от природы вещества, 1 моль всегда содержит N_A молекул.

Поэтому, выражая массу веществ в молях, мы можем сравнивать количество их молекул.

в) Количество эквивалентов вещества (по старому: количество грамм-эквивалентов), $n_{\text{э.кв}}$.

А. Многие молекулы или ионы по кислотно-основным или окислительно-восстановительным свойствам эквивалентны β молекулам (ионам), соответственно, одноосновной кислоты, однокислотного основания или моноэлектронного донора (акцептора) электронов.

Б. Например, в Ca(OH)_2 - два эквивалента основания, ион MnO_4^- в реакции восстановления до Mn^{2+} принимает 5 электронов, отчего в этом случае для него $\beta=5$;

в реакции же восстановления до MnO_2 тот же ион принимает лишь 3 электрона, т.е. здесь $\beta=3$.

В. Так вот, количество эквивалента вещества (применительно к конкретной реакции) - это количество в молях условных эквивалентных частиц:

$$n_{\text{экв}} = \beta \cdot n \quad (6.38, \text{а}).$$

Г. Через данное понятие формулируется т.н. закон эквивалентов: вещества (1 и 2) взаимодействуют друг с другом в **эквивалентных количествах** (т.е. в таких количествах, которые равны по содержанию химических эквивалентов):

$$n_{\text{экв. 1}} = n_{\text{экв. 2}} \quad (6.38, \text{б}).$$

г) Количество осмолей вещества, $n_{\text{ос}}$.

А. Для электролита, диссоциирующего при растворении на i частиц, 1 осмоль - это M/i граммов вещества.

(Точнее, под i надо понимать изотонический коэффициент; п.15.1.1)

Отсюда

$$n_{\text{ос}} = \frac{m}{M/i} = i \cdot n \quad (6.39).$$

Б. Например, для глюкозы $i = 1$, для разбавленного раствора NaCl $i \approx 2$, для такого же раствора Na_2SO_4 $i \approx 3$.

6.2.2. Плотность

а) А. Плотность однородного объекта - это количество вещества, приходящееся на единичный объем объекта:

$$\rho = m/W \quad (6.40, \text{а});$$

единицы её измерения:

$$[\rho] = \begin{cases} \text{кг/м}^3 \\ \text{г/мл} \\ \text{Да/нм}^3 \end{cases} \quad (6.40, \text{б})$$

и связь между ними:

$$1 \text{ г/мл} = 10^3 \text{ кг/м}^3 = N_A \text{ Да/} 10^{21} \text{ нм}^3 \approx 602 \text{ Да/нм}^3 \quad (6.41).$$

Б. Если объект неоднороден, то можно говорить о его средней плотности, исходя из его общей массы m_0 и общего объема W_0 :

$$\rho_{\text{ср}} = m_0/W_0 \quad (6.42).$$

В. В этом же случае можно говорить о плотности в произвольной точке объекта с координатами (x, y, z) :

$$\rho(x, y, z) = \frac{dm}{dW}(x, y, z) = \lim_{x, y, z \rightarrow 0} \frac{\Delta m(x+\Delta x, y+\Delta y, z+\Delta z)}{\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z} \quad (6.43).$$

б) Расчёт средней плотности.

А. Пусть объект включает n компонентов, для которых известны их индивидуальные плотности (ρ_1) , а также доли от общего объёма (ζ_1^w) или массы (ζ_1^m) , приходящиеся на каждый из компонентов.

Б. Зная первые из этих долей, можем найти массы компонентов:

$$m_1 = W_1 \cdot \rho_1 = W_0 \cdot \zeta_1^w \cdot \rho_1 \quad (6.44).$$

Подстановка их в (6.42) даёт формулу расчёта средней плотности через объёмные доли:

$$\rho_{cp} = \sum m_i / W_0 = \sum \zeta_i^w \cdot \rho_i \quad (6.45).$$

Эта формула аналогична соотношению (5.38, а);

причём, в качестве случайных величин x_i выступают ρ_i ,

а в качестве их "весов" p_i — доли ζ_i^w .

В. Если исходить из массовых долей, то последовательно получим:

$$W_1 = m_1 / \rho_1 = m_0 \cdot \zeta_1^m / \rho_1 ;$$

$$\rho_{cp} = \frac{m_0}{\sum W_i} = \frac{1}{\sum \zeta_i^m / \rho_i} \quad (6.46, \text{ а-б}).$$

Здесь уже нет совпадения с соотношением (5.38, а).

Г. Следовательно, для плотностей в качестве "весов" при расчёте среднего могут выступать только объёмные, но не массовые доли.

Впрочем, это не мешает рассчитывать ρ_{cp} и через массовые доли.

в) Соотношения между долями и плотностью компонента (получены **Н. В. Соколовым**)

А. Найдём связь между объёмной и массовой долями компонента

В сложном объекте:

$$\zeta_1^w = \frac{W_1}{W_0} = \frac{m_1}{\rho_1 \cdot W_0} = \frac{m_0 \cdot \zeta_1^m}{\rho_1 \cdot W_0} = \zeta_1^m \cdot \rho_{ср} / \rho_1 \quad (6.47. \text{ а-г}).$$

Б. Как видно, для компонентов с плотностью, большей средней, объёмная доля меньше массовой.

И наоборот.

В. Но заметим: т.к. $\zeta_1^m < 1$, то

$$\boxed{\zeta_1^w < \rho_{ср} / \rho_1} \quad \text{и, аналогично,} \quad \boxed{\zeta_1^m < \rho_1 / \rho_{ср}} \quad (6.48. \text{ а-б}).$$

Т.е. объёмная доля любого компонента не может быть больше отношения $\rho_{ср} / \rho_1$.

а массовая доля не может быть больше обратной величины.

Равенство в обоих случаях имеет место лишь тогда, когда объект состоит только из 1 компонента.

Г. Если у компонента $\rho_1 > \rho_{ср}$ (плотность выше средней), то для него соотношение (6.48,б) тривиально, поскольку и так ясно, что массовая доля всегда не больше 1.

Но остаётся нетривиальным соотношение (6.48,а).

Д. Для компонентов же с $\rho_1 < \rho_{ср}$, наоборот, сохраняет не-тривиальный смысл лишь соотношение (6.48,б)

6.2.3. Концентрация и способы её выражения

А. Концентрация - это количество вещества в единичном объёме объекта.

Б. Поэтому её можно измерять в тех же единицах (г/мл, Да/нм³), что и плотность:

$$[c] = [\rho] \quad (6.49).$$

В. Однако чаще используют другие способы её выражения. -

а) Молярная концентрация, c_M - это количество молей вещества в 1 литре раствора:

$$\boxed{c_M = n/W = m/M \cdot W :} \quad [c_M] = \text{моль/л} \equiv M \quad (6.50, \text{а-б}).$$

б) Осмолярная концентрация, $c_{осм}$ - количество осмолей (п.6.2.1) вещества в 1 литре раствора:

$$c_{osm} = n_{os} / W ; \quad [c_{osm}] = \text{осмоль/л} \quad (6.51, \text{а-б}).$$

в) А. Моляльная концентрация. c_m – количество молей вещества в растворе, приходящееся на 1 кг растворителя:

$$c_m = n / m_{p-ля} (\text{кг}) ; \quad [c_m] = \text{моль/кг} \equiv m \quad (6.52, \text{а-б}).$$

Б. Следующие выкладки устанавливают связь между моляльной и молярной концентрациями (при этом 1 – вещество, 2 – растворитель, 0 – раствор):

$$c_m = \frac{n_1}{W_0} = \frac{n_1 \cdot \rho_0}{m_0} = \frac{n_1 \cdot \rho_0}{m_1 + m_2} = \frac{n_1 \cdot \rho_0}{n_1 \cdot M_1 + m_2} \quad (6.53, \text{а-г}),$$

и после деления числителя и знаменателя на массу растворителя ($m_{p-ля}$) –

$$c_m (\text{моль/л}) = \frac{c_m (\text{моль/кг}) \cdot \rho_0 (\text{кг/л})}{c_m (\text{моль/кг}) \cdot M_1 (\text{кг/моль}) + 1} \quad (6.54).$$

Как видно, для перехода от c_m к c_m надо знать плотность раствора и молекулярную массу растворённого вещества.

г) Осмоляльная концентрация, c_{osm} – количество осмолей вещества, приходящееся на 1 кг растворителя:

$$c_{osm} = n_{os, 1} / m_2 (\text{кг}) ; \quad [c_{osm}] = \text{осмоль/кг} \quad (6.55, \text{а-б}).$$

Очевидно, c_{osm} и c_{osm} связаны соотношением, аналогичным (6.54).

д) Молярные (X_1) и массовые (X_1) доли.

А. Молярная (или молярная) доля какого-либо компонента раствора – это доля молей данного компонента от общего числа молей всех веществ раствора.

Для двухкомпонентной системы (1, вещество + 2, растворитель) это выражается формулами:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} ; \quad X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (6.56, \text{а-б}).$$

Часто используют соотношение:

$$c_1/c_2 = X_1/X_2 \quad (6.56, в).$$

I. Оно безусловно справедливо, если имеется в виду отношение концентраций двух компонентов раствора.

II. Если же речь идёт только об одном веществе в двух разных по концентрации растворах, то, как нетрудно убедиться, данное соотношение, строго говоря, неверно. Но при небольших концентрациях растворённого вещества его тоже можно использовать.

Б. Иногда применяют массовые доли:

$$X_1 = m_1/m_0; \quad X_2 = m_2/m_0 \quad (6.57, а-б).$$

е) А. Процентная концентрация. $c_{\%}$ - это количество вещества в граммах, приходящееся на 100 грамм раствора:

$$c_{\%} = 100 \% \times m_1 (г) / m_0 (г); \quad [c_{\%}] = \% \quad (6.58, а-б).$$

Измеряется в процентах.

Б. Расчёт молярной концентрации через процентную:

$$c_M = \frac{n_1}{W_0} = \frac{m_1}{M_1 \cdot W_0} = \frac{100 \cdot m_1 \cdot \rho_0}{100 \cdot M_1 \cdot m_0}, \quad \text{и}$$

$$c_M = \frac{c_{\%} \cdot \rho_0 (г/л)}{100 \cdot M_1 (г/моль)}$$

(6.59, а-г).

Обратим внимание на то, что здесь плотность раствора выражается в г/л, а не в таких более привычных единицах, как г/мл или кг/л.

ж) А. Грамм-процентная концентрация. $c_{г\%}$ - количество вещества в граммах в 100 мл раствора:

$$c_{г\%} = 100 (\% \cdot мл) \times m_1 (г) / W_0 (мл); \quad [c_{г\%}] = г\%, \text{ или } г/100 мл \quad (6.60, а-б).$$

Измеряется в грамм-процентах.

Б. Расчёт молярной концентрации через грамм-процентную:

$$c_M = \frac{m_1}{M_1 \cdot W_0 (л)} = \frac{m_1 \cdot 1000 (мл/л)}{M_1 \cdot W_0 (мл)}, \quad \text{или}$$

$$c_M = \frac{c_{г\%} (г\%) \cdot 10 (л/\% \cdot л)}{M_1 (г/моль)}$$

(6.61, а-в).

з) А. Молярная концентрация эквивалента вещества (по старому - грамм-эквивалентная концентрация), $c_{\text{э.кв}}$ - количество эквивалентов вещества (п. 6.2.1) в 1 литре раствора:

$$c_{\text{э.кв}} = n_{\text{э.кв}}/W = \beta \cdot c_M; \quad [c_{\text{э.кв}}] = \text{моль/л} \quad (6.62, \text{а-в}).$$

Б. Эта концентрация связана с молярной так же (6.62, б), как количество эквивалентов вещества - с количеством молей (6.38).

Напомним: β показывает, скольким молекулам одноосновной кислоты (однокислотной щёлочи) или одноэлектронного акцептора (донора) эквивалентна одна молекула рассматриваемого вещества.

6.2.4. Концентрация растворённых в жидкости газов

Для растворённых в жидкости газов нередко используют другие (нежели только что приведённые) показатели содержания.

а) А. Напряжение газа X в жидкости, pX - это парциальное давление газа в такой атмосфере над раствором, с которой растворённый в жидкости газ находится в равновесии.

Б. Таким образом, несмотря на термин "напряжение газа в жидкости", фактически речь идёт об уравнивающем давлении над раствором.

В. Измеряется pX в единицах давления (п. 6.1.3):

$$[pX] = [P] \quad (6.63).$$

б) А. Объёмная концентрация газов в растворе, c_w - это приведённый к нормальным условиям ($t = 0^\circ\text{C}$; $pX = 760 \text{ торр}$) объём газа (в л или мл), растворённого в 1 л (1 мл) жидкости:

$$c_w = \frac{n \cdot v}{W_2} \quad (6.64).$$

Очевидно, c_w - безразмерная величина.

Б. Расчёт молярной концентрации газа в жидкости через c_w :

$$c_M = \frac{c_w \text{ (л газа / л жидкости)}}{W_0 \text{ (л газа / моль)}} \quad (6.65),$$

где W_0 - объём 1 моля газа при нормальных условиях (6.9).

в) Зависимость c_w и c_M от pX .

А. Количество газа (объём при нормальных условиях или число

молей), способное раствориться в единице объёма жидкости при данном давлении газа в окружающей среде,

с одной стороны, пропорционально этому давлению,

а с другой стороны, зависит от природы газа и растворителя.

Б. Для объёмной концентрации это выражается соотношением:

$$c_v = K_a \cdot pX / 760 \text{ торр} \quad (6.66, a),$$

где K_a – коэффициент абсорбции Бунзена.

Как видно, K_a – это число л (мл) газа, отнесённое к нормальным условиям, которое растворено в 1 л (мл) жидкости при $pX = 760$ торр;

$$[K_a] = (\text{мл газа}) / (\text{мл жидкости}) \quad (6.66, б).$$

В. Для молярной концентрации влияние парциального давления газа описывается соотношением (называемым законом Генри):

$$c_m = K_p \cdot pX \quad (6.67, a).$$

Здесь K_a – коэффициент растворимости газа. Как видно, он равен молярной концентрации газа в жидкости при $pX = 1$ торр;

$$[K_p] = \text{моль/л} \cdot \text{торр} \quad (6.67, б).$$

Г. Оба коэффициента (K_a и K_p) зависят от природы газа и жидкости, а также от температуры.

Путём подстановки (6.66,а) и (6.67,а) в (6.65) нетрудно убедиться, что связь между коэффициентами такова:

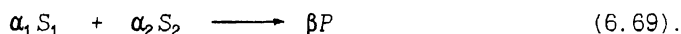
$$K_p = \frac{K_a}{760 \text{ торр} \cdot W_0} \approx 5,87 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{торр}} \times K_a \quad (6.68).$$

6.3. Характеристики реакций:

скорость, константы скорости и равновесия

6.3.1. Скорость реакций и её единицы

а) А. Пусть имеется реакция:



Б. Скорость этой реакции можно характеризовать, исходя

I. из убыли субстратов

II. либо из накопления продуктов.

В. При этом убыль или накопление соответствующих веществ оценивается изменением их

а) количества (в молях), б) массы (в граммах)

в) либо концентрации.

б) А. Если скорость оценивают по изменению количества веществ (в молях), то ориентируются на количество одного из реагентов – например, того или иного субстрата или продукта:

$$\left. \begin{aligned} \nu_n(S_1) \text{ (моль/с)} &= -dn(S_1)/dt \\ \nu_n(S_2) &= -dn(S_2)/dt, \quad \nu_n(P) = -dn(P)/dt \end{aligned} \right\} \quad (6.70, \text{ а-в}).$$

Б. Сопоставляя же между собой скорости, выраженные через число молей разных реагентов, следует учитывать стехиометрические коэффициенты уравнения реакции:

$$\boxed{\nu_n(S_1)/\alpha_1 = \nu_n(S_2)/\alpha_2 = \nu_n(P)/\beta} \quad (6.71).$$

в) А. Если скорость оценивают по изменению массы (в граммах), то предпочтительней ориентироваться на общую массу всех субстратов либо общую массу всех продуктов.

Б. В таком случае скорость, рассчитанная по субстратам, и скорость, рассчитанная по продуктам, равны друг другу (с точностью до знака), без учета стехиометрических коэффициентов:

$$\nu_m \text{ (г/с)} = -dm(S_1+S_2)/dt = dm(P)/dt \quad (6.72, \text{ а-б}).$$

г) Скорость изменения концентрации, ν_c .

А. Из всех видов концентраций (п. 6.2.3–6.2.4) будем иметь в виду здесь только молярную (хотя, разумеется, для расчета скорости можно пользоваться любой).

Б. Очевидно, ν_c просто связана с ν_n :

$$\text{поскольку } c_m(X) = n(X)/W, \quad \text{то } \boxed{\nu_c(X) = \nu_n(X)/W} \quad (6.73).$$

В. Поэтому к v_c относится то, что сказано о v_n :

I. ориентируются на концентрацию какого-либо одного из реагентов, например

$$v_c(S_1) \text{ (M/c)} \equiv -dc_M(S_1)/dt \quad (6.74);$$

II. а скорости, относящиеся к разным реагентам, связаны с помощью стехиометрических коэффициентов.

6.3.2. Константы скорости

а) Закон действующих масс для скорости (зависимость скорости от концентрации).

А. Пусть имеется реакция следующего вида:



Б. Т.н. принцип Гулдберга и Вааге (обобщение экспериментальных фактов) состоит в том, что

скорость реакции прямо пропорциональна произведению степеней концентраций растворённых субстратов, где для достаточно простых реакций показатели степеней – соответствующие стехиометрические коэффициенты:

$$v = k \cdot (c_A)^a \cdot (c_B)^b \quad (6.76).$$

(В некоторых реакциях показатели степени могут отличаться от стехиометрических коэффициентов.)

В. Коэффициент пропорциональности в этой зависимости, k – константа скорости данной реакции.

Таким образом, k численно равна скорости при единичных концентрациях субстратов.

б) А. Обычно в уравнении (6.76) фигурируют молярные концентрации, и v – скорость изменения одной из этих концентраций.

Б. Но, в принципе, концентрации можно выразить любым другим способом, если этот способ связан с c_M неким пересчётным множителем (примеры – c_x и $c_{гx}$; см. (6.59,г) и (6.61,в)).

Тогда данный множитель, взятый в соответствующей степени, войдёт в состав константы скорости.

В. Если же связь – более сложная, как в случае моляльных концентраций (6.54),

то из справедливости соотношения (6.76) для молярных концентраций не может следовать справедливость аналогичного соотношения для другого способа выражения концентраций.

В) Размерность k .

А. Итак, как сказано, чаще всего в (6.76) ν измеряется в М/с, а концентрации – в М.

Но и в этом случае размерность k зависит от порядка реакции, т.е. от значений коэффициентов a и b .

Б. Например, для реакции первого порядка (где реагирует всего 1 молекула субстрата) получаем:

$$a = 1, b = 0; \quad \nu (M_A/c) = k \cdot c_A (M), \text{ откуда } [k] = 1/c \quad (6.77. \text{ а-б}).$$

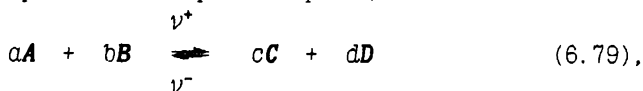
В. Для реакции же второго порядка (где реагируют, например, по 1 молекуле А и В) имеем:

$$a = b = 1; \quad \nu_A (M_A/c) = \nu_B (M_B/c) = k \cdot c_A (M) \cdot c_B (M) \quad (6.78. \text{ а}).$$

$$\text{откуда} \quad [k] = 1/c \cdot M \quad (6.78. \text{ б}).$$

6.3.3. Обратимые процессы

а) А. Пусть теперь имеется обратимая реакция:



т.е. с некоторой скоростью протекает не только прямое, но и обратное превращение.

Б. Пусть также в законе действующих масс для прямой и обратной реакций показатели степеней совпадают со стехиометрическими коэффициентами:

$$\nu^+ = k^+ \cdot (c_A)^a \cdot (c_B)^b; \quad \nu^- = k^- \cdot (c_C)^c \cdot (c_D)^d \quad (6.80. \text{ а-б}).$$

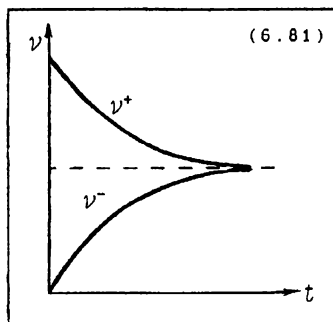
В. Если в начальный момент времени в системе присутствовали только вещества А и В, то в дальнейшем

ν^+ будет снижаться (из-за превращения части веществ А и В в С и D),

а ν^- , изначально равная нулю, будет возрастать (6.81).

Г. Рано или поздно ν^+ и ν^- сравниваются, т.е. устанавливается равновесие: концентрации всех реагентов (А, В, С и D) перестают изменяться.

Концентрации в этом состоянии назы-



ваются равновесными и обозначаются символами $[X]$ (в отличие от неравновесных концентраций c_X).

б) Закон действующих масс для равновесия.

А. Приравнивая правые части уравнений (6.80, а-б) и заменяя концентрации на равновесные, приходят к соотношению:

$$\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{k^+}{k^-} = K_p \quad (6.82).$$

Б. Оно выражает вторую часть закона действующих масс:

в состоянии равновесия обратимой реакции отношение концентраций продуктов и субстратов (взятых в соответствующих стехиометрических степенях) есть величина постоянная (поскольку равно отношению двух постоянных величин - k^+ и k^-).

В. Данное отношение обозначается как константа равновесия.

Как видно, последняя выражается не только через равновесные концентрации, но и (для достаточно простых реакций) через константы скорости.

Г. Константы равновесия также могут иметь разные размерности, что, очевидно, связано с размерностями k^+ и k^- .

Д. Для электролитов более правильно выражать K_p не через концентрации, а через активности веществ (п. 8.4.1).

в) Принцип Ле Шателье.

А. Заметим: постоянным при равновесии является только отношение концентраций, но не сами эти концентрации.

Б. I. Если, например, после установления равновесия ввести в систему дополнительное количество вещества А,

то v^+ станет больше v^- и начнётся превращение части избытка А (вместе с частью от имеющегося количества В) в продукты.

II. В итоге, новое равновесное значение $[A]$ станет больше прежнего, $[B]$ - меньше, а $[C]$ и $[D]$ - опять-таки больше.

III. Но из-за израсходования части добавленного количества А произойдёт ослабление произведённого воздействия на систему (т.е. увеличения концентрации вещества А).

В. Этот факт обобщается принципом Ле Шателье. -

Если находящаяся в равновесии система подвергается внешнему воздействию,

равновесие сдвигается в таком направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.

Г. Причём, под внешним воздействием понимается изменение не только концентраций реагентов, но и других параметров системы - например, температуры.

6.3.4. Микроскопические константы равновесия

а) А. Некоторые процессы сопровождаются поочерёдным отщеплением от вещества (или присоединением к нему) двух или более одинаковых частиц.

Б. Примеры -

I. постепенная диссоциация многоосновных кислот,

II. постепенное связывание субстратов с белком, имеющим несколько центров связывания, и так далее.

б) В общем виде это можно (для случая с $m=2$) представить схемами двух видов.

А. Схема (6.83, а) отражает стадии процесса (связывания или диссоциации),

и константы K_1 , K_2 характеризуют эти стадии.

Б. Схема же (6.83, б) учитывает тот факт, что частицы S связываются с разными центрами вещества А (которые обозначены цифрами 1 и 2),

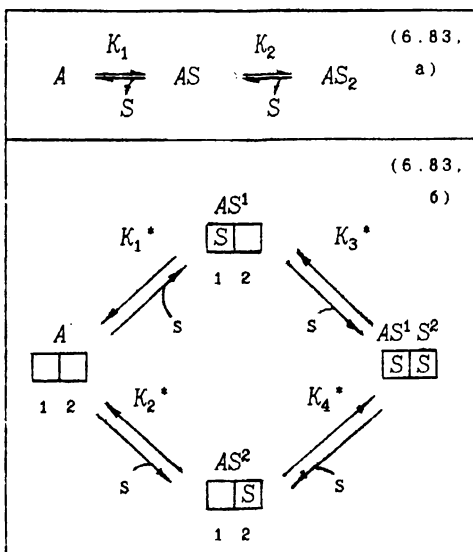
так что первая стадия процесса (6.83, а) осуществляется за счёт реакции либо центра 1, либо центра 2.

То же относится ко второй стадии процесса (6.83, а).

в) А. На схеме (6.83, б) фигурируют т.н. микроскопические константы равновесия.

Б. Каждая из них характеризует реакцию соответствующего центра при определённом состоянии второго центра.

В. Так, K_1^* - равновесная константа связывания S с центром 1 при условии, что центр 2 - свободен.



г) Связь между микро- и макроскопическими константами.

А. Связь между обоими видами констант установим для простейшего случая (когда $m = 2$).

Б. Исходим из определений:

$$K_1^* = \frac{[AS^1]}{[A] \cdot [S]} ; \quad K_2^* = \frac{[AS^2]}{[A] \cdot [S]} \quad (6.84, \text{а-б});$$

$$K_1 = \frac{[AS]}{[A] \cdot [S]} = \frac{[AS^1] + [AS^2]}{[A] \cdot [S]}, \text{ откуда } \boxed{K_1 = K_1^* + K_2^*} \quad (6.85, \text{а-в}).$$

Аналогично можно убедиться, что

$$\boxed{1/K_2 = 1/K_3^* + 1/K_4^*} \quad (6.86).$$

В. Нередко микро- и макроскопические константы попарно или даже все вместе равны. Последнее имеет место при полной независимости связывающих центров.

Когда все K_1^* одинаковы, получаем:

$$K_1 = 2 K^* , \quad K_2 = K^* / 2 \quad (6.87, \text{а-б}).$$

Как видно, в этом случае K_1 вдвое больше, а K_2 - вдвое меньше микро- и макроскопической константы.

Глава 7. Элементы атомно-молекулярной теории

7.1. Газы

7.1.1. Уравнение состояния

а) Работа по изменению объёма газа.

А. Работа, совершаемая газом при расширении от объёма W_1 до W_2 , выражается формулой:

$$w_{расш} = - \int_{W_1}^{W_2} P_{внеш} \cdot dW \quad (7.1, а).$$

Б. Следует обратить внимание на то, что

І. величина работы определяется давлением не в самом газе, а внешним давлением, против которого совершается работа;

ІІ. т.к. $dW > 0$ (объём увеличивается), то знак работы – отрицательный (что и означает, что работа совершается системой, а не над системой).

В. При постоянном внешнем давлении ф-ла (7.1) приобретает вид:

$$w_{расш} = - P_{внеш} \cdot \Delta W \quad (7.1, б).$$

Г. При сжатии газа совершается работа, определяемая величиной внутреннего давления в газе и имеющая положительный знак:

$$w_{сж} = \int_{W_1}^{W_2} P_{внутр} \cdot dW \quad (7.2).$$

б) Уравнение Клайперона-Менделеева.

А. Как уже отмечалось в п.6.1.1. давление, температура и объём идеального газа связаны соотношением:

$$P \cdot W / n \cdot T = const = R, \text{ или } \boxed{P \cdot W = n \cdot R \cdot T} \quad (6.5, а-б).$$

Вторая из приведённых его форм называется уравнением Клайперона-Менделеева, или уравнением состояния идеального газа.

Б. Таким образом, изменение одного из четырёх параметров газа – P , W , T или n (количества в молях) – ведёт к изменению остальных параметров,

но так, что величина $P \cdot W / n \cdot T$ остаётся постоянной и равной R .

в) А. Физический смысл R - это работа расширения одного моля идеального газа при повышении T на 1 градус, когда внешнее давление постоянно и равно внутреннему.

Б. В этом можно убедиться, если записать уравнение (6.5, б) дважды - для T_1 и W_1 , а также для $T_2 = T_1 + 1$ и W_2 , полагая, что $P_1 = P_2$, $n = 1$:

$$- \begin{cases} R \cdot (T_1 + 1) = p \cdot W_2 \\ R \cdot T_1 = p \cdot W_1 \end{cases} \quad (7.3, \text{а-в}).$$

$$R = p \cdot \Delta W = - w_{расш}$$

В. Отсюда, в частности, следует, что для идеального газа величина R равна разности молярной теплоёмкости при постоянном давлении (C_p) и при постоянном объёме (C_v):

$$R = C_p - C_v$$
(7.4).

Д. Действительно, молярная теплоёмкость вещества - это количество теплоты, требующееся для увеличения температуры 1 моля вещества на 1 градус.

При нагревании же 1 моля газа на 1° под постоянным давлением теплота расходуется не только на увеличение внутренней энергии газа (которая, очевидно, в обоих случаях одинакова), но и на работу расширения, которая как раз и равна R .

г) Газовые законы. Из уравнения состояния следуют три закона:

А. Бойля-Мариотта - при постоянной температуре объём обратно пропорционален давлению:

$$\text{при } T = \text{const} \quad P_1 \cdot W_1 = P_2 \cdot W_2 \quad (7.5, \text{а});$$

Б. Гей-Люссака - при постоянном давлении объём прямо пропорционален абсолютной температуре:

$$\text{при } P = \text{const} \quad W_1 / T_1 = W_2 / T_2 \quad (7.5, \text{б});$$

В. Шарля - при постоянном объёме давление прямо пропорционально абсолютной температуре:

$$\text{при } W = \text{const} \quad P_1 / T_1 = P_2 / T_2 \quad (7.5, \text{в}).$$

(Везде подразумевается, что $n = \text{const}$)

д) А. Второе следствие из уравнения состояния – прямая связь между концентрацией газа и его давлением.

Б. Так, если c – количество молей газа в единице объема среды (n/W), приходим к выражениям:

$$c = n/W = P/R \cdot T, \quad \text{или} \quad P = c \cdot R \cdot T \quad (7.6, a-b).$$

7.1.2. Молекулярная природа давления и объема

Природа связи между величинами P и T (закон Шарля) объясняется ещё в курсе элементарной физики. – Давление определяется средней кинетической энергией молекул, а последняя, в свою очередь, прямо связана с температурой.

Вот краткий вывод соответствующих выражений.

а) А. Пусть число молекул газа в единичном объеме (плотность частиц в газе) – l ,

а средняя скорость их движения – v .

Б. Выделим мысленно в газе куб единичного объема (7.7);

хаотические движения в нём молекул можно разбить на 6 потоков – 3 оси (x , y , z) \times 2 направления вдоль каждой оси.

В. Если бы движения всех молекул были однонаправлены, то величина потока (т.е. количество частиц, проходящих через единичное сечение в единицу времени) равнялась бы $l \cdot v$.

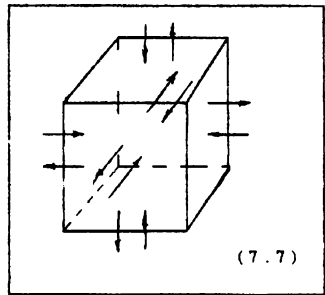
(В этом нетрудно убедиться, рассмотрев проточную систему с направленным движением вещества)

Г. В нашем же случае величина каждого из 6 потоков равна

$$N_1 = \frac{1}{6} \cdot l \cdot v \quad (7.8).$$

Столько частиц, следовательно, проходит через единичную площадку (напр., грань нашего куба) за единицу времени в одном направлении.

Д. Если же прозрачную для частиц грань заменить на непрозрачную площадку, то N_1 – это уже число ударов на неё с одной стороны в единицу времени.



Е. Каждый из ударов сообщает площадке импульс силы, равный изменению количества движения (одна из формулировок третьего закона Ньютона); для абсолютно упругого удара это

$$(F \cdot t)_1 = \Delta(m \cdot v) = 2 \cdot m \cdot v \quad (7.9),$$

Ж. В итоге, получаем следующие формулы для давления (силы, действующей на площадку единичной площади с одной из сторон):

$$P = N_1 \cdot (F \cdot t)_1 = \boxed{\frac{1}{3} \cdot l \cdot m \cdot v^2 = \frac{2}{3} \cdot l \cdot \epsilon_K} \quad (7.10, \text{а-г}).$$

З. В частности, видно, что давление газа прямо пропорционально средней кинетической энергии его молекул (ϵ_K).

(Точнее, речь идёт о кинетической энергии только поступательного движения. В многоатомных же молекулах имеется также вращательное и колебательное движения, тоже дающие вклад в кинетическую энергию.)

б) Зависимость v и ϵ_K от температуры.

А. Умножим обе части соотношения (7.10, в) на объём 1 моля газа (W_1); учитывая, что $l \cdot W_1 = N_A$, получаем:

$$P \cdot W_1 = \frac{1}{3} \cdot N_A \cdot m \cdot v^2 = \frac{1}{3} \cdot M \cdot v^2 = \frac{2}{3} E_K \quad (7.11, \text{а-г}).$$

Б. Теперь в левой части можно заменить $P \cdot W_1$ на $R \cdot T$ [(6.5, б) при $n=1$]; отсюда следует серия соотношений:

$$\boxed{v = \sqrt{3 \cdot R \cdot T / M}} ; \quad \boxed{E_K = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T} ; \quad \boxed{\epsilon_K = E_K / N_A = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T} \quad (7.12, \text{а-в}).$$

В. Краткие комментарии к ним таковы.

I. (7.12, а): средняя скорость, рассчитываемая здесь, это среднеквадратичная, а не среднеарифметическая. скорость движения частиц.

II. (7.12, б): E_K – это кинетическая энергия 1 моля газа.

Как видно, в случае идеального газа (когда нет взаимодействий между молекулами) данная энергия не зависит от природы частиц.

III. (7.12, в): ϵ_K (кинетическая энергия молекул), как и предыдущая величина, прямо пропорциональна температуре.

7.1.3. Распределение молекул газа по скоростям

На самом деле молекулы газа имеют разные скорости движения и, соответственно, разные энергии.

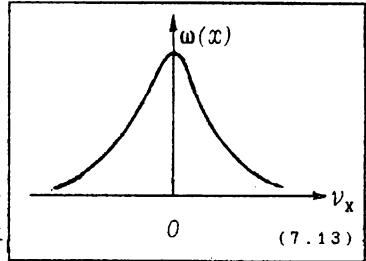
а) Распределение проекций скоростей.

А. Разложим скорость каждой молекулы (V) на составляющие v_x , v_y , v_z .

- Получим множество значений

$$v_{x,1}, v_{y,1}, v_{z,1}.$$

Б. Естественнo считать, что каждое из этих множеств образует нормальное распределение с центром в нуле (7.13).



Действительно, т.к. газ в целом не смещается относительно оси x , то и среднее значение проекций скоростей всех молекул на ось x равно нулю:

$$(v_x)_{cp} = \overline{v_x} = 0 \quad (7.14).$$

В. В то же время, среднеквадратичную скорость по каждой из трёх осей можно найти из формулы (7.12, а):

$$(v_x^2)_{cp} = \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \cdot v^2 = RT/M = k_B \cdot T/m \quad (7.15, \text{а-г}),$$

где m - масса одной молекулы.

Г. Плотность же вероятности для проекций v_x , в соответствии с (5.57), следует записать в виде:

$$\omega(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_x} \cdot e^{-\frac{v_x^2}{2 \cdot \sigma_x^2}} \quad (7.16).$$

Д. При этом, по ф-ле (5.43),

$$\sigma_x^2 = \overline{v_x^2} - (\overline{v_x})^2 = \overline{v_x^2} = R \cdot T/M \quad (7.17).$$

Е. Следовательно, формулу (7.16) можно переписать так:

$$\omega(v_x) = \left(\frac{M}{2\pi \cdot R \cdot T} \right)^{1/2} \times e^{-\frac{M \cdot v_x^2}{2RT}} \quad (7.18).$$

6) Распределение абсолютных скоростей.

А. Проекции v_x , v_y , v_z являются статистически независимыми.

Поэтому плотность вероятности распределения скоростей с заданными проекциями v_x , v_y , v_z , по аналогии с (5.105), такова:

$$\omega(v_x, v_y, v_z) = \omega(v_x) \cdot \omega(v_y) \cdot \omega(v_z) = \quad (7.19, a)$$

$$= \left(\frac{M}{2\pi \cdot R \cdot T} \right)^{3/2} \times e^{-\frac{M \cdot V^2}{2RT}}, \quad \text{где } V^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (7.19, б-в).$$

Б. Но некое значение скорости V может складываться из большого множества различных комбинаций значений v_x , v_y и v_z .

Величина этого множества определяется (в пространстве скоростей) площадью сферы радиуса V , т.е. величиной $4\pi \cdot V^2$.

Поэтому, чтобы перейти к распределению по абсолютной величине скорости, надо умножить (7.19, б) на $4\pi \cdot V^2$:

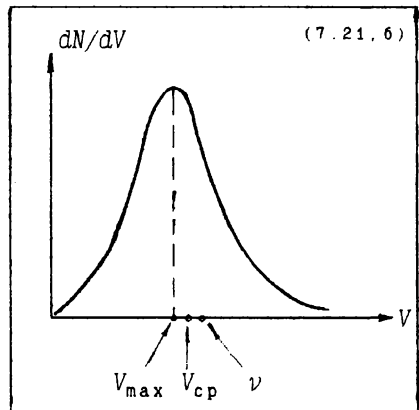
$$\omega(V) = 4\pi \cdot \left(\frac{M}{2\pi \cdot R \cdot T} \right)^{3/2} \times e^{-\frac{M \cdot V^2}{2RT}} \times V^2 \quad (7.20).$$

Тем самым мы получаем т.н. распределение Максвелла по скоростям. (Общий вид таких распределений мы рассматривали в п.5.3.7)

В. Чтобы от плотности вероятности (которая относится к, хотя и произвольной, но одной частице) перейти к плотности распределения по скоростям всего множества частиц, надо умножить (7.20) на их общее число:

$$dN/dV = N_0 \cdot \omega(V) \quad (7.21, a).$$

Ясно, что профиль распределения от этого не меняется (7.21, б).



в) А. Исходя из условия $d\omega(V)/dt = 0$, можно найти скорость V_{\max} , которой соответствует максимум кривой распределения:

$$V_{\max} = \sqrt{2 \cdot RT/M} \quad (7.22).$$

Б. Средняя же арифметическая скорость, рассчитываемая по ф-ле (5.77, б), несколько больше:

$$V_{\text{ср}} = \bar{v} = \sqrt{8 \cdot RT/\pi \cdot M} \approx 1,13 \cdot V_{\max} \quad (7.23).$$

В. Ещё больше среднеквадратичная скорость молекул, рассчитанная раньше (7.12, а):

$$v = (V^2)_{\text{ср}} = \sqrt{3 RT/M} \approx 1,22 \cdot V_{\max} \quad (7.24).$$

7.1.4. Энергия молекул газа

а) Кинетическая энергия. **А.** Из распределения по скоростям можно получить распределение по кинетической энергии молекул (относимой к 1 молю частиц), т.е. по величине

$$E_K = M \cdot V^2 / 2 \quad (7.25, а),$$

Б. Предварительно заметим:

$$V = \sqrt{2 \cdot E_K / M}, \quad dV/dE_K = 1/\sqrt{2 \cdot M \cdot E_K} \quad (7.26, а-б),$$

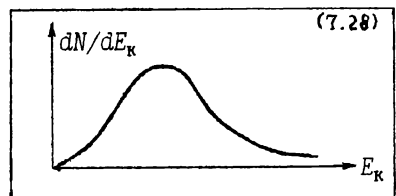
В. Тогда можно найти:

$$\frac{dN}{dE_K} = \frac{dN}{dV} \frac{dV}{dE_K} = \frac{dN}{dV} \cdot \frac{1}{\sqrt{2 \cdot M \cdot E_K}} \quad (7.27, а-б),$$

$$\frac{dN}{dE_K} = \frac{2\pi \cdot N_0}{(\pi \cdot RT)^{3/2}} \times e^{-E_K/RT} \times \sqrt{E_K} \quad (7.27, в).$$

Г. Как видно, это распределение не зависит от массы частиц (в отличие от распределения по скоростям (7.20)).

Аргумент же (кинетическая энергия) входит в показатель экспоненты не во второй, а в первой степе-



ни, что делает распределение более пологим (7.28).

б) Потенциальная энергия. А. Наряду с кинетической энергией, можно говорить и о потенциальной энергии газа.

Б. Действительно, если нагревать газ при постоянном объёме, требуется энергия лишь для увеличения кинетической энергии молекул;

если же нагревать при постоянном давлении, то требуется ещё дополнительная энергия на расширение газа.

В. По существу, здесь происходит сообщение потенциальной энергии стенкам резервуара с газом, сопротивляющимся расширению (например, поднимающемуся поршню с грузом).

Но удобней величину этой энергии относить к газу, а за точку отсчёта взять энергию при $T=0$.

Г. Тогда прирост потенциальной энергии газа равен

$$\Delta E_{\text{пот}} = P \cdot \Delta W = R \cdot \Delta T \quad (7.29, \text{а-б}),$$

а абсолютная величина этой энергии будет такой:

$$\boxed{E_{\text{пот}} = P \cdot W = R \cdot T} \quad ; \quad \boxed{\epsilon_{\text{пот}} = k_B \cdot T} \quad (7.30, \text{а-б}).$$

Первое из выражений (7.30) относится к 1 молю газа, а второе - к 1 молекуле.

7.2. Атомы и взаимодействия между ними

7.2.1. Размеры атомов

а) А. При оценке размеров различных молекул можно исходить из размеров составляющих их атомов.

Б. Но при этом надо иметь в виду, что если свободный атом допустимо считать шарообразным,

то атом, участвующий в образовании химической связи (связей), имеет обычно неправильную форму. -

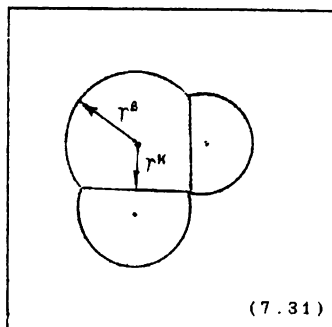
Со стороны связи он как бы сплюснут.

В. Причём, степень "деформации" (уменьшения размера атома с соответствующей стороны) зависит от характера связей.

Г. Поэтому для каждого вида атомов можно составить целый ряд различных "радиусов".

б) А. Ван-дер-ваальсов (контактный) радиус (r^B) – это расстояние от центра (ядра) атома до той его внешней границы, со стороны которой нет взаимодей-
ствия с каким-либо атомом.

Б. Ковалентный радиус (r^K) – расстояние от центра (ядра) атома до внешней границы того атома, с которым образована ковалентная связь.



в) А. Разумеется, эти понятия весьма условны.

Б. Особенно это относится к ковалентному радиусу: вряд ли возможно разделить в ковалентной связи, где кончается один и начинается другой атом.

В. Поэтому при оценке $r^B - r^K$ результирующее сближение ядер атомов при образовании такой связи просто делят поровну между обоими атомами.

В итоге, для многих элементов ковалентный радиус меньше ван-дер-ваальсова примерно на одну и ту же величину:

$$r_1^B - r_1^K \approx 0,080 \div 0,090 \text{ нм} \quad (7.32).$$

г) А. Вот значения этих размеров (в порядке их увеличения) для тех 6 элементов, из которых построена основная часть биоорганических соединений. –

Табл. 7. I

Элементы	H	O	N	C	S	P
r^B , нм	0,120	0,145	0,150	0,160	0,185	0,190
r^K , нм	0,030	0,066	0,070	0,077	0,104	0,110

Б. Как видно, при переходе от H к P ван-дер-ваальсов радиус увеличивается всего в 1,6 раза.

В. Что же касается ковалентного радиуса, то из-за условного способа его определения и вытекающего отсюда соотношения (7.32)

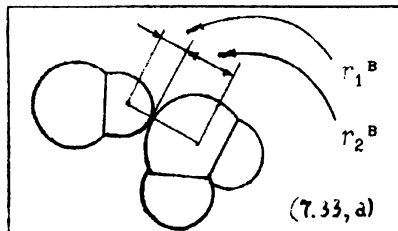
получается, что у первых атомов ковалентная связь снижает размер гораздо сильнее, чем у последних элементов ряда.

7.2.2. Расстояния между атомами

а) Атомы не взаимодействуют.

А. При плотной упаковке молекул (в какой-либо надмолекулярной структуре) или атомов в молекуле

минимальное расстояние между центрами невзаимодействующих атомов определяется ван-дер-ваальсовыми радиусами этих атомов и лишь незначительно меньше их суммы:



$$l^{\min} \approx r_1^B + r_2^B - 0,01 \text{ нм} \quad (7.33, б).$$

Б. В частности, пользуясь этим соотношением и табл.7.І, вычислим минимальное расстояние между центрами атомов водорода:

$$l_{\text{H-H}}^{\min} \approx 2 r_{\text{H}}^B - 0,01 \text{ нм} \approx 0,23 \text{ нм} \quad (7.34).$$

б) Между атомами - ковалентная связь.

А. Если между атомами - одинарная ковалентная связь, то расстояние между центрами атомов, или длина этой ковалентной связи, равно сумме ковалентных радиусов;

в случае же двойной ковалентной связи это расстояние несколько меньше, т.е. атомы "вжимаются" друг в друга ещё сильнее:

$$\begin{array}{l} \text{ков} \\ l_{\text{од}} \approx r_1^K + r_2^K ; \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{ков} \quad \text{ков} \\ l_{\text{дв}} \approx l_{\text{од}} - 0,02 \text{ нм} \end{array} \quad (7.35, а-б).$$

Б. Примеры: расчёт длины связей C-H и C=O -

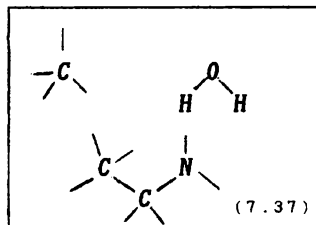
$$l_{\text{C-H}} \approx r_{\text{C}}^K + r_{\text{H}}^K = \underline{0,107 \text{ нм}}; \quad l_{\text{C=O}} \approx r_{\text{C}}^K + r_{\text{O}}^K - 0,02 = \underline{0,123 \text{ нм}} \quad (7.36, а-б).$$

7.2.3. Другие характеристики ковалентной связи

а) Валентные углы.

А. Как известно, с геометрической точки зрения, связи - это просто прямые отрезки, соединяющие центры двух взаимодействующих атомов (7.37).

Б. Углы же между связями одного



атома называются валентными углами.

В. В большинстве случаев эти углы варьируют в пределах $107^\circ - 120^\circ$.

б) Энергия связи.

А. Энергия ковалентной связи - это изменение энтальпии (ΔH), обусловленное замыканием данной связи при образовании вещества из атомов, находящихся в газообразном состоянии.

Б. Принятые оценки $\Delta H_{св}$ таковы (в кДж/моль). -

Табл. 7.II

	Одинарные связи		Двойные связи	
- между одинаковыми атомами	H-H	436	C=C	615
	C-C	346	O=O	402
	O-O	139		
- между разными атомами	C-H	413	C=O {	686 - в форм-альдегиде
	C-O	351		715 - в альдегидах
	C-N	292		728 - в кетонах
	O-H	463		
	N-H	391	C=N	615

В. Однако надо иметь в виду, что это очень грубые оценки, т.к. на самом деле энергия связи (напр. связи C-H) существенно зависит от внутримолекулярного окружения.

7.2.4. Ионные связи

Среди т.н. слабых связей в биологии наиболее важное значение имеют ионные, водородные, ван-дер-ваальсовы и гидрофобные связи.

а) Сила ионной связи.

А. Ионные связи обусловлены кулоновским взаимодействием между заряженными частицами (молекулами, ионами, группами атомов).

Б. Сила взаимодействия определяется законом Кулона:

$$F = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon \cdot r_0^2} = k \cdot \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{\epsilon \cdot r_0^2} \quad (7.38, \text{а-б}),$$

где

q_1 и q_2 - заряды частиц в единицах количества электричества (п. 6.1.5);

z_1 и z_2 - заряды частиц относительно элементарного заряда e , т.е. имеют безразмерные значения ± 1 , ± 2 и т.д.;

r_0 - расстояние между центрами частиц (зарядов),

ϵ - диэлектрическая проницаемость,

k - коэффициент пропорциональности, имеющий следующие значения:

$$\left. \begin{array}{l} \text{система СГСЭ: } k = 1 \\ \text{система СИ: } k = 9,011 \cdot 10^9 \text{ м} \cdot \text{В/Кл} \end{array} \right\} \quad (7.39, \text{а-б}).$$

б) Энергия ионной связи.

А. Энергия ионной связи - это, по существу, энергия одного заряда, находящегося в электрическом поле второго заряда.

Б. Поэтому она определяется той работой, которая совершается (системой или над системой) при перемещении первого заряда из бесконечности в данную точку поля второго заряда.

В. Следовательно, для нахождения энергии необходимо проинтегрировать силу взаимодействия по dr от бесконечности до r_0 :

$$U = - \int_{\infty}^{r_0} F \cdot dr = - k \cdot \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{\epsilon} \cdot \left(\frac{1}{\infty} - \frac{1}{r_0} \right) \quad (7.40, \text{а-б}),$$

откуда

$$U = k \cdot \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{\epsilon \cdot r_0} \quad (7.40, \text{в}).$$

Г. При расчёте по этой формуле, как всегда, важно, чтобы все единицы были в одной системе измерения - СГСЭ или СИ:

СГСЭ	СИ
$U(\text{эрг}) = \frac{z_1 \cdot z_2 \times e^2 (\text{э.с.е.}^2)}{\epsilon \times r_0 (\text{см})}$	$U(\text{Дж}) = k \left(\frac{\text{м} \cdot \text{В}}{\text{Кл}} \right) \times \frac{z_1 \cdot z_2 \times e^2 (\text{Кл}^2)}{\epsilon \times r_0 (\text{м})}$
	(7.41, а-б).

Д. Заметим также: если заряды - разноимённые, то формула

(7.40, в) даёт отрицательный знак энергии. Это значит, что энергия зарядов на расстоянии r_0 меньше, чем на бесконечном их удалении друг от друга.

Для одноименных зарядов $U > 0$: энергия на расстоянии r_0 больше, чем при бесконечном удалении.

в) Пример. - Вычислим энергию взаимодействия ионов Na^+ и Cl^- , находящихся на расстоянии $r_x = 1$ нм друг от друга.

А. Используя радиусы этих ионов -

$$r_{Na^+} \approx 0,095 \text{ нм}, \quad r_{Cl^-} \approx 0,181 \text{ нм} \quad (7.42, \text{а-б}),$$

- можно найти расстояние между их центрами:

$$r_0 = r_x + r_{Na^+} + r_{Cl^-} \approx 1,276 \cdot 10^{-9} \text{ м} \quad (7.43).$$

Б. В водном растворе $\epsilon \approx 80$.

Для указанных ионов $z_1 = 1$, $z_2 = -1$.

В. Подставляя все эти величины и $e \approx 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл (6.4, а) в формулу (2.40, в), находим:

$$U \approx -0,23 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}; \quad U^0 = U \cdot N_A \approx -1,36 \text{ кДж/моль} \quad (7.44, \text{а-б}).$$

Первое значение относится к паре взаимодействующих ионов, а второе - к 1 молю каждого из них.

г) А. Если заряженные группы имеют возможность подойти друг к другу вплотную,

то длина ионной связи может быть равна минимальному расстоянию между атомами:

$$l_{\text{ион}} \approx l^{\min} \approx r_1^B + r_2^B = 0,01 \text{ нм} \quad (7.45).$$

Б. В таком случае энергия ионной связи варьирует (по модулю) в следующих пределах:

$$U^{\text{ион}} \approx 5 + 20 \text{ кДж/моль} \quad (7.46).$$

7.2.5. Водородные связи

а) А. Атом водорода, уже связанный ковалентной связью с электрофильным атомом (Э_1), может участвовать в связи также с другим электрофильным атомом (Э_2).

Б. При этом связь $\text{H} \cdots \text{Э}_2$ может находиться как на одной прямой со связью $\text{Э}_1 - \text{H}$ (тогда связь - более прочная),

так и под углом к ней (7.47, а-б).

б) Длина связи.

А. Длина водородной связи - это расстояние между центрами атомов Э_1 и Э_2 (а не между центрами H и Э_2 !).

Б. Если связи $\text{Э}_1 - \text{H}$ и $\text{H} \cdots \text{Э}_2$ - на одной прямой, то длина водородной связи на 0,06-0,12 нм меньше, чем сумма соответствующих размеров, относящихся к случаю отсутствия данной связи:

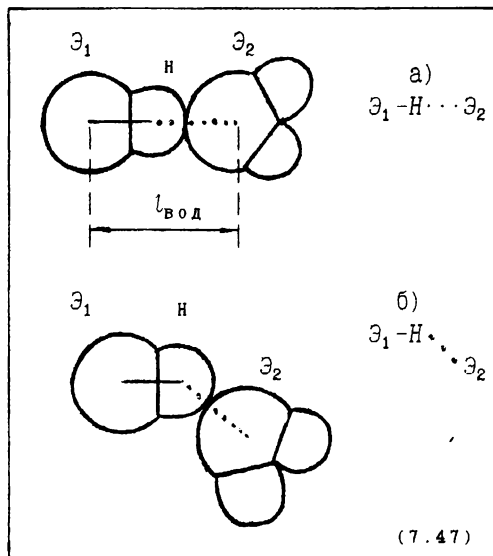
$$l_{\text{вод}} \approx l_{\text{ков}, \text{H}} + r_{\text{H}} + r_2 - (0,06 \div 0,12 \text{ нм}) \quad (7.48).$$

В. Вот длина двух конкретных видов водородной связи:

$$l_{\text{H}-\text{H} \cdots \text{N}} \approx l_{\text{ков}, \text{H}-\text{H}} + r_{\text{H}} + r_{\text{N}} - 0,08 \text{ нм} \approx 0,29 \text{ нм} \quad (7.49, \text{а}),$$

$$l_{\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}} \approx l_{\text{ков}, \text{O}-\text{H}} + r_{\text{H}} + r_{\text{O}} - 0,09 \text{ нм} \approx 0,27 \text{ нм} \quad (7.49, \text{б}).$$

Г. Очевидно, если связи $\text{Э}_1 - \text{H}$ и $\text{H} \cdots \text{Э}_2$ не лежат на одной прямой, то длина водородной связи больше, чем определяется формулой (7.48).



в) А. Энергия водородной связи - изменение энтальпии (ΔH) при образовании данной связи.

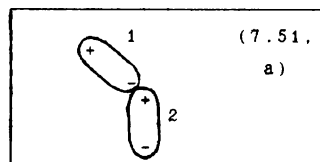
Б. Эта величина варьирует, в зависимости от вида связи и её геометрии, примерно в тех же пределах, что и энергия ионной связи:

$$U^{\text{вод}} \approx 10 \div 30 \text{ кДж/моль} \quad (7.50),$$

7.2.6. Ван-дер-ваальсовы связи

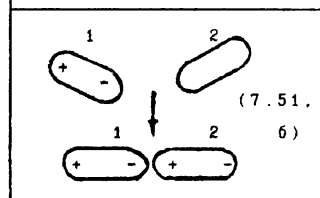
а) В данное понятие включают силы взаимодействия трёх видов.

А. Ориентационные силы - это силы электростатического взаимодействия между диполями, т.е. между поляризованными атомами (7.51, а)



Б. Индукционные силы. - Постоянный диполь одного атома может индуцировать в другом атоме неравномерное распределение электронов,

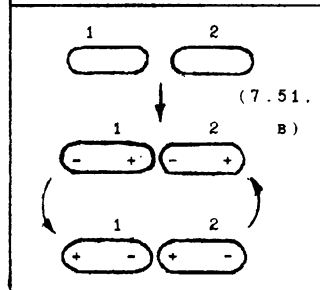
отчего второй атом тоже становится диполем и взаимодействует с первым (7.51, б).



В. Дисперсионные (лондоновские) силы.

- Даже в неполярных в целом атомах вследствие движения электронов могут возникать мгновенные дипольные моменты.

У двух рядом расположенных атомов появление таких моментов синхронизируется, и атомы начинают взаимодействовать (7.51, в).

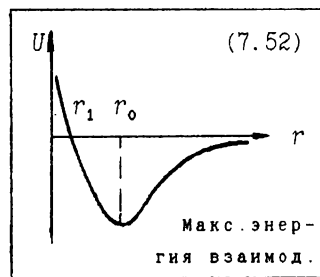


б) Энергия взаимодействия.

А. Все три названных вида сил обратно пропорциональны r^6 .

т.е. очень быстро убывают (по модулю) с увеличением расстояния.

Б. Но на сверхблизких расстояниях (меньших суммы ван-дер-ваальсовых радиусов) начинают сказываться силы отталкивания, обратно пропорциональные r^{12} ,



т.е. очень быстро возрастающие при уменьшении r (7.52).

В. Это представляют в виде потенциала "6-12", или потенциала Леннарда-Джонса:

$$U(r) = -B/r^6 + A/r^{12} \quad (7.53, a),$$

где

$$[U] = \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad [r] = \text{нм}, \quad [A] = \frac{\text{кДж} \cdot \text{нм}^{12}}{\text{моль}}, \quad [B] = \frac{\text{кДж} \cdot \text{нм}^6}{\text{моль}} \quad (7.53, б-д).$$

Г. В расчёте на пару взаимодействующих атомов максимальное значение энергии (при $r = r^{\min}$) примерно таково:

$$U^{\text{вдв}} \approx 0,5 \div 0,7 \text{ кДж/моль} \quad (7.54).$$

Как видно, оно значительно меньше, чем для ионных и водородных связей.

Д. Эффективным же ван-дер-ваальсово взаимодействие между веществами становится тогда, когда одновременно попарно взаимодействуют сразу много атомов этих веществ, т.е. когда последние стерически комплементарны друг другу.

7.2.7. Гидрофобные взаимодействия

А. Если молекулы вещества не взаимодействуют с молекулами воды, то энергетически выгодней, когда они будут объединены друг с другом (7.55).

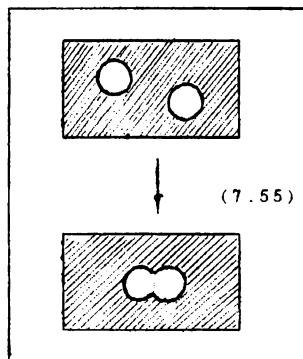
Б. Действительно, тогда уменьшится граница раздела между водой и гидрофобными молекулами.

отчего образуется больше водородных связей между молекулами воды.

В. Таким образом, в основе гидрофобного взаимодействия -

не взаимное притяжение соответствующих молекул (групп атомов), а как бы их отталкивание по направлению друг к другу растворителем (водой).

Г. Гидрофобными обычно являются неполярные вещества и группы.



Глава 8. Кисотно-основное равновесие

8.1. Диссоциация воды и слабых электролитов

8.1.1. pH и диссоциация воды

- а) А.** Как известно, в водном растворе диссоциация кислот ведёт к отщеплению протонов, диссоциация оснований – к отщеплению гидроксил-иона, а диссоциация воды даёт и то, и другое.

Б. Протоны в свободном состоянии, видимо, не существуют: они связываются с молекулами воды, образуя ионы гидроксония:



Но данный факт не сказывается на выводимых соотношениях, отчего можно говорить о концентрации протонов, $[\text{H}^+]$.

В. Эта концентрация, или кислотность раствора, влияет на многие свойства растворённых веществ.

Г. Т.к. $[\text{H}^+]$ обычно измеряется весьма малыми величинами порядка 10^{-x} , где $x > 0$ (хотя возможны и ситуации, когда $x < 0$!), то её принято оценивать просто значением x , или pH :

$$\boxed{\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]} \quad (8.2, \text{a}).$$

Таким образом, pH – это взятый с обратным знаком логарифм молярной концентрации (а точнее, активности) протонов.

Д. Аналогично можно определить и pOH :

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] \quad (8.2, \text{б}).$$

б) Диссоциация воды. **А.** Если пренебречь образованием ионов гидроксония (8.1), то диссоциация воды описывается уравнением:



Б. Экспериментально определена константа равновесия этого обратимого процесса:

$$K_p = K_{H_2O} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \approx 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ М} \quad (8.4).$$

В. В чистой воде общую молярную концентрацию воды (и недиссоциированной, и диссоциированной) можно рассчитать через её плотность ($\rho = 1000 \text{ г/л}$) и массу ($M = 18 \text{ г/моль}$):

$$c_m = n/W = m(g)/M \cdot W(l) = \rho(g/l)/M \quad (8.5, a-b).$$

Т.к. диссоциирует очень малая часть молекул воды, по этой формуле можно оценить и величину $[H_2O]$, фигурирующую в (8.4):

$$\boxed{[H_2O] \approx \rho(H_2O)/M(H_2O) \approx 55,56 \text{ М}} \quad (8.6).$$

Г. Подстановка в (8.4) даёт:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \cdot [H_2O] \approx 10^{-14} \text{ М} \quad (8.7, a).$$

откуда

$$\boxed{pH + pOH = 14} \quad (8.8, b).$$

Д. Но в чистой воде, исходя из уравнения диссоциации (8.3), $[H^+] = [OH^-]$. Следовательно, для воды

$$pH = pOH = 7,0 \quad (8.9).$$

в) А. При добавлении извне протонов или гидроксильных ионов диссоциация воды сдвигается в ту или иную сторону.

Но, согласно (8.4), из-за постоянства K_{H_2O} и $[H_2O]$, всё время

будет сохраняться постоянным произведение $[H^+] \cdot [OH^-]$, а следовательно, и сумма $pH + pOH$.

Б. Таким образом, кислоты и щёлочи влияют лишь на соотношение между pH и pOH , но не влияют на их сумму.

В. Поэтому кислотность и основность среды достаточно характеризовать одним показателем, — например, pH .

г) А. Из уравнения (8.8,б) не следует, как иногда считают, что рН может быть только больше 0 и меньше 14.

Б. В принципе, исходя из определения (8.2,а), для сильной кислоты, полностью диссоциирующей по уравнению



рН может равняться нулю и даже принимать отрицательные значения:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{при } [HA]_0 = 1M & pH \approx -\lg 1 = 0 \\ \text{при } [HA]_0 = 5M & pH \approx -\lg 5 \approx -0,7 \end{array} \right\} \quad (8.11, \text{а-б}).$$

В. Иное дело, что при достаточно высоких концентрациях кислоты подобные расчёты становятся уже неточными,

т.к. эффективная концентрация (активность) кислоты может не совпадать с действительной концентрацией.

Г. Тем не менее, отрицательные значения рН достижимы, равно как и значения, большие 14.

8.1.2. Диссоциация слабых кислот и слабых оснований

а) А. Принципиальное отличие т.н. слабых кислот и оснований (от сильных) состоит в том, что их диссоциация обратима.

Б. При этом и для слабых кислот, и для слабых оснований процесс можно рассматривать как диссоциацию протона, причём, донор протона называется сопряжённой кислотой, а акцептор - сопряжённым основанием. -

Табл. 8. I

Слабая кислота	$RH \rightleftharpoons R^- + H^+ \quad (8.12, \text{а}).$ <p>Пример: $-COOH \rightleftharpoons -COO^- + H^+ \quad (8.12, \text{б}).$</p> <p style="text-align: center;">(сопр.к-та) (сопр.осн.)</p>		
Слабое основание	<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> $RH^+ \rightleftharpoons R + H^+$ $-NH_3^+ \rightleftharpoons -NH_2 + H^+$ <p style="text-align: center;">(сопр.к-та) (сопр.осн.)</p> <p style="text-align: right;">(8.13, а-б)</p> </td><td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>или</p> $R^+ + OH^- \rightleftharpoons ROH$ $+ H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ <hr style="width: 50%; margin: 10px auto;"/> $R^+ + H_2O \rightleftharpoons ROH + H^+$ <p style="text-align: center;">(сопр.к-та) (сопр.осн.)</p> <p style="text-align: right;">(8.14, а-в)</p> </td></tr> </table>	$RH^+ \rightleftharpoons R + H^+$ $-NH_3^+ \rightleftharpoons -NH_2 + H^+$ <p style="text-align: center;">(сопр.к-та) (сопр.осн.)</p> <p style="text-align: right;">(8.13, а-б)</p>	<p>или</p> $R^+ + OH^- \rightleftharpoons ROH$ $+ H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ <hr style="width: 50%; margin: 10px auto;"/> $R^+ + H_2O \rightleftharpoons ROH + H^+$ <p style="text-align: center;">(сопр.к-та) (сопр.осн.)</p> <p style="text-align: right;">(8.14, а-в)</p>
$RH^+ \rightleftharpoons R + H^+$ $-NH_3^+ \rightleftharpoons -NH_2 + H^+$ <p style="text-align: center;">(сопр.к-та) (сопр.осн.)</p> <p style="text-align: right;">(8.13, а-б)</p>	<p>или</p> $R^+ + OH^- \rightleftharpoons ROH$ $+ H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ <hr style="width: 50%; margin: 10px auto;"/> $R^+ + H_2O \rightleftharpoons ROH + H^+$ <p style="text-align: center;">(сопр.к-та) (сопр.осн.)</p> <p style="text-align: right;">(8.14, а-в)</p>		

В. I. Такое представление вполне очевидно для слабой кислоты (8.12, а-б).

II. Оно без труда применимо и тогда, когда, как в случае с аминогруппой (или аммиаком), ионизация основания состоит в присоединении протона. Обратная же реакция - это диссоциация протона (8.13, а-б).

III. Наконец, основание может отщеплять гидроксил-ион. -

Если записать эту реакцию в обратном направлении и сложить с уравнением диссоциации воды,

то результирующий процесс вновь сопровождается диссоциацией протонов (8.14, а-в).

б) А. Итак, и для слабых кислот, и для слабых оснований диссоциацию можно записать в виде уравнения:



где RH - сопряжённая кислота, а R - сопряжённое основание. (Заряд этих веществ, для общности рассмотрения, не указываем)

Б. Константа диссоциации протона обозначается через K_a , а её логарифм, взятый с обратным знаком, - через pK_a :

$$K_p \equiv K_a = \frac{[R] \cdot [H^+]}{[RH]}, \quad -\lg K_a \equiv pK_a \quad (8.16, а-б).$$

В. Уравнение (8.16, а) обычно записывают в логарифмическом виде:

$$\lg K_a = \lg [H^+] + \lg \frac{[R]}{[RH]}, \quad \text{или} \quad \boxed{pH = pK_a + \lg \frac{[R]}{[RH]}} \quad (8.17, а-б).$$

в) На основе этого уравнения решают задачи двух типов.

А. В одном случае в чистую воду вносится слабый электролит с известной концентрацией,

и тогда можно определить устанавливающееся значение pH (см. п. 8.1.4).

Б. В другом случае pH в среде фиксирован (с помощью сильных кислот, оснований, буферных систем), и в такую среду вносится слабый электролит. -

Тогда непосредственно из ур-я (8.17, б) можно определить устанавливающееся отношение концентраций двух форм электролита - $[R]$ и $[RH]$, а значит, и степень его диссоциации (см. следующий пункт).

8.1.3. Влияние заданного pH на степень диссоциации

а) А. Определим степень диссоциации (α) слабого электролита как долю молекул в состоянии сопряженного основания:

$$\alpha \equiv \frac{[R]}{[RH]_0} = \frac{[R]}{[RH] + [R]} \quad (8.18, \text{а-б}),$$

Б. При таком определении

I. для слабой кислоты α - это, действительно, степень диссоциации, т.е. доля диссоциированных молекул;

II. а для слабого основания, при диссоциации которого отщепляется гидроксил-ион (8.14), доля диссоциированных молекул, очевидно, равна $1-\alpha$.

б) (*) А. Из уравнения (8.17, б) выразим концентрацию $[RH]$ (сопряженной кислоты):

$$[RH] = [R] \cdot 10^{pK_a - pH} \quad (8.19).$$

Б. Подставляем это выражение в (8.18, б) и сокращаем на $[R]$:

$$\alpha = \frac{1}{10^{pK_a - pH} + 1} \quad (8.20).$$

Получающаяся формула показывает, как зависит α от pH среды.

в) А. В частности, из неё следует:

$$\text{I. при } pH = pK_a \quad \alpha = 0,5 \quad (8.21, \text{а}),$$

$$\text{II. при } pH = pK_a + 1,5 \quad \alpha = \frac{1}{10^{-1,5} + 1} \approx 0,97 \quad (8.21, \text{б}),$$

$$\text{III. при } pH = pK_a - 1,5 \quad \alpha = \frac{1}{10^{1,5} + 1} \approx 0,03 \quad (8.21, \text{в}),$$

Б. Это означает, что

I. если pH в точности равно pK_a данного электролита, то диссоциировано 50% молекул последнего;

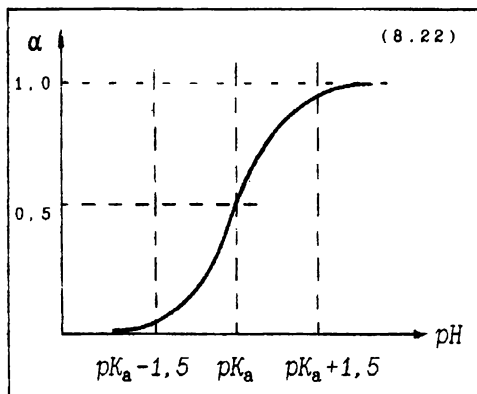
II. если pH на 1,5 единицы больше pK_a , то в состоянии сопряженной кислоты - 97% частиц;

III. если же pH на 1,5 единицы меньше pK_a , то в этом состоянии - всего 3% частиц.

г) Поэтому обычно считают, что практически весь процесс диссоциации происходит в интервале

$$pK_a \pm 1,5,$$

а за границами этого интервала почти все частицы - в состоянии сопряженной кислоты (при $pH < pK_a - 1,5$) или сопряженного основания (при $pH > pK_a + 1,5$) (8.22).



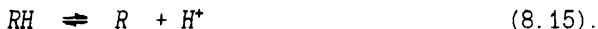
8.1.4. Расчёт pH для простейших систем: раствор слабой кислоты

А. Теперь рассмотрим чистые растворы слабых электролитов и определим, какое значение pH устанавливается под влиянием самого такого электролита.

Б. Это значение pH называется изоионной точкой.

В. Начнём с раствора слабой кислоты.

а) А. Исходим из уравнения диссоциации



Б. Концентрация протонов, создаваемая даже слабой кислотой, на несколько порядков больше той, что создаётся диссоциацией воды. Поэтому можно записать:

$$[R] \approx [H^+], \quad [RH] = [RH]_0 - [R] \approx [RH]_0 - [H^+] \approx [RH]_0 \quad (8.23. \text{ а-б}).$$

где $[RH]_0$ - общая концентрация слабой кислоты. На последнем этапе учтено, что в чистом растворе слабой кислоты диссоциирует лишь

малая часть молекул (в чём мы убедимся чуть позже).

В. Подставляем $[R]$ и $[RH]$ в формулу (8.17, б):

$$pH \approx pK_a + \lg \frac{[H]}{[RH]_0} = pK_a - pH - \lg [RH]_0 \quad (8.24, а-б).$$

Г. Отсюда

$$pH \approx \frac{1}{2} \cdot (pK_a - \lg [RH]_0) \quad (8.25).$$

б) Пример. **А.** Каков pH 0,1 М раствора уксусной кислоты ?

Б. Имеем: для уксусной кислоты $pK_a = 4,76$.

Попутно заметим: это означает, что сама константа диссоциации равна

$$K_a = 10^{-4.76} \approx 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ М} \quad (8.26, а).$$

В. Подстановка в (8.25) pK_a и $[RH]_0 = 0,1 \text{ М}$ даёт:

$$pH \approx 2,88 \quad (8.26, б).$$

Г. Сравним: для сильной кислоты в той же концентрации (если не учитывать влияния концентрации на степень диссоциации)

$$[H^+] \approx 10^{-1} \text{ М} \quad \text{и} \quad pH \approx 1 \quad (8.27, а-б).$$

в) Степень диссоциации. **А.** Подставляя (8.25) в (8.20), получаем формулу для расчёта степени диссоциации слабой кислоты в чистом растворе:

$$\alpha \approx \frac{1}{10^{0,5 \cdot pK_a} \cdot \sqrt{[RH]_0} + 1} \quad (8.28, а).$$

Можно записать её и в ином виде, учитывая, что $10^{0,5 \cdot pK_a} = \sqrt{1/K_a}$, и пренебрегая единицей в знаменателе:

$$\alpha \approx \sqrt{K_a / [RH]_0} \quad (8.28, б).$$

Б. Как видно, при разведении раствора слабого электролита (т.е. при уменьшении его концентрации) степень диссоциации увеличивается. Это одно из проявлений принципа Ле Шателье (п. 6.3.3) и обозначается как закон разведения Оствальда.

В. Кроме того, α снижается и с ростом pK_a , т.е. с уменьшением кислотности.

Г. Для 0,1 М раствора уксусной кислоты формула даёт результат: $\alpha \approx 0,013$.

Т.е., действительно, как предполагалось при выводе формулы (8.25), в чистом растворе диссоциирована лишь малая часть молекул.

8.1.5. Расчёт pH для простейших систем (продолжение)

а) Раствор слабого основания.

А. Рассуждаем, как в предыдущем случае. Только вместо (8.23, а) следует записать:

$$[RH] \approx [OH^-] \quad (8.29).$$

Б. Тогда приходим к формулам

I. расчёта pH чистого раствора слабого основания:

$$pH \approx \frac{1}{2} \cdot (14 + pK_a + \lg [RH]_0) \quad (8.30)$$

II. и расчёта доли молекул в состоянии сопряжённого основания:

$$\alpha \approx \frac{1}{10^{(0,5 \cdot pK_a - 7)} \cdot \sqrt{[RH]_0} + 1} \quad (8.31).$$

В. Пример. Для 0,1 М раствора аммиака ($pK_a = 9,25$) по этим формулам получаем:

$$pH \approx 11,13 ; \quad \alpha \approx 0,99 \quad (8.32, \text{а-б}).$$

б) Соль слабой кислоты и сильного основания.

А. Пусть в растворе находится только соль слабой кислоты $KamR$, где Kam^+ – катион сильного основания,

а R^- – анион слабой кислоты.

Б. Совокупность химических процессов такова:



Как видно, кроме диссоциации исходной соли, происходит обрати-

мое связывание протонов частью анионов.

Поэтому pH раствора окажется выше 7,0 – раствор будет основным.

Таким образом, защелачивание среды происходит благодаря слабо-кислотным свойствам аниона R^- .

В. Нетрудно видеть: как и в предыдущем случае (8.29),

$$[RH] \approx [OH^-] \quad (8.34).$$

Поэтому формула расчёта pH аналогична ф-ле (8.30):

$$pH \approx \frac{1}{2} \cdot (14 + pK_a + \lg [R]_0) \quad (8.35),$$

причём, pK_a – это характеристика слабой кислоты HR ,

а $[R]_0$ – общая концентрация в растворе группы R .

Г. Пример. Пусть имеется 0,1 М раствор ацетата Na .

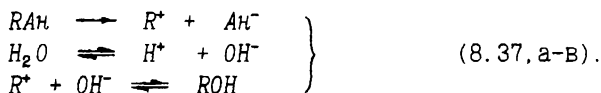
Вспоминаем: для уксусной к-ты $pK_a = 4,76$ (п.8.1.4).

Подстановка этого значения и $[R]_0 = 0,1$ М в ф-лу (8.35) даёт:

$$pH \approx 8,88 \quad (8.36).$$

в) Соль слабого основания и сильной кислоты.

А. Такая соль, очевидно, создаёт в растворе кислую реакцию из-за того, что часть слабоосновных катионов связывает гидроксил-ионы:



Б. Формула расчёта pH аналогична ф-ле (8.25):

$$pH \approx \frac{1}{2} \cdot (pK_a - \lg [R]_0) \quad (8.38),$$

pK_a относится к слабому основанию RON .

В. Пример. Пусть имеется 0,05 М раствор сульфата аммония, $(NH_4)_2SO_4$.

Слабоосновной группой является ион аммония; его общая концентрация – 0,1 М, а $pK_a = 9,25$ (см. выше)

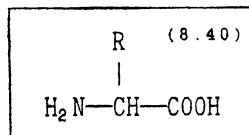
Подстановка даёт:

$$pH \approx 5,1 \quad (8.39).$$

г) Что касается соли слабого основания и слабой кислоты, то здесь формула расчёта pH такова же, как в случае изоионной точки моноаминомонокарбоновой кислоты, рассматриваемой ниже.

8.1.6. (*) *Изоионная точка аминокислот*

а) А. В аминокислотах (АК), как известно, имеются ионогенные группы сразу двух видов - и кислотные, и основные (8.40).



Б. Причём, помимо аминокруппы и карбоксил-группы "остова" молекулы, дополнительная кислотная или основная группа может содержаться и в радикале (R).

В. В связи с этим, аминокислоты делят на три класса - МоноАминоМоноКарбоновые Кислоты (МАМКК), МоноАминоДиКарбоновые Кислоты (МАДКК) и ДиАминоМоноКарбоновые Кислоты (ДАМКК).

б) А. В соответствии с общим определением, изоионная точка той или иной аминокислоты - это pH её чистого раствора.

Б. Будем использовать обозначения:

pK_1 - pK_a карбоксильной группы "остова",

pK_2 - pK_a аминокруппы "остова",

pK_3 - pK_a дополнительной ионогенной (кислотной или основной) группы радикала (если таковая есть).

в) Вот (пока без вывода) формулы расчёта изоионных точек АК.

Табл. 8. I

МАМКК	$pH \approx \frac{pK_1 + pK_2}{2} + \frac{1}{2} \cdot \lg \frac{c_o + K_1}{c_o}$ <p style="text-align: right;">(8.41. а)</p>	<p style="text-align: center;">при $c_o \gg K_1$</p> $pH \approx \frac{pK_1 + pK_2}{2}$ <p style="text-align: right;">(8.41. б)</p>
МАДКК	$pH \approx \frac{pK_1 + pK_3}{2} + \frac{1}{2} \cdot \lg \frac{c_o + K_1}{c_o}$ <p style="text-align: right;">(8.42. а)</p>	<p style="text-align: center;">при $c_o \gg K_1$</p> $pH \approx \frac{pK_1 + pK_3}{2}$ <p style="text-align: right;">(8.42. б)</p>
ДАМКК	$pH \approx \frac{pK_2 + pK_3}{2} - \frac{1}{2} \cdot \lg \frac{10^{14} \cdot c_o \cdot K_3 + 1}{10^{14} \cdot c_o \cdot K_3}$ <p style="text-align: right;">(8.43. а)</p>	<p style="text-align: center;">при $c_o \gg 10^{-14} K_3$</p> $pH \approx \frac{pK_2 + pK_3}{2}$ <p style="text-align: right;">(8.43. б)</p>

г) Дадим краткие комментарии. -

А. МАМКК. I. У всех этих АК кислые свойства карбоксигруппы преобладают над основными свойствами аминогруппы, т.е.

$$\frac{pK_1 + pK_2}{2} < 7 \quad (8.44)$$

Поэтому чистые растворы создают слабокислую среду, pH которой и рассчитывается по формуле (8.41, а),

где c_0 (так же, как в остальных формулах) - молярная концентрация АК.

II. По мере роста этой концентрации pH среды (изоионная точка) постепенно снижается, стремясь к уровню (8.41, б).

Б. МАДКК. I. Здесь общий вид формул остаётся тем же,

но в них фигурируют pK_a только кислых групп (т.к. вместо pK_2 стоит pK_3 - характеристика в данном случае дополнительной кислой группы в радикале).

II. Следовательно, изоионная точка находится в кислой среде; причём, имеет существенно меньшее значение, чем в предыдущем случае.

В. ДАМКК. Соответственно, в формулах для этих АК (8.43) фигурируют pK_a только основных групп; действительно, здесь pK_3 - это уже характеристика дополнительной основной группы в радикале.

д) Наконец, приведём вывод первой из представленных формул, т.е. формулы (8.41, а) для МАМКК.

А. Избыток водородных ионов в среде - это разность между числом протонов, потерянных карбоксилатами, и числом протонов, связавшихся с аминогруппами:

$$[H^+] = [-COO^-] - [-NH_3^+] \quad (8.45)$$

Б. Выражаем $[-COO^-]$ и $[-NH_3^+]$ через степени диссоциации α_1 и α_2 ; затем используем формулу (8.20) и проводим обычные преобразования:

$$[H^+] = \alpha_1 \cdot c_0 - (1 - \alpha_2) \cdot c_0 = c_0 \cdot (\alpha_1 + \alpha_2 - 1) = \quad (8.46, а-б)$$

$$= c_0 \cdot \left(\frac{1}{\frac{pK_1 - pH}{10} + 1} + \frac{1}{\frac{pK_2 - pH}{10} + 1} - 1 \right) = \quad (8.46, в)$$

$$= c_0 \cdot \left(\frac{K_1}{[H^+] + K_1} + \frac{K_2}{[H^+] + K_2} - 1 \right) = c_0 \cdot \frac{K_1 \cdot K_2 - [H^+]^2}{([H^+] + K_1) \cdot ([H^+] + K_2)} \quad (8.46, \text{г-д}).$$

В. Отсюда приходим к кубическому уравнению относительно $[H^+]$:

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 \cdot (K_1 + K_2 + c_0) + K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+] - c_0 \cdot K_1 \cdot K_2 = 0 \quad (8.47, \text{а}).$$

Подчёркнутыми членами из-за их малости можно пренебречь.

Г. Остаётся редуцированное уравнение:

$$[H^+]^2 \cdot (K_1 + c_0) \approx c_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \quad (8.47, \text{б}).$$

которое можно прологарифмировать:

$$2 \cdot \lg [H^+] \approx \lg (K_1 \cdot K_2) + \lg \frac{c_0 + K_1}{c_0} \quad (8.47, \text{в}).$$

Д. Отсюда, после перехода к рН и рК, и получается формула (8.41, а):

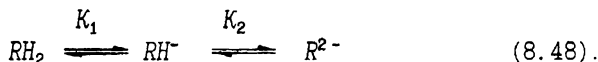
$$\text{рН} \approx \frac{\text{рК}_1 + \text{рК}_2}{2} + \frac{1}{2} \cdot \lg \frac{c_0 + K_1}{c_0}$$

8.2. Двухосновные кислоты (основания)

8.2.1. Уравнение диссоциации

а) А. Вновь (как в п.8.1.3) вернёмся к ситуации, когда вещество находится в среде с фиксированным рН.

Б. Только теперь обратимся к веществу с двумя ионогенными группами, т.е. такому, которое способно к диссоциации двух протонов по уравнению:



б) А. Каждая стадия диссоциации характеризуется своей константой:

$$K_1 = \frac{[\text{RH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{RH}_2]} ; \quad K_2 = \frac{[\text{R}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{RH}^-]} \quad (8.49, \text{а-б}).$$

Б. Не надо путать эти константы с микроскопическими константами, характеризующими способность к ионизации конкретной химической группы в веществе, т.е. с величинами K_a .

Правда, если $K_{a,1} \gg K_{a,2}$, то, согласно (6.85-6.86),

$$K_1 \approx K_{a,1}, \quad \text{а} \quad K_2 \approx K_{a,2}.$$

в) Заметим, что аминокислоты (из класса МАММК), очевидно, тоже можно рассматривать как соединения вида RH_2 . (Несущественное в данном случае отличие касается лишь заряда соответствующих форм АК.)

Так что обсуждаемая ниже проблема относится и к ним.

г) Вопрос же состоит в том, каково относительное содержание каждой из трёх форм вещества (RH_2 , RH^- , R^{2-}) при определённом pH и как это распределение зависит от pH ?

8.2.2. pH -функции Михаэлиса

а) А. Исходя из (8.49,а-б), выразим через $[RH^-]$ равновесные концентрации остальных двух форм вещества:

$$[RH_2] = \frac{[RH^-] \cdot [H^+]}{K_1}, \quad [R^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [RH^-]}{[H^+]} \quad (8.50, \text{ а-б}).$$

Б. Тогда уравнение баланса всех форм вещества можно записать так:

$$[R]_0 = [RH_2] + [RH^-] + [R^{2-}] = [RH^-] \cdot f_{RH} \quad (8.51, \text{ а}),$$

где

$$f_{RH} = \frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]} \quad (8.51, \text{ б}).$$

При этом f_{RH} - т.н. функция Михаэлиса для формы RH^- .

В. Из (8.51,а) видно, что обратная ей величина равна

$$\frac{1}{f_{RH}} = \frac{[RH^-]}{[R]_0} = \zeta_{RH} \quad (8.52),$$

т.е. это доля формы RH^- среди всех молекул вещества R .

б) А. Точно так же можно выразить концентрации всех трёх форм через концентрацию формы RH_2 или формы R^{2-} .

Б. При этом будем получать:

$$[R]_0 = [RH_2] \cdot f_{RH_2} \quad \text{или} \quad [R]_0 = [R^{2-}] \cdot f_R \quad (8.53, \text{а-б}),$$

где

$$f_{RH_2} = 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2},$$

$$f_R = \frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1$$

(8.54, а-б).

а обратные величины ($1/f_{RH_2}$ и $1/f_R$) – это доля соответствующих форм вещества.

8.2.3. Зависимость ζ_1 от pH

Используя pH-функции, нетрудно определить, как меняется относительное содержание той или иной формы при изменении pH.

а) А. Так, доля промежуточной формы вещества описывается функцией

$$\zeta_{RH} = 1/f_{RH} = \frac{K_1 \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2} \quad (8.55).$$

Б. Можно убедиться, что график этой функции имеет экстремум (максимум):

$$d\zeta_{RH}/d[H^+] = 0 \quad \text{при} \quad [H^+]_0 = \sqrt{K_1 \cdot K_2}, \quad \text{т.е. при} \quad pH_0 = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

(8.56, а-в).

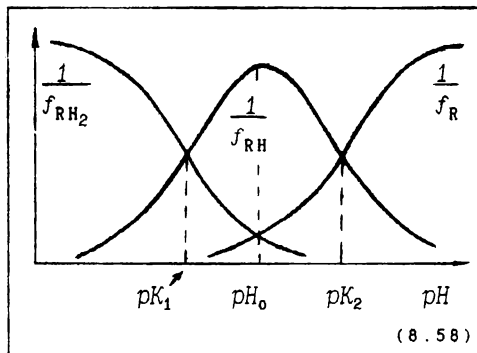
Как и следовало ожидать, на оси pH максимум находится точно посередине между значениями pK_1 и pK_2 , где

$$pK_1 = -\lg K_1 \quad (8.57)$$

В. А при $[H^+] \rightarrow 0$ или $[H^+] \rightarrow \infty$ $\zeta_{RH} \rightarrow 0$.

Г. Следовательно, график – это колоколообразная кривая (8.58).

б) Такой же анализ показывает, что графики для ζ_{RH} и ζ_R представлены сиг-



МОИДНЫМИ (а значит, МОНОТОННЫМИ) кривыми.

в) Т.е. при низком pH (высокой концентрации водородных ионов) почти всё вещество – в форме RH_2 ;

при снижении pH постепенно достигает максимума доля формы RH , а при ещё больших значениях pH основной становится форма R .

г) А. Определим, чему конкретно равна максимальная доля промежуточной формы.

Б. Для этого подставим (8.56,б) в (8.55):

$$\max \zeta_{RH} = \frac{1}{1 + 2 \cdot \sqrt{K_2/K_1}} = \begin{cases} 1 & \text{при } K_2 \ll K_1 \\ 1/2 & \text{при } K_2 = \frac{1}{4} \cdot K_1 \end{cases} \quad \begin{matrix} (8.59. \\ \text{а-б}). \end{matrix}$$

В. Видно, что если pK_1 и pK_2 достаточно удалены друг от друга на шкале pH (т.е. $K_2 \ll K_1$), то в средней точке между ними почти всё вещество находится в промежуточной форме.

Г. Другой крайний случай состоит в том, что две ионогенные группы вещества совершенно одинаковы и, следовательно, K_2 всего вчетверо меньше K_1 (согласно (6.87,а-б), "ближе" находиться друг к другу эти макроскопические константы не могут).

Тогда в средней (между pK_1 и pK_2) точке pH на промежуточную форму приходится всего 50 % вещества (8.59,б). И по 25 %, очевидно, – на каждую из двух остальных форм.

8.2.4. Определение K_1 и K_2

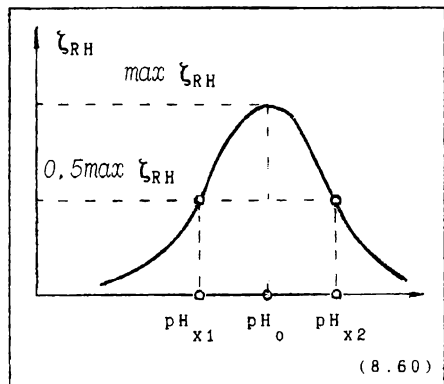
а) А. Если можно экспериментальным путём определять ζ_{RH} (содержание промежуточной формы),

то по графику зависимости ζ_{RH} от pH можно найти константы K_1 и K_2 .

Б. Для этого на графике надо найти три значения pH :

pH_0 – положение максимума,

pH_{x1} и pH_{x2} – точки, в которых высота кривой равна половине максимальной (8.60).



б) А. Действительно, концентрации $[H^+]_{x1}$ и $[H^+]_{x2}$ можно определить из следующего уравнения:

$$\frac{K_1 \cdot [H^+]_x}{[H^+]_x^2 + K_1 \cdot [H^+]_x + K_1 \cdot K_2} = 0,5 \max \zeta_{RH} = \frac{1}{2 + 4 \sqrt{K_2/K_1}} \quad (8.60, \text{ а-б}).$$

Оно составлено на основе уравнений (8.55) и (8.59).

Б. Согласно (8.56, б), $K_2 = [H^+]_0^2 / K_1$.

Подставляя это выражение в (8.60), приходим к квадратному уравнению:

$$[H^+]_x^2 - \left(K_1 + 4 [H^+]_0 \right) \cdot [H^+]_x + [H^+]_0^2 = 0 \quad (8.61).$$

В. По теореме Виета (1.36, а), сумма корней этого уравнения равна коэффициенту при $[H^+]_x$, взятому с обратным знаком:

$$[H^+]_{x1} + [H^+]_{x2} = K_1 + 4 [H^+]_0 \quad (8.62, \text{ а}),$$

откуда

$$K_1 = [H^+]_{x1} + [H^+]_{x2} - 4 [H^+]_0 \quad (8.62, \text{ б}).$$

Г. Что касается второй константы, то для неё мы уже привели соотношение

$$K_2 = [H^+]_0^2 / K_1,$$

следующее из (8.56, б).

в) А. Если pK_1 и pK_2 достаточно удалены друг от друга, то на порядки различаются и реперные концентрации $[H^+]$, в частности,

$$[H^+]_{x2} \text{ и } [H^+]_0 \ll [H^+]_{x1} \quad (8.63).$$

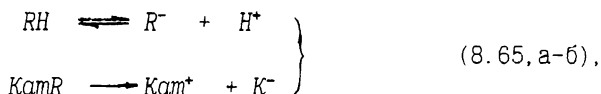
Б. Тогда (8.62, б) сводится к простому выражению:

$$K_1 \approx [H^+]_{x1}, \text{ откуда } \underline{pK_1 \approx pH_{x1}}, \quad \underline{pK_2 \approx pH_{x2}} \quad (8.64, \text{ а-в}).$$

8.3. Буферные системы

8.3.1. Общие сведения

а) Буферная система – это смесь (в растворе) слабой кислоты и соли, образованной данной кислотой и сильным основанием:



либо, наоборот, это смесь слабого основания и соли, образованной основанием с сильной кислотой.

Для определённости, будем далее иметь в виду систему (8.65).

б) А. При добавлении к системе сильного основания (т.е. ионов OH^-) будет происходить нейтрализация части ионов H^+ .

Б. Это сдвинет равновесие реакции (8.65, а) в сторону усиления диссоциации.

В. Поэтому концентрация ионов H^+ вернётся почти к исходному уровню, т.е. pH изменится лишь незначительно.

в) При добавлении сильной кислоты (ионов H^+) происходит обратное:

подавление диссоциации слабой кислоты,

что тоже почти восстанавливает исходное значение pH .

г) Следовательно, рассматриваемые системы обладают буферным действием:

они препятствуют резкому изменению pH при добавлении кислых или основных соединений,

а при непрерывном добавлении таких соединений снижают скорость изменения pH .

д) А. Очевидно, буферное действие подобной системы проявляется лишь в том диапазоне pH , в котором существенно меняется степень диссоциации слабого электролита, входящего в систему.

Б. Согласно (8.21, а-в), это следующий интервал:

$$\text{pK}_a - 1,5 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1,5 \quad (8.66),$$

В. Если добавляемые кислые или основные продукты вывели pH за пределы данного интервала, то pH начинает резко реагировать на внесение в раствор новых порций таких продуктов.

е) А. Как мы видим, буферное действие связано со слабой кислотой системы (8.65).

Зачем нужен второй компонент – соль ?

Б. Дело в том, что в чистом растворе слабой кислоты степень диссоциации очень низка и pH находится вне зоны буферного действия (п.8.1.4).

Поэтому, например, при внесении в раствор кислых продуктов ионы H^+ не будут связываться анионами слабой кислоты.

В. Соль же этой кислоты с сильным основанием обладает основными свойствами (п. 8.1.5), и её наличие в системе (8.65) сдвигает pH в зону буферного действия слабой кислоты.

Г. По аналогичной причине не обладает буферными свойствами раствор одной подобной соли (без слабой кислоты).

8.3.2. Уравнение Гендерсона-Хассельбаха

а) А. При расчёте pH буферного раствора опять будем исходить из уравнения

$$pH = pK_a + \lg \frac{[R]}{[RH]} \quad (8.17, б),$$

при выводе которого не делалось никаких допущений (и которое просто представляет собой иную форму выражения для константы диссоциации).

Б. Учтём: в чистом растворе первый компонент системы (8.65), т.е. слабая кислота, имел бы очень низкую степень диссоциации (о чём мы уже говорили);

добавление же с солью дополнительных ионов R^- ещё более подавляет диссоциацию.

Следовательно, концентрация ионов R^- в растворе практически равна концентрации соли:

$$[R^-] \approx [соль] \quad (8.67, а),$$

В. Из того же факта вытекает, что $[RH]$ почти совпадает с общей концентрации кислоты:

$$[RH] \approx [к-та] \quad (8.67, б),$$

Г. Подстановка этих замен в (8.17, б) приводит к т.н. уравнению Гендерсона-Хассельбаха:

$$pH \approx pK_a + \lg \frac{[соль]}{[к-та]} \quad (8.68).$$

Д. Оно позволяет вычислить pH буферной системы по относительному содержанию в последней соли и кислоты (точнее, сопряжённой кислоты; это обобщение распространяет уравнение и на буферную систему из слабого основания и его соли).

б) Хотя данное уравнение очень напоминает исходное (8.17, б), между ними есть важные отличия.

А. Уравнение (8.17, б) -

I. это точное выражение;

II. оно относится только к слабому электролиту (безразлично, в чистом растворе или нет);

III. главное, что оно определяет, - это состояние данного электролита (отношение $[R]/[RH]$) при заданном pH ;

IV. расчёт же по нему pH возможен лишь для чистого раствора слабого электролита; причём, в этом случае данное уравнение приводится к приближённым выражениям (8.25) и (8.30).

Б. В отличие от этого, уравнение Гендерсона-Хассельбаха

I. является приближённым.

II. относится к буферной системе

III. и используется для расчёта pH этой системы по заданному содержанию компонентов (или для расчёта необходимого отношения компонентов для требуемого значения pH).

в) В дальнейшем уравнение Гендерсона-Хассельбаха мы будем записывать в виде:

$$pH \approx pK_a + \lg \frac{[R]_c}{[RH]_k} \quad (8.69),$$

где используются индексы: "с" (соль) и "к" (кислота).

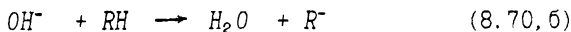
8.3.3. Влияние на pH буферного раствора сильных кислот и оснований

а) А. Теперь пусть к буферному раствору (8.65) добавлено силь-

ное основание в концентрации $[B]$:



Б. За счёт реакции



оно оттитровывает практически (хотя не в точности!) эквивалентное количество слабой кислоты буферной системы,

т.е. концентрация слабой кислоты снижается на $[B]$,

а концентрация соли - увеличивается на $[B]$:

$$\left. \begin{aligned} [RH]_k &\approx [RH]_k^0 - [B] \\ [R]_c &\approx [R]_c^0 + [B] \end{aligned} \right\} \quad (8.71, a-b)$$

В. Соответственно, новое значение pH определяется формулой:

$$pH \approx pK_a + \lg \frac{[R]_c^0 + [B]}{[RH]_k^0 - [B]} \quad (8.72)$$

б) А. По сравнению с исходной ситуацией, числитель в выражении под логарифмом несколько возрастает, а знаменатель - уменьшается.

Т.е. pH становится больше (концентрация OH^- в системе возрастает), - но далеко не так сильно, как в отсутствие буферной системы.

Б. Заметим: из того факта, что концентрация ионов OH^+ всё же увеличивается, и следует, что в реакции (8.70,б) связываются не все добавляемые ионы OH^- ,

т.е., действительно, щёлочью оттитровывается не вполне эквивалентное количество слабой кислоты.

В. Заметим и то, что формула (8.72) применима, естественно, только в том случае,

если $[B]$ меньше $[RH]_k^0$ - концентрации кислоты в системе на момент добавления данной порции сильного основания.

в) А. А какой pH установился бы, если то же количество щёлочи было добавлено к чистой воде (т.е. в отсутствие буферной системы)?

Б. В этом случае концентрация ионов OH^- равнялась бы $[B]$, так что мы имели бы:

$$pOH = - \lg [OH^-] = - \lg [B] \quad (8.73, a),$$

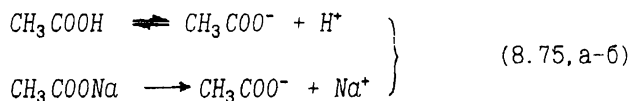
$$pH = 14 - pOH = \underline{14 + \lg [B]} \quad (8.73, б)$$

г) Наконец, если в буферную систему вносят сильную кислоту в концентрации $[A]$, то новое значение pH , по аналогии с (8.72), определяется формулой:

$$pH \approx pK_a + \lg \frac{[R]_c^0 - [A]}{[RH]_k^0 + [A]} \quad (8.74)$$

д) Пример. - Ацетатный буфер.

А. Это смесь уксусная кислота + ацетат Na:



Б. Чтобы приготовить буферный раствор с $pH=5,0$, надо исходить из уравнения:

$$5 = pK_a^{укс} + \lg \frac{[ацетат Na]}{[укс.к-та]} \quad (8.76, a),$$

где $pK_a^{укс} = 4,86$ (п.8.1.4) и откуда

$$\frac{[ацетат Na]}{[укс.к-та]} = 10^{0,24} \approx \underline{1,738} \quad (8.76. б)$$

В. Пусть концентрации компонентов удовлетворяют этому условию и конкретно таковы:

$$[укс.к-та]_0 = 0,1 \text{ М}; \quad [ацетат Na]_0 = 0,1738 \text{ М} \quad (8.77, a-b)$$

К раствору же добавлен NaOH:

$$[NaOH] = 0,01 \text{ М} \quad (8.77, в)$$

Г. В отсутствие буфера это, согласно (8.73, б), привело бы к увеличению pH до

$$pH = 14 + \lg 0,01 = 12 \quad (8.78, a)$$

Благодаря же буферу, pH возрастает всего на сотые доли единицы, его новое значение увеличивается с 5,0 до

$$pH \approx pK_a^{\text{укс}} + \lg \frac{0,1738 + 0,01}{0,1 - 0,01} \approx 5,06 \quad (8.78, б)$$

8.3.4. Титрование слабой кислоты щёлочью

а) А. Теперь допустим, что имеется чистый раствор слабой кислоты с pH_0 .

Б. К среде начинают добавлять небольшими порциями сильное основание и измеряют каждый раз pH .

Этот процесс называется титрованием.

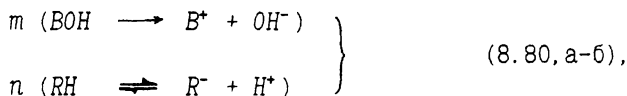
В. Его результаты принято представлять в обратном виде - изображая ось pH по горизонтали, а увеличивающуюся концентрацию щелочи $[B]$ - по вертикали (8.79)

б) А. Очевидно, пока pH не достигнет зоны буферного действия слабой кислоты,

увеличение pH при добавлении щёлочи будет происходить резко.

Б. В зоне же буферного действия, когда начнётся эффективная диссоциация кислоты,

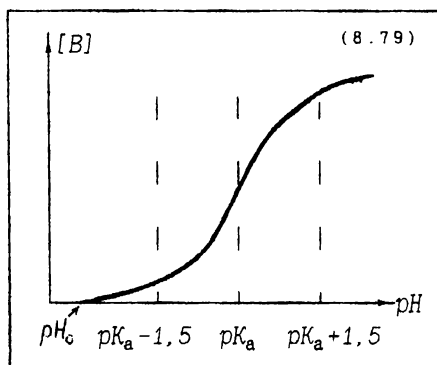
по существу, возникает буферная система:



которая подобна системе (8.65). Действительно, в растворе будут находиться те же компоненты:

катионы B^+ , анионы R^- , кислота RH и избыток ионов H^+ (по сравнению с ионами OH^-).

Поэтому в данной зоне рост pH будет происходить медленно.



В. Наконец, по выходе из буферной зоны вновь начинается резкий рост pH по мере добавления щёлочи.

Данная модель позволяет рассматривать буферные свойства слабой кислоты (слабого основания) как функцию pH .

в) Пример расчёта кривой титрования.

Для конкретной системы кривую титрования можно построить путём расчёта.

А. Например, пусть происходит титрование изначально чистого $0,1\text{ M}$ раствора уксусной кислоты ($pH \approx 2,88$ (8.26,б)) с помощью $NaOH$.

Б. Задавая всё возрастающие концентрации $[NaOH]$, получаем следующие значения pH .

Табл. 8. II

$[NaOH],\text{ M}$	0	0,01	0,02	0,05	0,09	0,10	0,11
pH	2,88	3,82	4,21	4,76	5,71	8,88	12,0

В. I. При этом на интервале $0,01\text{ M} < [NaOH] < 0,09\text{ M}$ расчёт pH осуществлялся по формуле (8.72), где учтено, что $[R]_c^0 = 0, \quad [RH]_k^0 = 0,1\text{ M}$.

II. При $[NaOH] = 0,1\text{ M} = [RH]_k^0$ в системе остаётся только соль (ацетат Na), pH $0,1\text{ M}$ раствора которой рассчитан ранее (8.36).

III. Наконец, при $[NaOH] = 0,11\text{ M}$ ненейтрализованная часть $NaOH$ составляет $0,01\text{ M}$, а pH такого раствора щёлочи, как мы знаем, равен 12 (8.78,а).

8.3.5. Буферная сила

а) А. Как мы видели, буферные свойства системы могут характеризоваться скоростью изменения pH по мере увеличения концентрации щёлочи,

т.е. производной $d(pH)/d[B]$.

Б. Однако принято пользоваться обратной величиной – производной

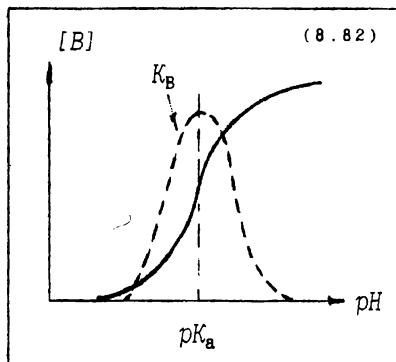
$$d[B]/d[pH] \equiv K_B \quad (8.81),$$

которая называется буферной силой.

б) Очевидно, буферная сила показывает,

на сколько требовалось бы увеличить в среде концентрацию щелочи для увеличения pH на 1.

если бы pH менялся всё время с той же скоростью, что и в данной точке титрования.



в) Согласно такому определению, буферная сила измеряется в М. (Хотя иногда её измеряют не в концентрации, а в количестве щёлочи.)

г) (*) Формула расчёта буферной силы.

А. Чтобы получить формулу расчёта буферной силы, достаточно лишь продифференцировать выражение (8.72) по $d[B]$:

$$\frac{d(pH)}{d[B]} = \frac{1}{2.3} \times \frac{[RH]_K^0 - [B]}{[R]_C^0 + [B]} \times \frac{([RH]_K^0 - [B]) + ([R]_C^0 + [B])}{([RH]_K^0 - [B])^2} = \quad (8.83. a)$$

$$= \frac{1}{2.3} \times \frac{[RH]_K^0 + [R]_C^0}{([R]_C^0 + [B]) \cdot ([RH]_K^0 - [B])} \quad (8.83. б).$$

После чего надо записать обратную величину:

$$K_B \approx 2.3 \cdot \frac{([R]_C^0 + [B]) \cdot ([RH]_K^0 - [B])}{[RH]_K^0 + [R]_C^0} \quad (8.84),$$

Б. Результат показывает, как меняется буферная сила по мере увеличения концентрации щёлочи.

В. Чтобы найти максимум этой зависимости, продифференцируем полученную формулу ещё раз по $d[B]$, приравнявая нулю результат:

$$dK_B/d[B] = 0 \quad \text{при} \quad [B] = ([RH]_K^0 - [R]_C^0)/2 \quad (8.85).$$

Г. Отсюда следует. -

И. Максимум буферной силы достигается, когда концентрация щёлочи становится равной полуразности исходных концентраций кислоты и соли. .

Если в исходной системе соль отсутствовала, то максимум буферной силы приходится на такую концентрацию щёлочи, которая равна половине исходной концентрации слабой кислоты.

II. В любом случае максимуму соответствует $pH = pK_a$, в чём убеждает подстановка (8.85) в (8.72):

$$pH = pK_a + \lg \frac{[R]_C^0 + [RH]_K^0}{[RH]_K^0 + [R]_C^0} = pK_a \quad (8.86).$$

III. Сама же буферная сила достигает в этот момент величины

$$\max K_B = \frac{2 \cdot 3}{4} \cdot ([RH]_K^0 + [R]_C^0) \approx \underline{0,575 \cdot ([RH]_K^0 + [R]_C^0)} \quad (8.87),$$

которая зависит от общего количества кислоты и соли в системе.

Д. Формула (8.84) не даёт явной зависимости буферной силы от pH .

Однако из предыдущего ясно, что эта зависимость имеет колокообразный характер с центром в точке $pH = pK_a$, как было показано на графике (8.82).

д) А. До сих пор мы говорили о титровании щёлочью.

Но можно добавлять к буферной системе также сильную кислоту и ввести понятие кислотной буферной силы:

$$K_A = d[A]/d(pH) \quad (8.88).$$

Б. При одном pH обе буферные силы равны друг другу по величине и противоположны по знаку:

$$K_A = -K_B$$

(8.89).

Это ясно из общих соображений, а также может быть доказано путём вычисления K_A аналогично K_B .

В. Отсюда, между прочим, следует, что формулу (8.84) можно анализировать и в области отрицательных значений $[B]$, понимая под $-[B]$ эквивалентную концентрацию сильной кислоты.

е) Иной вид формулы буферной силы.

А. Очевидно, в произвольной точке титрования доля соли слабой кислоты и доля самой кислоты (от общего содержания кислоты и её соли), соответственно, равны:

$$\alpha_c = \frac{[R]_c^0 + [B]}{[RH]_k^0 + [R]_c^0} \cdot \quad 1 - \alpha_c = \frac{[RH]_k^0 - [B]}{[RH]_k^0 + [R]_c^0} \quad (8.90, \text{а-б}).$$

Б. Подстановка этих выражений в (8.84) даёт иной вариант формулы буферной силы:

$$K_B = 2,3 \cdot \alpha_c \cdot (1 - \alpha_c) \cdot ([RH]_k^0 + [R]_c^0) \quad (8.91).$$

В. Из него (впрочем, как и из варианта (8.84)) следует, что максимум буферной силы достигается при

$$\alpha_c = 1 - \alpha_c \quad (8.92),$$

т.е. тогда, когда содержание слабой кислоты и её соли выравнивается.

Г. При этом $\alpha_c = 0,5$; и подстановка данного значения приводит к уже известному нам максимальному значению буферной силы (8.87).

8.3.6. Буферная ёмкость

а) А. На практике чаще используется понятие не буферной силы, а буферной ёмкости.

Б. Основная (щелочная) буферная ёмкость, $\Delta[B]_1$, показывает, на сколько реально требуется увеличить в среде концентрацию щёлочи для увеличения pH на 1.

В. Аналогично вводится понятие кислотной буферной ёмкости, $\Delta[A]_1$.

б) (*) Формулы расчёта буферной ёмкости.

А. Чтобы, строго исходя из этих определений, найти буферную ёмкость, надо записать уравнение Гендерсона-Хассельбаха (8.69)

для исходного соотношения компонентов

и для случая, когда после увеличения концентрации щёлочи на $\Delta[B]$ pH возрастает на 1:

$$\left. \begin{aligned} \text{pH}_0 &\approx \text{pK}_a + \lg \frac{[R]_c}{[RH]_k} \\ \text{pH}_0 + 1 &\approx \text{pK}_a + \lg \frac{[R]_c + \Delta[B]_1}{[RH]_k - \Delta[B]_1} \end{aligned} \right\} \quad (8.93, \text{а-б}).$$

Б. Вычитая из второго уравнения первое, получаем:

$$1 = \lg \frac{[RH]_k \cdot ([R]_c + \Delta[B]_1)}{[R]_c \cdot ([RH]_k - \Delta[B]_1)} \quad (8.94).$$

откуда

$$\Delta[B]_1 = \frac{9 \cdot [RH]_k \cdot [R]_c}{[RH]_k + 10 \cdot [R]_c}$$

и аналогично

$$\Delta[A]_1 = \frac{9 \cdot [RH]_k \cdot [R]_c}{10 \cdot [RH]_k + [R]_c}$$

(8.95, а-б).

в) Что показывают эти формулы ?

А. Введём обозначение для отношения компонентов в исходном растворе:

$$M \equiv [R]_c / [RH]_k \quad (8.96).$$

Б. Тогда формулы (8.95, а-б) и их отношения можно записать так:

$$\Delta[B]_1 = \frac{9 \cdot M}{1 + 10 \cdot M} ; \quad \Delta[A]_1 = \frac{9 \cdot M}{10 + M} \quad (8.97, \text{а-б});$$

$$\frac{\Delta[A]_1}{\Delta[B]_1} = \frac{1 + 10 \cdot M}{10 + M} = \begin{cases} > 1 & \text{при } M > 1 \\ = 1 & \text{при } M = 1 \\ < 1 & \text{при } M < 1 \end{cases} \quad (8.98. \text{ а-в}).$$

В. Отсюда видно:

I. щелочная и кислотная ёмкости одинаковы, если отношение компонентов в исходном буфере равно 1;

II. если преобладает соль ($M > 1$), то кислотная буферная ёмкость больше щелочной,

III. а если преобладает кислота ($M < 1$), то, естественно, больше щелочная буферная ёмкость.

Г. Заметим, что полученными здесь формулами, как и исходными для них (8.72; 8.74), можно пользоваться лишь в пределах буферной зоны.

Поэтому выводы, следующие из формул при $M \rightarrow \infty$ и при $M \rightarrow 0$, не могут считаться корректными.

г) А. Но и в области применимости этих формул на практике пользуются не ими, а экспериментально определяемыми величинами:

$$\Delta[B]_1 \approx \Delta[B]/\Delta(pH); \quad \Delta[A]_1 \approx \Delta[A]/\Delta(pH) \quad (8.99. \text{ а-б}).$$

Т.е. добавляемое количество щёлочи (или кислоты) просто делят на наблюдаемое изменение pH.

Б. Тем самым, по существу, находят приближённое значение не столько буферной ёмкости, сколько буферной силы (8.81).

8.4. Ионная сила растворов и активность ионов

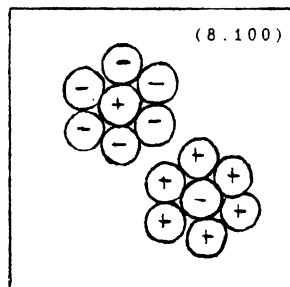
8.4.1. Определения

а) Активность.

А. Ионы, находящиеся в растворённом состоянии, взаимодействуют друг с другом.

Б. Согласно представлениям Дебая и Хюккеля, каждый ион окружён атмосферой из противоположно заряженных ионов (8.100).

В. Это ограничивает подвижность ио-



нов и модифицирует все проявления их присутствия в растворе.

Г. Поэтому концентрация ионов как бы уменьшается или увеличивается до некоего эффективного значения;

такое значение называется активностью, a .

Д. Множитель γ , связывающий концентрацию с активностью, называют коэффициентом активности:

$$a = \gamma \cdot c$$

(8.100).

Е. Во всех формулах, касающихся растворов электролитов (в том числе в тех, которые относились к буферным растворам), должны на самом деле фигурировать не концентрации, а активности.

Ж. Пренебрегать этим различием можно лишь для разбавленных растворов.

б) Ионная сила.

А. Поскольку причиной отличия активности от концентрации является взаимодействие ионов, то коэффициент активности, очевидно, зависит от общего содержания ионов в растворе.

Б. Мерой же количества ионов в растворе считают ионную силу:

$$I \equiv \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1} c_i \cdot z_i^2$$

(8.101, а).

Как видно из определения, это полусумма произведений концентраций ионов на квадраты их заряда.

Б. Возведение z в квадрат необходимо, чтобы устранить влияние знака заряда.

В. Из определения следует, что ионная сила должна измеряться в тех же единицах, что и концентрация:

$$[I] = [c] = M$$

(8.101, б).

На самом деле её часто пишут без размерности (но имеется в виду, что используемые для её расчёта концентрации являются молярными).

Г. Пример. - Пусть имеется т.н. фосфатный буфер, включающий $0,1 \text{ M } \text{KH}_2\text{PO}_4$ и $0,05 \text{ M } \text{K}_2\text{HPO}_4$.

Рассчитываем концентрации отдельных ионов:

$$\left. \begin{aligned} [K^+] &= [KH_2PO_4] + 2 [K_2HPO_4] = 0,2 \text{ M} \\ [H_2PO_4^-] &= 0,1 \text{ M} ; \quad [HPO_4^{2-}] = 0,05 \text{ M} \end{aligned} \right\} \quad (8.102, \text{ а-в}).$$

и с их помощью - ионную силу:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \left([K^+] \cdot 1^2 + [H_2PO_4^-] \cdot 1^2 + [HPO_4^{2-}] \cdot 2^2 \right) = \underline{0,25} \quad (8.103).$$

8.4.2. Связь между активностью и ионной силой (уравнение Дебая-Хюккеля)

а) Конкретный вид зависимости коэффициента активности от ионной силы нашли Дебай и Хюккель.

А. Любой ион они рассматривали как центральный, вокруг которого образована ионная оболочка с таким же, как у центрального иона, суммарным зарядом Z (но противоположным по знаку).

Б. Энергия взаимодействия оболочки с центральным ионом непосредственно связана с коэффициентом активности:

$$U_{э,л} = RT \cdot \ln \gamma \quad (8.104).$$

Качественно такая связь довольно очевидна: если энергия ионного взаимодействия равна нулю, то $\gamma = 1$.

Формальный же вывод этого соотношения следует из выражения для т.н. химического потенциала (10.19,г), одно из слагаемых которого ($RT \cdot \ln \gamma$) и представляет собой энергию взаимодействия ионов (если считать, что отличие активности от концентрации обусловлено только межионным взаимодействием).

б) А. В свою очередь, энергию взаимодействия ионной оболочки с центральным ионом можно оценить по формуле вида (7.40,в), переписав её так:

$$U_{э,л} = - k \cdot \frac{z^2 \cdot e^2}{\epsilon \cdot (r + r_{и} + d)} \quad (8.105).$$

Здесь z и r - заряд и размер центрального иона,

$r_{и}$ - размер тех противоионов, которые непосредственно адсорбированы на центральном ионе,

d - эффективная толщина диффузной части ионной оболочки,

$-z$ - результирующий заряд этой оболочки (с учётом того, что в

окружении иона находятся не только противоионы, но, конечно, и такие же ионы, как он сам).

Б. Таким образом, в ионной оболочке Дебай и Хюккель выделяют две части - плотную (адсорбционную) и диффузную.

Тем не менее, её формально можно считать заряженной сферой с радиусом $r + r_{и} + d$, что и позволило записать формулу (8.105).

в) А. Если применить данную формулу к каждому иону определённого вида, то он будет учтён дважды: один раз - как центральный ион и второй раз - как элемент ионных атмосфер других ионов.

Б. Следовательно, общая энергия ионных взаимодействий в растворе, в расчёте на 1 моль определённых ионов, равна

$$U_{э.л.1}^0 = \frac{1}{2} \cdot U_{э.л.} \cdot N_A \quad (8.106).$$

г) А. При диссоциации некоего электролита образуются, как минимум, ионы двух видов. И когда экспериментально исследуют активность данного электролита, то находят активность не отдельных ионов, а среднюю активность этих ионов.

Б. Поэтому, чтобы можно было сравнить теоретические и экспериментальные результаты, надо перейти к среднему коэффициенту активности и, соответственно, к средней энергии взаимодействия для ионов обоих видов.

Это делается путём расчёта среднего геометрического:

$$\gamma_{ср} = \sqrt{\gamma_1 \cdot \gamma_2} \quad (8.107, а),$$

откуда

$$\ln \gamma_{ср} = -k \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2 \cdot N_A}{2 \cdot RT \cdot \epsilon \cdot (r + r_{и} + d)} \quad (8.107, б).$$

д) А. Обычно в знаменателе первые два расстояния объединяют:

$$b = r + r_{и} \quad (8.108),$$

получая расстояние между центрами максимально сблизившихся ионов.

Б. А вместо эффективной толщины ионной оболочки d используют обратную величину - т.н. параметр Дебая:

$$\chi = 1/d \quad (8.109, а),$$

так что

$$\ln \gamma_{cp} = - \frac{k \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{2 \cdot k_B \cdot T \cdot \epsilon} \times \frac{\chi}{1 + b \cdot \chi} \quad (8.109, б).$$

В. Для параметра же χ Дебай и Хюккель установили следующую зависимость от ионной силы:

$$\chi = \sqrt{\frac{8 \cdot \pi \cdot N_A \cdot k \cdot e^2 \cdot I}{\epsilon \cdot k_B \cdot T}} \quad (8.110).$$

Как видно, чем больше ионная сила раствора, тем меньше толщина ионной оболочки, т.е. ионы в ней располагаются всё более компактно.

Г. В системе СИ ионную силу мы должны выражать в моль/м³; в итоге, для параметра χ получаем размерность м⁻¹:

$$[\chi] = \sqrt{\frac{N_A [1/\text{моль}] \times k [\text{м} \cdot \text{В}/\text{Кл}] \times e^2 [\text{Кл}^2] \times I [\text{моль}/\text{м}^3]}{k_B [\text{Дж}/\text{град}] \times T [\text{град}]} = 1/\text{м}} \quad (8.111).$$

е) А. Подстановка χ (8.109) в выражение (8.108, б) приводит к т.н. уравнению Дебая-Хюккеля:

$$- \lg \gamma_{cp} = \frac{A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot b \cdot \sqrt{I}} \quad (8.112, а),$$

где

$$A = \left(\frac{k \cdot e^2}{\epsilon \cdot k_B \cdot T} \right)^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{8 \cdot \pi \cdot N_A}}{2 \cdot 2,3}, \quad B = \frac{\chi}{\sqrt{I}} = \sqrt{\frac{8 \cdot \pi \cdot N_A \cdot k \cdot e^2}{\epsilon \cdot k_B \cdot T}} \quad (8.112, б-в).$$

Б. Коэффициенты A и B - легко рассчитываемые параметры, зависящие от температуры.

В частности, при $t = 38^\circ\text{C}$ для воды $\epsilon \approx 74$; подстановка этих и других величин даёт:

$$\left. \begin{aligned} A &\approx \sqrt{2,73 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}} \approx \sqrt{0,273 \text{ л/моль}} \approx 0,52 \sqrt{1/\text{М}} \\ B &= 10^8 \cdot \sqrt{1,1 \text{ м/моль}} = \approx 3,32 \cdot 10^8 \sqrt{\text{дм}^3/\text{моль}} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} (8.113. \\ \text{а-б}). \end{array}$$

8.4.3. Использование уравнения Дебая-Хюкеля

а) Уравнение (8.112) справедливо при достаточно небольших значениях ионной силы, а именно при $I < 0,1$.

б) Пример.

А. Пусть речь идёт о соли KCl при $c = 0,1 \text{ М}$.

Б. Здесь

$$Z_1 = Z_2 = 1 \quad (8.114. \text{а}).$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot Z_i^2 = c = 0,1 \text{ М}, \quad \sqrt{I} \approx 0,316 \sqrt{\text{М}} \quad (8.114. \text{б-в}).$$

$$b \approx 0,3 \text{ нм} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ дм}, \quad B \cdot b \approx \underline{1,0 \sqrt{\text{дм}^3/\text{моль}}} \quad (8.114. \text{г-д}).$$

$$\lg \gamma_{\text{ср}} = - \frac{0,52 \sqrt{1/\text{М}} \times 1^2 \times 0,316 \sqrt{\text{М}}}{1 + 1,0 \sqrt{\text{дм}^3/\text{моль}} \times 0,316 \sqrt{\text{М}}} \approx 0,125 \quad (8.114. \text{е}).$$

$$\gamma_{\text{ср}} \approx 10^{-0,125} \approx \underline{0,75} \quad (8.114. \text{ж}).$$

в) А. Заметим: во многих других расчётах для неорганических солей также считается, что

$$B \cdot b \approx 1,0. \quad (8.115. \text{а}).$$

А для больших органических ионов полагают, что

$$B \cdot b \approx 2 \quad (8.115. \text{б}).$$

Б. Это позволяет не использовать размеры ионов (часто не известные) при расчёте ионной силы. Тогда коэффициент активности электролита остаётся функцией только ионной силы раствора:

$$\boxed{-\lg \gamma_{\text{ср}} \approx \frac{A \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}} \quad \text{или} \quad \boxed{-\lg \gamma_{\text{ср}} \approx \frac{A \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot \sqrt{I}}{1 + 2 \sqrt{I}}} \quad (8.116. \text{а-б}).$$

г) А. При совсем небольшой ионной силе (до 0,01) можно перейти к т.н. предельной форме уравнения Дебая-Хюккеля.

Б. Действительно, учитывая (8.115, а), получаем:

$$\text{при } I < 0,01 \text{ М} \quad B \cdot b \cdot \sqrt{I} \approx 0,1 \ll 1 \quad (8.117, \text{ а-б}),$$

отчего вторым членом в знаменателе формулы (8.112, а) можно пренебречь:

$$- \lg \gamma_{\text{ср}} \approx 0,52 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{I}, \text{ или } \boxed{\gamma_{\text{ср}} \approx 10^{-0,52 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{I}}} \quad (8.118, \text{ а-б}).$$

В. Если применить эту формулу в вышеразобранном примере, т.е. для соли KCl при $c = 0,1 \text{ М}$, получим заметное отличие от результата (8.114, ж):

$$\gamma_{\text{ср}} \approx 0,69 \quad (8.119).$$

Это показывает, что предельная формула, действительно, применима лишь при небольших значениях ионной силы.

8.4.4. Константа высаливания

а) Из уравнения Дебая-Хюккеля следует, что с ростом ионной силы активность иона и определяемые ею свойства будут монотонно снижаться.

б) А. Но нередко свойства, например растворимость, изменяются с ростом ионной силы немонотонно.

Б. Для учёта этого в формулу Дебая-Хюккеля вводится ещё один член:

$$- \lg \gamma_{\text{ср}} = \frac{A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot b \cdot \sqrt{I}} - K_S \cdot I \quad (8.120).$$

Он содержит эмпирическую константу K_S , которую иногда называют константой высаливания и которая зависит от вида иона.

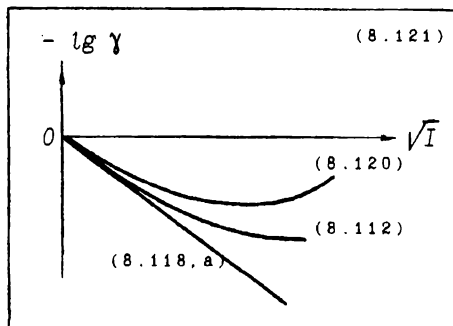
В. Благодаря влиянию этого члена, с некоторого значения ионной силы коэффициент активности начинает возрастать.

в) Характерные зависимости коэффициента активности от ионной

силы, даваемые разными формами уравнения Дебая-Хюккеля, представлены на чертеже (8.121).

г) А. Однако ещё раз отметим, что все эти формы уравнения имеют всё же довольно ограниченную применимость.

Б. Поэтому до сих пор самым надёжным способом определения активности электролитов остаётся экспериментальное измерение тех или иных их свойств.



Глава 9. Термодинамика. Общая часть

9.1. Исходные понятия

9.1.1. Предварительные замечания

а) А. Термодинамика рассматривает энергетические эффекты различных процессов и определяет условия их самопроизвольного протекания.

Б. В её основе - три (или, вместе с нулевым, - четыре) начала термодинамики.

Это обобщения некоторых закономерностей, связанных с превращениями энергии и характерных для достаточно простых систем (изучавшихся основоположниками этой науки), которые распространены на все прочие системы.

В. Таким образом, в строгом смысле это не экспериментальные факты и не математические теоремы, а постулаты, принимаемые для объяснения различных явлений.

б) (*) Личное отношение автора.

Должен оговориться: отношение у меня к термодинамике не совсем однозначное.

А. Во-первых, сам способ её изложения, повторяемый из учебника в учебник, мне представляется достаточно схоластическим.

Я имею в виду бесконечные фокусы с дифференциалами термодинамических функций - глубокомысленные операции, в которых совершенно теряется существо дела.

Б. Сюда же следует отнести метод введения основных понятий - энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, химического потенциала.

Здесь мы имеем, с одной стороны, чисто формальные математические определения. А с другой стороны, - простейший интерпретационный ряд: *энтальпия - теплота, энтропия - разупорядоченность, энергия Гиббса - максимальная работа, химический потенциал - молярная энергия Гиббса*.

Связь же между двумя этими "ипостасями" - как правило, очень зыбкая, логически подчас неполная и даже сомнительная.

В. Вот характерные примеры.

I. Какое давление (внутреннее или внешнее) надо иметь в виду, упражняясь с дифференциалами энтальпии ?

II. Сколько микросостояний мы получим для 1 моля воды

(а это $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц), используя формулу Больцмана для энтропии? И как объяснить низкое значение результата (при 25°C - всего $4,6 \cdot 10^3$) ?

III. Из способа введения энергии Гиббса можно убедиться, что это разность теплот реального и обратимого процессов, связывающих одни и те же состояния. Но как провести химическую реакцию обратимым способом, если концентрации реагентов - неравновесные ?

Ответов на эти вполне естественные вопросы, как и на многие другие, в учебниках обычно нет.

Г. Во-вторых, некоторые сомнения вызывает у меня и сама аксиоматика термодинамики - так ли уж она хороша и бесспорна ?

Важнейшее её понятие - энтропия - выглядит как некое изощрённое и искусственное изобретение.

Невольно вспоминаются понятия "эфир", "энтелехия", которые использовались в течение столетий и по звучанию и туманности были так сходны с энтропией и энтальпией.

Д. Поэтому я допускаю, что может быть построена более удобная и логичная система термодинамических взглядов.

В) Но и на сегодняшний день дошедшая до нас термодинамика (включая её новую ветвь - т.н. неравновесную термодинамику) чрезвычайно полезный способ анализа энергетики многих процессов.

В частности, она крайне необходима для понимания и объяснения биохимических реакций.

Это, в частности, я пытался показать в своём трёхтомном труде "Метаболизм: структурно-химический и термодинамический анализ" (М., 1988).

9.1.2. Типы термодинамических систем

а) С точки зрения термодинамики, все системы делятся на 3 типа:

I. изолированные - не обмениваются с внешней средой ни массой (веществом), ни энергией;

II. закрытые - обмениваются с внешней средой энергией, но не массой;

III. открытые - обмениваются с внешней средой и энергией, и массой.

б) Пример: система растворённого вещества.

А. Вещество в растворённом состоянии - это закрытая систе-

ма, где сама система – совокупность молекул растворённых веществ (напр., субстратов и продуктов реакции),

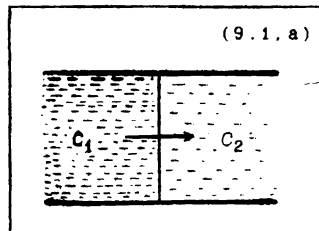
а внешняя среда – это всё остальное, начиная с растворителя (если он не участвует в реакции).

Б. Причём, закрытой является система растворённого вещества и тогда, когда объём системы не ограничен.

I. Например, нам будут встречаться процессы переноса растворённого вещества из одного отсека в другой при постоянных концентрациях веществ в отсеках.

II. В этом случае причиной постоянства концентраций можно считать неограниченность отсеков (9.1, а).

III. Тогда совокупность растворённого вещества в обоих таких отсеках – это закрытая система, поскольку она обменивается с растворителем или другими компонентами раствора энергией (например, для поддержания постоянной температуры), но не массой.



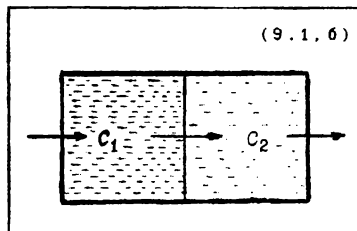
в) А. Если в том же примере с переносом вещества мы станем рассматривать отсеки как ограниченные,

то надо будет включить в рассмотрение процессы, поддерживающие в них постоянство концентрации:

I. перенос вещества извне в первый отсек и

II. вынос вещества из второго отсека (9.1, б).

Тогда система превращается в открытую.



Б. Открытой системой является и любой из этих двух отсеков (даже при допущении о неограниченности), если его рассматривать как отдельную систему.

В. Следовательно, исключение из системы тех или иных компонентов или, наоборот, введение таковых может менять термодинамический тип системы и, соответственно, набор применимых к ней термодинамических соотношений.

г) А. Организм в целом – открытая система;

Б. Вселенная в целом – изолированная система.

9.1.3. Типы термодинамических состояний и процессов

а) Система может, во-первых, находиться в разных состояниях и, во-вторых, переходить из одного состояния в другое.

А. Состояние характеризуется набором термодинамических характеристик (a_1), которые можно поделить на экстенсивные и интенсивные (последние не зависят от количества вещества и выравниваются при контакте систем), а также на основные – т.н. параметры состояния и производные – функции состояния.

Б. Два частных вида состояний – равновесные – все параметры состояния не изменяются со временем и в системе отсутствуют потоки вещества и энергии; стационарные – параметры состояния тоже постоянны, но в системе имеются потоки энергии и (или) вещества.

б) А. Прочие состояния системы являются, по существу, переходными – либо к равновесному, либо к стационарному состоянию.

Б. Так, для открытых систем можно сформулировать следующее. –

Если на противоположных границах системы – постоянные и <u>одинаковые</u> значения интенсивного параметра, то система стремится к <u>равновесному</u> состоянию.	Если же на противоположных границах – постоянные и <u>различные</u> значения интенсивного параметра, система стремится к <u>стационарному</u> состоянию.
--	--

в) А. Причём, переход системы из одного состояния в другое – это термодинамический процесс.

Б. Процессы делят на 2 типа:

обратимые – такие процессы, в которых малейшее противодействующее воздействие меняет направление на обратное;

необратимые – процессы, которые не могут быть обращены без того, чтобы остались какие-то изменения в самой системе или в окружающей среде.

г) А. Приведённые определения имеют другой смысл, нежели общепринятые понятия обратимости (в т.ч. обратимости химических реакций).

Б. Действительно, все самопроизвольные процессы идут лишь потому, что они в большей или меньшей степени термодинамически

необратимы.

В. Поэтому, если происходит химическая реакция, то, даже если она химически обратима, совершается термодинамически необратимый процесс.

Г. Противоположное неверно: реакция, необратимая химически, не может быть обратимой термодинамически.

д) А. Вообще, понятие о термодинамически обратимых процессах - абстракция.

Б. Тем не менее, оно полезно, т.к. о степени необратимости процесса судят по мере его отличия от гипотетического обратимого процесса, приводящего к такому же изменению системы.

е) А. В связи с этим, теоретически считается, что переход системы из состояния 1 в состояние 2 может совершаться как обратимым, так и множеством необратимых способов.

Б. Наиболее легко представить это можно для системы газа.

9.1.4. Пример:
изотермическое
расширение и сжатие газа

а) Расширение газа.

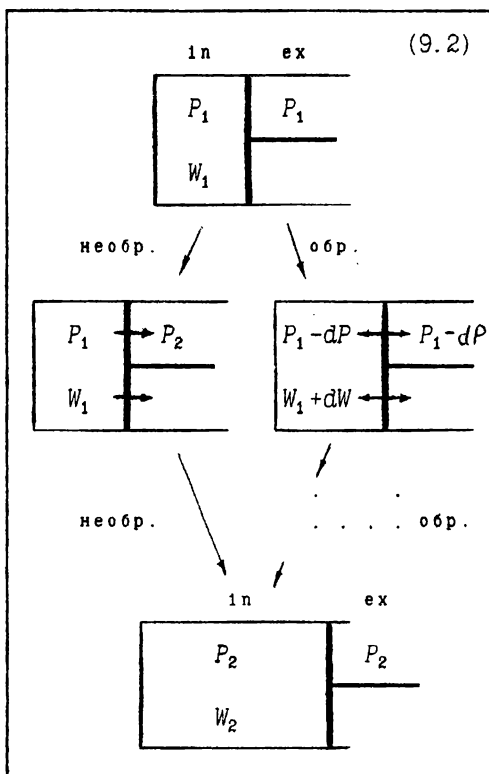
А. Пусть газ находится под поршнем, и ему дают возможность изотермически расширяться (9.2).

Б. I. В крайнем варианте необратимого процесса внешнее давление сразу снижают до уровня P_2 .

II. Тогда газ под поршнем, в соответствии с законом Бойля-Мариотта (7.5, а), резко расширяется до объема

$$W_2 = W_1 \cdot P_2 / P_1 \quad (9.3).$$

совершая работу против внешнего давления P_2 :



$$w_{\text{необр}} = - P_2 \cdot \Delta W \quad (9.4),$$

В. I. В обратимом варианте внешнее давление уменьшают так медленно, что практически в каждый момент времени внутреннее давление успевает принимать то же значение (за счёт постепенного расширения газа).

II. Поэтому газ вначале совершает работу против давления $P_1 - dP$, затем - против давления $P_1 - 2dP, \dots$ и лишь в самом конце - против давления P_2 .

Ясно, что в этом случае работа больше, чем в необратимом варианте.

III. При расчёте этой работы можно заменить внешнее давление на практически равное ему внутреннее:

$$dw_{\text{обр}} = - P^{\text{ex}} \cdot dW = - P^{\text{in}} \cdot dW \quad (9.5),$$

Поэтому можно воспользоваться относящимся к внутреннему давлению уравнением состояния газа (6.5):

$$w_{\text{обр}} = - \int_{W_1}^{W_2} P^{\text{in}} \cdot dW = - n \cdot R \cdot T \cdot \int_{W_1}^{W_2} \frac{dW}{W} \quad (9.6, \text{a-b}),$$

откуда

$$w_{\text{обр}} = - n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{W_2}{W_1} = - n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (9.7, \text{a-b}).$$

Г. Итак, наиболее эффективен (в плане совершения работы) термодинамически обратимый способ расширения газа.

6) (•) Сжатие газа.

А. Сжимать газ тоже можно разными способами. Но если это делать, поддерживая температуру и количество газа постоянными, то надо совершать работу против увеличивающегося внутреннего давления.

Б. А это давление связано с объёмом уравнением состояния.

Поэтому, как бы ни сжимать газ - быстро или медленно, - величина работы по сжатию газа должна была бы определяться формулами (9.7, а-б), только с обратным знаком.

в) (••) А. Во многих руководствах этот вопрос трактуется иначе: для сжатия тоже различают обратимый и необратимый пути.

Б. Отчасти это оправданно. Действительно, если резко увеличить внешнее давление, то непосредственно под быстродвигающимся поршнем создаётся как бы сгущение газа (по сравнению со всем подпоршневым объёмом) – и внутреннее давление в этой области приближается к внешнему.

В. Но если применить эту же логику к расширению, то можно сказать: при резком снижении внешнего давления и быстром ходе поршня снаружии непосредственно за ним внешнее давление (из-за сгущения атмосферы, если оно создаётся воздухом, или из-за возникновения инерционной силы, если давление обусловлено только грузом) повысится до величины, близкой к внутреннему давлению.

Г. Поэтому расчёт работы при необратимом расширении и сжатии газа вряд ли можно производить по тривиальным формулам вида (9.4).

Д. Хотя ясно, что эта работа отличается от работы при обратимом процессе:

в случае расширения она меньше (т.к. преодолевается всё же меньшее давление $P_{\text{внешн.}}$ чем при обратимом способе, $P_{\text{внутр.}}$),
а в случае сжатия – больше (т.к. преодолеваемое подпоршневое давление больше, чем $P_{\text{внутр.}}$).

г) Расширение плюс сжатие.

А. Наконец, суммируем оба процесса – расширение и сжатие газа, т.е. вернём систему в исходное состояние.

Б. Тогда, если расширение было необратимым, мы получим, что обратный ход системы ($2 \rightarrow 1$) требует большей работы, чем прямой ($1 \rightarrow 2$).

Т.е. совершение процесса требует определённых изменений в окружающей среде (необходимых для производства дополнительной работы).

Это иллюстрирует данное выше определение необратимых процессов.

В. Если же расширение было обратимым, то для сжатия требуется точно такая же по величине работа, которая совершалась сис-

темой при расширении.

В итоге, никаких изменений в системе или окружающей среде не остаётся.

д) Для химической реакции модель обратимого превращения субстрата в продукт при исходных неравновесных концентрациях реагентов мы рассмотрим в конце следующей главы.

9.2. Первое начало термодинамики

9.2.1. Общая формулировка

а) А. Первым началом термодинамики является закон сохранения энергии в применении к термодинамическим системам.

Б. В нём фигурируют 3 величины – ΔU (изменение внутренней энергии), w (работа) и Q (теплота).

В. При этом внутренняя энергия системы U – это сумма энергии теплового движения молекул, внутримолекулярной энергии и энергии межмолекулярного взаимодействия.

Абсолютное значение данной величины, как правило, не известно. И оперируют лишь её изменениями, ΔU .

Г. Теплота же и работа – это две единственные формы передачи энергии от системы к окружающей среде и обратно.

Причём, работа – такая передача энергии, которая направлена на преодоление некоего сопротивления. Важнейшие формы работы – механическая, электрическая, осмотическая, химическая.

б) А. Заметим также, что Q и w имеют

знак плюс, если система получает теплоту или подвергается работе со стороны внешних сил,

и знак минус, если система сама передаёт теплоту или совершает работу.

Б. При этом соответствующий знак следует ставить не перед буквой (Q или w), а перед цифровым значением соответствующей величины (напр., $Q = -300$ кДж или $w = +50$ кДж).

в) Первое начало термодинамики устанавливает следующее:

изменение внутренней энергии системы в результате процесса (ΔU) равно алгебраической сумме теплоты (Q) и работы (w), характеризующих этот процесс:

$$\Delta U = Q + w$$

(9.8).

г) Отметим принципиальную разницу между фигурирующими здесь величинами. -

А. Внутренняя энергия U - это функция состояния системы (п. 9.1.3), т.е. она полностью определяется параметрами соответствующего состояния.

Поэтому ΔU не зависит от способа перехода (обратимого, необратимого) из одного состояния в другое:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \text{const} \quad (9.9).$$

Б. Причём, если, в итоге, $\Delta U < 0$, то температура системы снижается;

в противном случае ($\Delta U > 0$) температура возрастает.

В. В отличие от внутренней энергии, Q и w - не есть функции состояния. - Величины работы и теплоты зависят от способа осуществления процесса.

Это мы видели для работы расширения газа (п. 9.1.4);

а для теплоты это прямо следует из закона сохранения (9.8): раз ΔU - инвариантно, а w зависит от указанного обстоятельства, то должна зависеть и теплота.

9.2.2. Применение первого начала к различным процессам

Рассмотрим, во что трансформируется соотношение (9.8), если применить его к следующим четырём типам процессов.

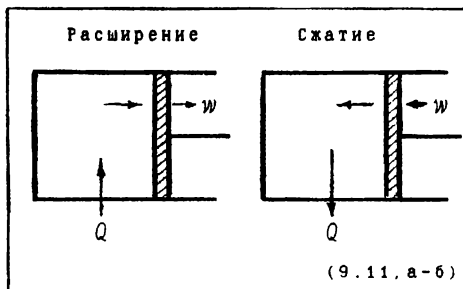
а) Изотермические процессы в системе идеального газа.

А. В данной системе внутренняя энергия зависит только от температуры. Отсюда вытекает:

$$\Delta U = 0 \quad \text{и} \quad Q_T = -w_T \quad (9.10, \text{а-б}).$$

Т.е. при изотермическом расширении газа вся подводимая извне теплота трансформируется в работу газа,

а при сжатии газа отводимая теплота должна равняться работе, совершаемой над газом (9.11, а-б).



Б. Конкретная же величина работы и теплоты зависит от способа расширения или сжатия.

В. Важный момент: если речь идёт об изотермическом процессе в иной системе, то соотношение $\Delta U = 0$ и вытекающее из него равенство работы и теплоты уже не справедливо.

Например, в ходе химической реакции внутренняя энергия системы, как правило, изменяется.

Так что формулы (9.10) имеют ограниченное применение.

б) А. Адиабатические процессы – это процессы, при которых исключён теплообмен системы с окружающей средой:

$$Q = 0 \quad (9.12, a).$$

Б. Следовательно, при этом работа равна изменению внутренней энергии:

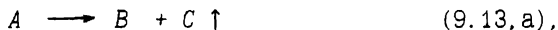
$$w = \Delta U \quad (9.12, б),$$

т.е. становится функцией состояния. – Величина работы теперь определяется исходным и конечным состояниями системы.

в) А. Изобарные процессы (протекающие при постоянном давлении) имеют наибольшее значение для химии и биологии.

Действительно, любая реакция в открытом сосуде проходит под постоянным атмосферным давлением.

Б. Так, пусть речь идёт о реакции вида:



где вещество C – газ. За счёт образования газа, объём системы увеличивается и совершается работа против внешнего давления:

$$w_p = - P_{ex} \cdot \Delta W \approx - P_{ex} \cdot W_{газ} \quad (9.13, б).$$

Но объём растворяющегося в атмосфере газа – величина переменная. Здесь же под $W_{газ}$ следует понимать такой объём, который образовавшийся газ занимает при собственном давлении, равном атмосферному. Это есть тот эффективный объём, на который расширяется система.

Отсюда

$$w_p = - P_{in} \cdot W_{газ} = - \Delta(n_{газ} \cdot T) \cdot R = - n_{газ} \cdot R \cdot T$$

при пост. T (9.13, в).

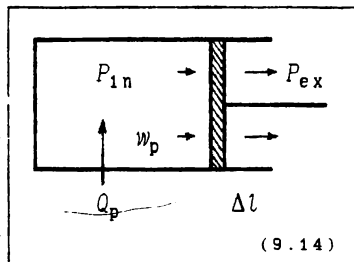
Т.е. работа расширения определяется количеством образующегося газа.

В. В случае реакции, где газ, наоборот, поглощается, работу совершает внешняя среда. Но формулы её расчёта остаются такими же.

Г. Изобарные процессы, конечно, нетрудно представить и в системе идеального газа. Так, на схеме (9.14) показана система, где нагреваемый газ обратимо совершает работу против внешних сил.

В реакции (9.13, а) работа расширения совершается за счёт части внутренней энергии системы;

здесь же – за счёт подводимой извне теплоты.



Д. Но в любом случае имеется общий принципиальный момент. – Величина работы против давления в изобарном процессе не зависит от способа совершения процесса:

$$w_p = - P \cdot \Delta V \quad (9.15, а),$$

поскольку давление в этой формуле является одним и тем же.

Е. Но тогда то же самое справедливо и в отношении теплоты, для которой, используя (9.8), получаем:

$$Q_p = \Delta U - w_p = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad (9.15, б).$$

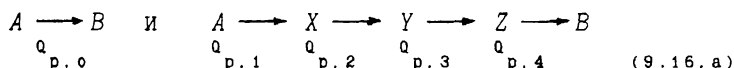
Таким образом, если в изобарном процессе не совершается иной работы, кроме как против давления,

то **теплота** является **функцией состояния**:

не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.

В отношении химических реакций данное утверждение обозначается как правило Гесса.

Ж. Из него, в частности, вытекает: теплота суммарного превращения равна сумме теплот промежуточных стадий. Так, для изобарных процессов



справедливо:

$$Q_{p,0} = Q_{p,1} + \dots + Q_{p,4} \quad (9.16, б).$$

г) А. Изохорные процессы – процессы при постоянном объеме. Это, например, химические реакции в закрытых сосудах.

Б. Причём, отличие от изобарных процессов создаётся лишь тогда, когда в ходе реакции изменяется общее количество газообразных веществ. –

В изохорном варианте реакции не совершается работа против давления. Так что в отсутствие какой-либо иной работы

$$w_w = 0 \quad \text{и} \quad Q_w = \Delta U \quad (9.17).$$

В. Теплота вновь является функцией состояния и для неё опять справедливо правило Гесса.

9.2.3. Энтальпия

А. Исходя из соотношения (9.15, б) для изобарного процесса, в термодинамику введено понятие энтальпии:

$$H = U + P \cdot W \quad (9.18),$$

где P – собственное давление системы.

Б. Выясним свойства этой широко употребляемой величины.

а) Во-первых, она определяется только через параметры и функцию состояния. Поэтому H – тоже функция состояния, т.е. ΔH зависит только от начального и конечного состояний.

Причём, в отличие от теплоты, энтальпия данное свойство сохраняет при любых условиях проведения процесса. Действительно, определение (9.18) не исходит из каких-либо ограничений.

б) Во-вторых, $P \cdot W$ – это потенциальная энергия не только газовых, но и жидких веществ. Так что H – это сумма внутренней и потенциальной энергии системы.

в) А. Главный же смысл введения энтальпии состоит в том, что в случае изобарных процессов (где под собственным давлением P системы понимается давление, равное постоянному внешнему давлению) получаем:

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta W = \Delta U - w_p = Q_p \quad (9.19).$$

Т.е. ΔH - это разность изменения внутренней энергии и работы против давления, равная, в соответствии с (9.16), теплоте.

Поэтому ΔH для изобарного процесса часто отождествляют с теплотой.

Б. Однако надо заметить, что такое отождествление справедливо лишь при условии, что в ходе процесса не производится никакая иная работа, кроме работы w_p .

Если же одновременно совершается какая-то другая ("полезная") работа, то теплота процесса отличается от ΔH на величину этой работы. Действительно, тогда

$$\Delta U = Q_p - P \cdot \Delta W + w_{\text{пол}} \quad (9.20, \text{а}),$$

откуда

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta W - w_{\text{пол}} = \Delta H - w_{\text{пол}} \quad (9.20, \text{б}).$$

г) А. В случае изохорного и изотермического процессов изменения энтальпии таково:

$$\Delta H_w = \Delta U + W \cdot \Delta P \quad (9.21, \text{а}),$$

$$\Delta H_T = \Delta U + \Delta(P \cdot W) = \Delta U + \Delta n_T \cdot RT \quad (9.21, \text{б}),$$

где Δn_T - изменение количества газообразных веществ.

Б. Если все участники реакции находятся в жидком или твёрдом состояниях, то величинами ΔP и $\Delta(P \cdot W)$ можно пренебречь, так что ΔH практически равно изменению внутренней энергии. Очевидно, это относится и к изобарным процессам (где речь идёт о малости ΔW).

В. А для изохорного процесса, в соответствии с (9.17), в указанном случае получаем:

$$\Delta H_w \approx \Delta U = Q_w \quad (9.22).$$

Т.е. ΔH вновь совпадает с теплотой (хотя, в отличие от изобарного варианта, здесь это уже приближённое равенство).

9.3. Второе начало термодинамики

9.3.1. Общий смысл второго начала

а) Второе начало термодинамики даёт критерии того, какие процессы могут проходить самопроизвольно, а какие нет.

б) А. Опыт показывает, что многие процессы идут с выделением

теплоты ($\Delta H < 0$).

Б. Но среди самопроизвольных встречаются также процессы с почти нулевым тепловым эффектом ($\Delta H \approx 0$) и даже эндотермические процессы ($\Delta H > 0$). Пример последних - растворение в воде аммония нитрата: $\Delta H = + 27$ кДж/моль.

В. Следовательно, тепловыделение не является решающим критерием того, может процесс происходить самопроизвольно или нет.

в) Второе начало термодинамики вводит в рассмотрение ещё один критерий - энтропию (S), или меру внутреннего энергетического беспорядка системы.

Смысл этого понятия можно пояснить на двух примерах.

А. Распределение молекул вещества по объёму.

I. Допустим, что все молекулы вещества сосредоточены в небольшой части всего доступного им объёма W_0 . Это означает наличие в системе высокой упорядоченности (все молекулы как бы "сметены в кучу"), причём, упорядоченности энергетической, поскольку молекулы являются носителями внутренней энергии.

II. Из опыта известно, что такой порядок неустойчив: частицы (если они ничем не зафиксированы) стремятся расположиться в системе самым произвольным способом.

В результате, в системе повышается степень энергетического беспорядка.

Б. Аналогичен, по существу, пример с передачей тепла от более горячего тела к более холодному.

I. Исходная ситуация (наличие разницы температур) свидетельствует о наличии определённой упорядоченности: частицы с большей тепловой энергией находятся в одной части пространства, а частицы с меньшей энергией - в другой.

II. Выравнивание температур - это вновь достижение большего энергетического беспорядка.

г) А. Итак, в обоих этих самопроизвольных процессах энтропия системы возрастает:

$$\Delta S > 0 \quad (9.23).$$

Б. А могут ли происходить процессы, в которых энтропия не увеличивается, а, наоборот, понижается? Оказывается, да. Пример - реакции вида



Здесь между частицами устанавливается связь, и поэтому они не

могут располагаться в пространстве так же произвольно, как прежде. Следовательно, степень энергетического беспорядка уменьшается:

$$\Delta S < 0 \quad (9.25).$$

И таких самопроизвольных реакций известно очень много.

д) (*) Поэтому в общем случае возможность того или иного процесса определяется двумя критериями — тепловыделением и энтропией — и зависит от их баланса.

В этом и состоит суть второго начала термодинамики. —

Имеются два стимула для самопроизвольного изменения термодинамической системы:

- I. снижение суммарной энергии системы (выделение теплоты)
- II. и более равномерное распределение энергии по компонентам и пространству системы (увеличение энтропии).

Результирующий же критерий, определяющий возможность процесса, есть баланс действия этих стимулов.

е) А. Т.е. процессы могут идти и под влиянием только одного стимула, если второй отсутствует или даже оказывает противодействующее, но более слабое, влияние.

Б. Поэтому возможны самопроизвольные процессы, в которых поглощается теплота (если рост энергетического "беспорядка" является более весомым),

и процессы, в которых понижается энтропия системы (если это сопровождается более сильным выделением теплоты).

ж) Однако заметим следующее. —

А. Выделение системой теплоты приводит к увеличению энтропии окружающей среды (т.к. из-за ускорения теплового движения частиц среды "беспорядок" их расположения возрастает).

Б. Поэтому второе начало термодинамики можно сформулировать и так:

самопроизвольными являются такие процессы, которые приводят к увеличению общей энтропии системы и окружающей среды:

$$\Delta S_{\text{сист}} + \Delta S_{\text{окр}} > 0 \quad (9.26).$$

В. Но при анализе конкретной системы рассматривать изменения в окружающей среде не всегда возможно. Поэтому удобней исходить из предыдущей формулировки второго начала.

з) Важно иметь в виду и то, что сделанное утверждение – это условие необходимости, но не достаточности.

Т.е. тогда, когда имеются термодинамические стимулы, это значит, что процесс может протекать, но не означает, что он действительно будет идти.

Последнее же зависит уже от кинетических характеристик.

9.3.2. Связь энтропии с теплотой обратимого процесса

а) А. Исходя из анализа простейших систем, основоположники термодинамики пришли к заключению, что энтропия измеряется теплотой обратимого процесса, связывающего соответствующие состояния системы:

$$\boxed{dS = \delta Q_{0,6p}/T}, \text{ или } T \cdot dS = \delta Q_{0,6p} \quad \begin{matrix} (9.27. \\ \text{а-б}). \end{matrix}$$

Б. Заметим: речь идёт о том, что энтропия именно измеряется величиной $\delta Q_{0,6p}/T$, но вовсе не тождественна приведённой теплоте.

В. Обратим внимание и на обозначения: dS и δQ – это бесконечно малые изменения энтропии и теплоты. Но для теплоты используется знак δ , чтобы показать, что величина δQ зависит от способа осуществления данной микростадии процесса.

б) Заключение (9.27) основывается на следующих трёх фактах.

А. Величина $\delta Q_{0,6p}/T$ (в отличие от просто δQ и даже $\delta Q_{0,6p}$), является функцией состояния, т.е. не зависит от способа перехода из одного состояния в другое.

Б. Функция, измеряемая данной величиной, в необратимых процессах в изолированных системах всегда возрастает, т.е. является критерием самопроизвольности процессов.

В. Одновременно эта функция непосредственно связана с числом микросостояний, возможных в системе, т.е. характеризует меру её энергетического беспорядка.

в) А. Первое утверждение доказывается путём рассмотрения т.н.

цикла Карно.

В циклическом процессе результирующее изменение любой функции состояния, очевидно, должно равняться нулю. Это мы и видим в отношении $\delta Q_{06p}/T$.

Б. Цикл Карно (9.28)
включает 4 обратимые стадии:

I. изотермическое расширение газа от W_1 до W_2 при температуре T_1 ; поглощается теплота Q_1 ;

II. адиабатическое расширение от W_2 до W_3 (при этом $Q = 0$, а температура снижается от T_1 до T_2);

III. изотермическое сжатие от W_3 до W_4 при температуре T_2 ; отдаётся теплота Q_2 ;

IV. адиабатическое сжатие от W_4 до W_1 (вновь $Q=0$, а температура увеличивается до T_1).

В. При этом для изотермических стадий можно воспользоваться формулами (9.7) и (9.10, б):

$$Q_1 = -w_1 = R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{W_2}{W_1}, \quad Q_2 = -w_2 = R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{W_4}{W_3} \quad (9.29. \text{ а-б}).$$

А исходя из свойств адиабатических процессов, можно доказать, что

$$W_2/W_1 = W_3/W_4, \quad \text{откуда} \quad Q_2 = -R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{W_2}{W_1} \quad (9.30. \text{ а-б}).$$

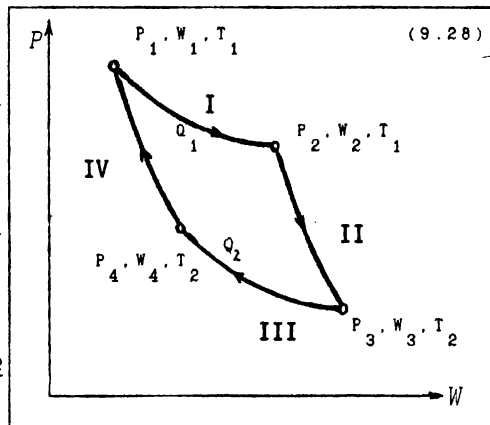
Г. Тогда

$$Q_1/Q_2 = -T_1/T_2, \quad \text{или} \quad Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0 \quad (9.31. \text{ а-б}).$$

Таким образом, интеграл приведённой теплоты по замкнутому контуру (представляющий собой результирующее изменение данной функции в циклическом процессе), действительно, равен нулю:

$$\oint \delta Q_{06p}/T = 0 \quad (9.32).$$

Это и означает, что $\delta Q_{06p}/T$ — функция состояния.



г) Второе утверждение (о возрастании этой величины в ходе необратимых процессов в изолированных системах) доказывается так.

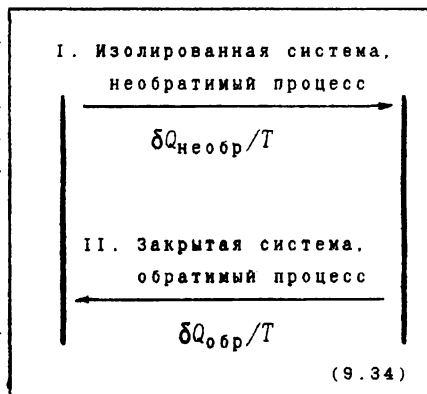
А. Во-первых, из цикла Карно нетрудно установить: в случае необратимого проведения изотермических стадий цикла сумма приведённых теплот отрицательна (действительно, тогда на первой из данных стадий поглощается теплоты меньше, а на второй отдаётся больше, чем в обратимом варианте):

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 < 0, \quad \text{или} \quad \int_1^1 \delta Q_{\text{необр}}/T < 0 \quad (9.33. \text{ а-б}).$$

Б. Во-вторых, представим в некоторой системе следующий двухстадийный процесс (9.34).

І. На первой стадии система изолирована от внешней среды. А процесс совершается необратимо. При этом как-то меняется энтропия.

ІІ. Затем системе дают возможность взаимодействовать с внешней средой (система становится закрытой), и её обратимо возвращают в исходное состояние.



В. Для циклического процесса, в соответствии с (9.33), можно записать:

$$\int_1^2 \delta Q_{\text{необр}}/T + \int_2^1 \delta Q_{\text{обр}}/T < 0, \quad \text{или} \quad \int_2^1 \delta Q_{\text{обр}}/T < 0 \quad (9.35. \text{ а-б}),$$

где учли, что на первой стадии система была изолирована и $\delta Q_{\text{необр}} = 0$.

Г. С другой стороны,

$$\int_1^2 \delta Q_{\text{обр}}/T + \int_2^1 \delta Q_{\text{обр}}/T = 0 \quad (9.36).$$

С учётом (9.35, б), отсюда следует, что

$$\int_1^2 \delta Q_{\text{обр}}/T > 0 \quad (9.37).$$

Т.е. в необратимом процессе в изолированной системе функция со-

стояния, измеряемая величиной $\delta Q_{огр}/T$, действительно, увеличивается.

д) Третье утверждение (о прямой связи рассматриваемой величины с числом микросостояний системы) доказывается более сложным путём, исходя из представлений статистической физики.

Мы его примем на веру; саму же статистическую интерпретацию энтропии рассмотрим чуть позже (в п. 9.4.4).

е) А. Таким образом, три вышеизложенные свойства функции, измеряемой величиной $\delta Q_{огр}/T$, вполне соответствуют приведённым в п. 9.3.1 представлениям об энтропии - тому, что это 1) функция состояния, причём, такая, которая 2) отражает степень энергетического беспорядка системы и 3) является критерием самопроизвольных процессов в изолированных системах.

Б. Измеряя ΔS по теплоте обратимого процесса ($dS = \delta Q_{огр}/T$), можно заметить:

если в таком процессе теплота поглощается ($Q_{огр} > 0$), то $\Delta S > 0$ - энергетический беспорядок возрастает;

если же, наоборот, система отдаёт теплоту ($Q_{огр} < 0$), то $\Delta S < 0$ - беспорядок уменьшается.

В. А температурный множитель показывает: если система обратимо получает (или отдаёт) теплоту при меньшей температуре, на энтропию это влияет сильнее.

9.3.3. Математические формулировки второго начала термодинамики

а) А. Вернёмся к нашей формулировке второго начала, согласно которой термодинамическая осуществимость процесса определяется в общем случае балансом двух критериев - теплоты процесса и изменения энтропии.

Б. Учитывая, что энтропия имеет размер приведённой теплоты, в математическом виде данное утверждение можно записать так:

$$\delta Q_{реал} - dS \cdot T < 0 \quad (9.38).$$

В. Т.е. процесс может идти только в том случае, если величина слева - отрицательна или равна нулю.

Если теплота выделяется, то $\delta Q_{реал} < 0$, что даёт отрицательный вклад в баланс.

Аналогично, если энтропия увеличивается, то $-dS \cdot T$ тоже меньше 0

(поэтому член $dS \cdot T$ взят с обратным знаком).

Оба эти изменения способствуют протеканию процесса.

Г. Но, как мы говорили, процесс может идти за счёт и лишь одного стимула, если он "перевешивает" неблагоприятное воздействие второго критерия.

б) А. Поскольку $T \cdot dS = \delta Q_{обр}$, второе начало термодинамики можно записать и так:

$$\delta Q_{реал} - \delta Q_{обр} < 0, \text{ или } \boxed{\delta Q_{реал} < \delta Q_{обр}} \quad (9.39, \text{а-б}).$$

Т.е., с учётом знака, теплота реального процесса – не больше теплоты обратимого процесса, связывающего те же состояния системы.

В общем случае это справедливо для бесконечно близких состояний системы (поскольку в (9.39) фигурируют малые значения теплоты). А в изотермическом случае речь идёт о теплотах макропроцессов.

Б. Неравенства (9.39) справедливы при любом знаке теплот – положительном (теплота поглощается системой) и отрицательном (теплота выделяется).

І. Следовательно, если $Q > 0$, то предельный обратимый вариант наиболее эффективен в отношении "перекачки теплоты из среды в систему".

ІІ. Если же $Q < 0$, то предельный обратимый вариант наиболее эффективен в отношении сохранения теплоты системой.

в) А. Можно объединить первое и второе начала термодинамики в одном выражении.

Запишем первое начало (9.8) в дифференциальной форме:

$$dU = \delta Q_{реал} + \delta W \quad (9.40),$$

выразим отсюда $\delta Q_{реал}$ и подставим в неравенство второго начала (9.38):

$$\boxed{dU - \delta W - T \cdot dS < 0} \quad (9.41, \text{а}).$$

Б. Отсюда, в частности, следует, какую предельную по величине работу может совершить система в процессе:

$$\boxed{-\delta W < -dU + T \cdot dS} \quad (9.42, \text{б}).$$

(Т.к. работа совершается системой, то $\delta w < 0$, так что слева - положительная величина.)

В. Нередко утверждают, что существование энтропийного фактора ограничивает возможность системы совершать работу.

В общем случае это неверно. - Как видно из последнего соотношения, если $dS > 0$ (энтропия возрастает), справа оказывается большая величина, т.е. повышается верхний предел работы.

И действительно, в биологии работа часто совершается за счёт только градиента концентраций; происхождение энергии здесь целиком обусловлено энтропийным фактором: внутренняя энергия при выравнивании концентраций разбавленных растворов не меняется.

г) А. Иное дело - т.н. тепловые машины, с анализа которых зародилась термодинамика.

Здесь, как мы видели в цикле Карно, происходит циклический процесс. Причём, работа совершается за счёт подводимой извне теплоты (Q_1), но часть теплоты (Q_2) отдаётся системой холодильнику.

Б. Преобразуя (9.31, а), можно найти:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = - \frac{T_2}{T_1} ; \quad \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \kappa.п.д. < 1 \quad (9.43. \quad a-b).$$

Т.е. даже в обратимом процессе в тепловой машине всё получаемое извне тепло трансформироваться в работу не может.

В. Обычно это утверждение и выражающее его соотношение (9.43, б) рассматривают как одну из формулировок второго начала термодинамики.

Но мы теперь видим, насколько узка и специфична суть такого постулата.

Г. Тем более это относится к тривиальностям вида: "Теплота не может самопроизвольно передаваться от более холодного тела к более горячему", - которые также выдаются за второе начало термодинамики.

д) Иными словами, как бы исторически ни складывалось представление об этом начале, на сегодняшний день наиболее полезной и ёмкой его формулировкой является, с моей точки зрения, утверждение о двух стимулах, приведённое в п.9.3.1.

9.4. Энтропия: способы вычисления

А. Итак, характер изменения энтропии является одним из двух (в общем случае) критериев, определяющих возможность протекания процесса.

Поэтому рассмотрим способы расчёта этой величины в некоторых простых процессах.

Б. Вначале упомянем обратимые адиабатические процессы. Т.к. на всех стадиях такого процесса $\delta Q_{обр} = 0$, то

$$\Delta S = 0 \quad (9.44).$$

Т.е. в обратимых адиабатических процессах энтропия системы не меняется.

9.4.1. Нагревание и фазовые переходы

а) Нагревание системы.

А. Пусть происходит нагревание системы (вещества) при постоянном давлении или объёме.

Б. В обоих случаях это процесс термодинамически обратимый, хотя при нагревании под постоянным давлением расширяющийся газ совершает работу.

В. Поэтому (т.е. из-за термодинамической обратимости) прирост энтропии совершается по формуле (9.27, а), где в качестве $Q_{обр}$ следует взять теплоту реального процесса.

Г. Для нагревания при $P = \text{const}$ теплоту можно выразить через теплоёмкость C_p (п. 7.1.1):

$$C_p = dQ/dT|_{P=\text{const}} \quad (9.45).$$

Если полагать C_p на рассматриваемом температурном интервале постоянной, то придём к формуле расчёта ΔS :

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot C_p \cdot dT}{T} = n \cdot C_p \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \boxed{n \cdot C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}} \quad (9.46. \text{ а-г}).$$

Видно, что при $T_2 > T_1$ $\Delta S_p > 0$, т.е. при нагревании степень энергетического беспорядка системы возрастает.

Д. Аналогичное выражение (но теперь для ΔS_v) получается для процесса при постоянном объёме.

Е. С учётом же (7.4), можно записать:

$$\Delta S_p - \Delta S_w = n \cdot R \cdot \ln T_2/T_1 \quad (9.47).$$

Но для жидкостей и твёрдых тел

$$C_p = C_w, \text{ откуда для них и } \underline{\Delta S_p = \Delta S_w} \quad (9.48, \text{ а-б}).$$

Ж. Пример. Теплоёмкость воды -

$$C(H_2O) \approx 1 \text{ кал/г} \cdot \text{град} \approx 75,2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град} \quad (9.49).$$

Используя её, по формуле (9.46, г) находим изменение энтропии 1 моля воды при его нагревании от 0°C до 100°C , т.е. от $T_1 = 273 \text{ K}$ до $T_2 = 373 \text{ K}$:

$$\underline{\Delta S(H_2O) \approx 23,3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}} \quad (9.50).$$

6) Фазовые переходы.

А. Фазовые переходы - тоже термодинамически обратимые процессы, которые при небольшом изменении условий могут сдвигаться в ту или иную сторону.

При переходе вида $те \leftrightarrow ж$ и $ж \leftrightarrow г$ (при температуре кипения) температура сохраняется постоянной; при переходах же типа $те \leftrightarrow г$ и $ж \leftrightarrow г$ (при произвольной температуре) температуру поддерживают постоянной (для измерения теплоты перехода).

Поэтому в обоих случаях интегрирование не требуется.

Б. Следовательно, ΔS опять-таки рассчитывается по теплоте процесса:

$$\Delta S = Q_{фаз}/T \quad (9.51).$$

В. Пример 1. Теплота и температура плавления льда таковы:

$$Q_{п.л}(H_2O) \approx 80 \text{ кал/г} \approx 6,0 \text{ кДж/моль} ; \quad T(H_2O) \approx 273 \text{ K} \quad (9.52, \text{ а-б}).$$

Подставляя эти данные в формулу (9.51), находим:

$$\underline{\Delta S_{п.л}(H_2O) \approx 22,0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}} \quad (9.53).$$

Как видно, плавление льда примерно так же увеличивает энтропию, как последующее нагревание воды на 100 градусов (9.50).

Г. Пример 2. Аналогично можно найти изменение энтропии в результате испарения воды при температуре кипения.

Исходные данные:

$$Q_{исп}(H_2O) \approx 539 \text{ кал/г} \approx 40,5 \text{ кДж/моль} ; \quad T_{кип}(H_2O) \approx 373 \text{ К} \quad (9.54. \text{ а-б}).$$

Отсюда

$$\Delta S_{исп}(H_2O) \approx \underline{109 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}} \quad (9.55).$$

9.4.2. Третье начало термодинамики и абсолютная энтропия

а) А. Как видно, часто достаточно оперировать изменениями энтропии, а не самими её абсолютными значениями.

Б. Тем не менее, в отличие от внутренней энергии U , где определение абсолютных значений считается, в принципе, невозможным, для энтропии **третье начало** термодинамики постулирует:

$$\text{при } T = 0 \text{ К} \quad \boxed{S = 0} \quad (9.56).$$

Т.е. при абсолютном нуле температуры энтропия любой системы (степень её энергетического беспорядка) равна нулю.

В. Действительно, согласно закону Гей-Люссака (7.5.б), при этой температуре любой объём идеального газа должен обратиться в нуль – достигается как бы максимальный "порядок".

Г. Поскольку при более высоких температурах энтропия возрастает, то, следовательно, она всегда – положительная величина.

Но это, очевидно, относится только к абсолютным значениям энтропии (S), а не к её изменениям (ΔS), которые для различных процессов могут иметь любой знак.

б) А. Используя постулат (9.56) и рассмотренные выше ситуации, нетрудно записать общую формулу для расчёта **абсолютного значения энтропии** вещества при какой-либо температуре T_x .

Б. Так, если T_x выше температуры кипения, то справедливо следующее выражение:

$$S(T_x) = \int_{0 \text{ К}}^{T_{пл}} \frac{C_p}{T} \cdot dT + \frac{Q_{пл}}{T} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_p}{T} \cdot dT + \frac{Q_{исп}}{T} + \int_{T_{кип}}^{T_x} \frac{C_p}{T} \cdot dT \quad (9.57).$$

Здесь учтены три этапа нагревания вещества и два фазовых пере-

хода между ними.

В. В общем случае, теплоёмкость зависит от температуры.

Поэтому её определяют в калориметре при разных температурах, строят график функции C_p/T для каждого этапа

и определяют площадь под кривой (т.е. проводят интегрирование графическим способом).

Г. В таблицах обычно приводят абсолютную энтропию (S°), относящуюся к стандартным условиям:

$$T = 298 \text{ K}, \quad P = 1 \text{ атм}, \quad n = 1 \text{ моль} \quad (9.58, \text{а-в}).$$

Например, для воды расчёт по формуле (9.57) даёт:

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} \approx 70 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град} \quad (9.59, \text{а}).$$

А для молекул пара воды при той же температуре

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O})_{\text{г}} = S^\circ(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} + \Delta S_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) \approx 180 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град} \quad (9.59, \text{б}).$$

9.4.3. Изотермическое изменение концентрации газов и растворов

а) Расширение и сжатие газа.

Как мы знаем (п. 9.1.4), возможны обратимые и необратимые варианты изотермического расширения газа.

А. Для обратимого варианта, в соответствии с (9.7) и (9.10), теплота и работа выражаются так:

$$Q_{0\text{обр}} = -w_{0\text{обр}} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln P_1/P_2 \quad (9.60).$$

Б. Тогда прирост энтропии определяется формулой:

$$\Delta S = Q_{0\text{обр}}/T = n \cdot R \cdot \ln P_1/P_2 \quad (9.61).$$

В. Пример. - При расширении газа в 2 раза (т.е. если $P_1/P_2 = 2$), в расчёте на 1 моль,

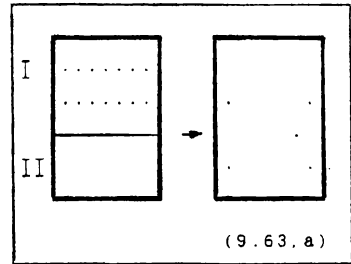
$$\Delta S = R \cdot \ln 2 \approx 5,76 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град} \quad (9.62).$$

Г. Но и при необратимом способе расширения изменение энтропии будет точно таким же ! Это следует из того, что энтропия - функция состояния. Следовательно, формула (9.61) справедлива, независимо от способа расширения (или сжатия) газа.

Д. Крайний способ необратимого расширения газа - это его расширение в пустоту (точнее, в ту часть пространства, где прежде этот газ отсутствовал, хотя, возможно, присутствовали другие газы).

Например, газ, занимавший объем W_1 , получает возможность занять объемом $W_1 + W_2$ (9.63, а).

Газ при этом не совершает никакой работы:

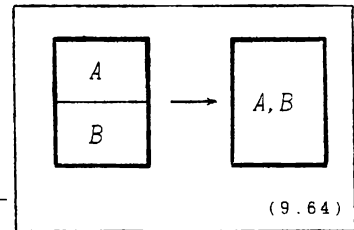


$$-w_{\text{необр}} = Q_{\text{необр}} = 0 \quad (9.63, б).$$

Прирост же энтропии (в изотермических условиях) по-прежнему рассчитывается по формуле (9.61).

Е. То же самое можно сказать о смешении разных газов (9.64). -

Изменение энтропии каждого газа определяется лишь первоначальным и конечным парциальными давлениями этого газа.



б) Изотермическое изменение концентрации раствора.

А. Для газов давление и концентрация прямо связаны друг с другом:

$$P = c \cdot R \cdot T \quad (7.6, б).$$

Поэтому для них изменение энтропии при изменении концентрации от c_1 до c_2 , очевидно, должно рассчитываться по формуле:

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln c_1 / c_2 \quad (9.65).$$

Она следует из (9.61) при подстановке туда (7.6, б).

Б. Разбавленные растворы во многом подобны газам. Во всяком случае, энергетический беспорядок системы (т.е. энтропия) при разбавлении или концентрировании растворённого вещества должен меняться точно так же, как при сгущении или разрежении газа.

Следовательно, ΔS вновь рассчитывается по формулам (9.65, а-б).

В. В частности, если $c_2 < c_1$ (концентрация уменьшается), то $\Delta S > 0$: энтропия, в расчёте на моль вещества, возрастает, т.к. молекулы получают возможность располагаться более произвольно.

Г. Причём, при разбавлении вещество не совершает работы, поскольку давление системы при этом не меняется.

Т.е. процесс эквивалентен расширению газа в пустоту.

Поэтому изменение концентрации растворённых веществ (для достаточно разбавленных растворов и при постоянной температуре) не сопровождается поглощением или выделением теплоты (в том случае, конечно, когда вещество не взаимодействует с растворителем).

9.4.4. Статистическая природа энтропии

Хотя изменения энтропии оцениваются по теплотам обратимых процессов, сама энтропия, как мы знаем, отражает степень энергетического беспорядка в системе.

Чем же конкретно определяется этот беспорядок ?

а) А. Здесь необходимо ввести два понятия. -

Макросостояние системы характеризуется макропараметрами - температурой, давлением, объёмом, внутренней энергией, энтальпией и т.д.

А микросостояние - это конкретное расположение отдельных частиц (молекул) в данный момент времени, их скорости и взаимодействия.

Б. Очевидно, что одно и то же макросостояние может реализоваться множеством различных микросостояний.

Поэтому для каждого микросостояния существует определённая вероятностью p_i того, что система находится именно в данном микросостоянии.

Ясно, что $\sum p_i = 1$.

б) А. Так вот, в статистической физике доказывается, что энтропия, с точностью до постоянного множителя, - это средний логарифм вероятностей микросостояний (возможных при данном макросостоянии), взятый с обратным знаком:

$$S = - A \cdot \sum_{i=1}^{\Omega} (p_i \cdot \ln p_i) \quad (9.66).$$

При этом Ω - общее число возможных микросостояний.

Б. Согласно этой формуле, величину беспорядка в системе определяют два фактора.

I. Первый - число микросостояний (Ω): чем оно выше, тем выше и беспорядок.

II. Второй фактор - то, насколько микросостояния различаются по своей вероятности: чем ближе микросостояния по вероятности, тем беспорядок больше.

в) Вот как можно убедиться в этих выводах.

А. О роли Ω . - Чем больше возможных микросостояний, тем меньше средняя вероятность одного состояния, а значит меньше и средний логарифм таких вероятностей.

Но среднее значение логарифма обратных величин, очевидно, становится больше. Что и означает увеличение энтропии, рассчитываемой по формуле (9.66).

Б. О роли того, насколько близки микросостояния по вероятности.

Рассмотрим простой пример. - Система имеет 2 микросостояния; но в одном макросостоянии их вероятности равны:

$$p_1' = 0,5 \quad \text{и} \quad p_2' = 0,5,$$

а во втором макросостоянии - значительно различаются:

$$p_1'' = 0,1 \quad p_2'' = 0,9.$$

По формуле (9.66) находим:

$$S' = A \cdot 2,3 \cdot (0,5 \cdot \lg^1 /_{0,5} + 0,5 \cdot \lg^1 /_{0,5}) \approx 2,3 \cdot A \cdot \underline{0,301} \quad (9.67.$$

$$S'' = A \cdot 2,3 \cdot (0,1 \cdot \lg^1 /_{0,1} + 0,9 \cdot \lg^1 /_{0,9}) \approx 2,3 \cdot A \cdot \underline{0,137} \quad \text{а-б}).$$

Как видно, при равномерном распределении вероятности по микросостояниям энтропия максимальна.

г) А. Для системы из очень большого числа частиц различные микросостояния нередко равновероятны (все $p_1 = p$), так что остаётся влияние только одного фактора – числа микросостояний (Ω).

Б. В этом случае формулу (9.66) можно упростить, учитывая, что теперь $\Omega = 1/p$. Действительно, имеем:

$$\sum_{i=1}^{\Omega} (-p_i \cdot \ln p_i) = \Omega \cdot \frac{1}{\Omega} \ln \Omega = \ln \Omega \quad (9.68).$$

В. Коэффициент же A – это константа Больцмана (6.8), которая имеет размерность энергии (отнесённой к 1 град и одной частице):

$$k_B = R/N_A \approx 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град.}$$

Следовательно, с её помощью совершается переход от просто "беспорядка" системы к "энергетическому беспорядку".

Г. В итоге, для системы с равновероятными микросостояниями получаем знаменитую формулу Больцмана:

$S = k_B \cdot \ln \Omega$

(9.69, а),

или, в расчёте на 1 моль частиц,

$S = R \cdot \ln \Omega$

(9.69, б).

д) Возникают вопросы: как представить себе множество микросостояний и насколько велико оно в реальности ?

В качестве ответа на первый вопрос обычно приводят пример такого рода.

А. Пусть в системе – n одинаковых молекул. Каждая характе-

ризуется в некий момент времени координатами x_1, y_1, z_1 и энергий E_1 .

Вместе эти четыре значения образуют точку в 4-мерном координатно-энергетическом пространстве.

Б. Разобьем условно это пространство на m ячеек (9.70) и представим два крайних макросостояния.

I. В первом случае частицы находятся в одной определенной ячейке. Здесь возможно лишь 1 микросостояние:

$$\Omega_1 = 1.$$

II. Во втором макросостоянии частицы распределены совершенно равномерно между всеми ячейками.

Согласно формуле (5.3), при распределении n частиц на m групп (в данном случае, - по m ячейкам) так, что в группах содержатся определенное число частиц (n_1, n_2, \dots, n_m), количество вариантов расположения частиц рассчитывается так:

$$\Omega_2 = \frac{n!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_m!}$$

Т.к. в данном случае все $n_i = n/m$, то формула приобретает вид:

$$\Omega_2 = \frac{n!}{(n/m)!^m} \quad (9.71).$$

В. Так, если $n = 10$ частиц, а $m = 5$ ячеек, то

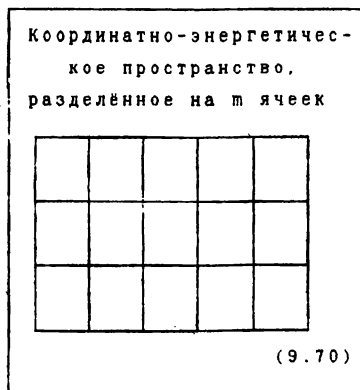
$$\Omega_2 = 10!/(2!)^5 = 113.400 \quad (9.72, a).$$

Столько имеется способов распределения 10 частиц между 5 ячейками по 2 частицы в каждой из них.

Тогда переход системы из первого макросостояния во второе приводит к следующему увеличению энтропии:

$$\Delta S = R \cdot \ln 113.400 \approx 96,5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град} \quad (9.72, б).$$

(*) **е)** А чтобы ответить на второй из поставленных выше вопросов (насколько велико в реальности множество микросостояний?), по-



пробуем применить формулу Больцмана к воде.

А. Как мы знаем (9.59, а-б), стандартная энтропия воды (относящаяся к 25°C и нормальному давлению) для жидкого и газообразного состояний, соответственно, равна (в Дж/моль·град):

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} \approx 70 ; \quad S^\circ(\text{H}_2\text{O})_{\text{г}} \approx 180 .$$

Б. Отсюда число микросостояний, в расчёте на 1 моль частиц, таково:

$$\Omega_{\text{ж}} = e^{S^\circ(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}}/R} \approx \underline{4,6 \cdot 10^3} ; \quad \Omega_{\text{г}} \approx 2,6 \cdot 10^9 \quad (9.73, \text{а-б}).$$

Получается, что на $6 \cdot 10^{23}$ частиц 1 моля жидкой воды при 25°C имеется меньше 5000 равновероятных микросостояний!

Зато в газообразном макросостоянии число микросостояний почти на 6 порядков выше.

9.4.5. Определение энтропии расчётным путём

а) Разработаны теоретические методы расчёта абсолютной энтропии конкретных веществ.

Для этого энтропию представляют в виде суммы четырёх компонентов:

$$S^\circ = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 \quad (9.74),$$

где слагаемые S_1 относятся, соответственно,

- 1) к поступательному движению молекулы,
- 2) к вращательному движению молекулы,
- 3) к внутреннему вращению групп в молекуле,
- 4) к колебательному движению молекулы.

б) Методами статистической физики показано, что "беспорядок" этих видов движения может быть выражен следующими формулами:

$$S_1 = R \cdot \ln (M \cdot T)^{3/2} \cdot W^\circ + C_1 \quad (9.75),$$

$$S_2 = R \cdot \ln \frac{(I_x \cdot I_y \cdot I_z)^{1/2} \cdot T^{3/2}}{\sigma_w} + C_2 \quad (9.76),$$

$$S_3 = \sum_j R \cdot \ln (I_{rp, j} \cdot T)^{1/2} + C_3 \quad (9.77),$$

$$S_4 = R \cdot \left[\frac{\chi}{e^{\chi} - 1} \right] - \ln (1 - e^{-\chi}) \quad , \quad \text{где } \chi = h \cdot \nu / k \cdot T \quad (9.78, a-b).$$

в) А. Во всех случаях (кроме последнего, где зависимость сложная) S_1 растёт с ростом температуры.

Б. Кроме того,

1) на S_1 влияют M - молекулярная масса и W^0 - объём 1 моля вещества (C_1 - константа),

2) на $S_2 - I_x, I_y, I_z$, моменты инерции молекулы относительно оси вращения,

и b_w - число симметрии молекулы, т.е. число неразличимых вариантов положения молекулы, получаемых при вращении;

3) на $S_3 - I_{rp, j}$, моменты вращения групп вокруг их оси,

4) на $S_4 - \nu$, частота собственных колебаний.

В. Основной вклад в S^0 дают обычно первые два члена (S_1 и S_2).

9.5. Термодинамические потенциалы

а) Итак, в математической форме условие протекания самопроизвольного процесса выражается неравенством:

$$\delta Q_{\text{реал}} - dS \cdot T \leq 0 \quad (9.38),$$

где все величины ($\delta Q_{\text{реал}}, dS, T$) определены по отношению к рассматриваемой системе (без учёта окружающей среды).

б) Но чаще пользуются не этой общей записью второго начала, а её частными формами. Каждая из последних относится к определённому типу систем и к определённому виду процессов в этих системах.

Поэтому рассмотрим, во что трансформируется неравенство (9.38) в ряде важнейших случаев.

9.5.1. Применение второго начала к изолированным системам

а) А. Как мы знаем (п.9.3.1), если, кроме самой системы, учитывать и окружающую среду, то второе начало термодинамики посту-

лирует возрастание общей энтропии в самопроизвольных процессах:

$$\Delta S_{\text{сист}} + \Delta S_{\text{окр}} \equiv \Delta S_0 > 0 \quad (9.26).$$

Б. Но, включая в рассмотрение окружающую среду, мы, по существу, получаем изолированную систему, каковой является Вселенная в целом.

В. Обобщая результат (9.26) на все изолированные системы, можно сказать:

в изолированных системах самопроизвольными являются лишь процессы, ведущие к увеличению энтропии:

$\Delta S > 0$

(9.79).

б) То же самое следует из утверждения о двух стимулах, т.е. из неравенства (9.38).

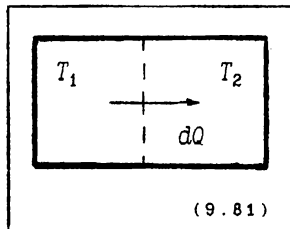
А. Действительно, изолированные системы не обмениваются с окружающей средой массой и энергией. Следовательно, внутренняя энергия U такой системы постоянна, и теплота теряться не может:

$$U = \text{const}, \quad Q = 0 \quad (9.80, \text{а-б}).$$

Б. Таким образом, из двух термодинамических стимулов для самопроизвольных процессов остаётся только один - увеличение энтропии. Что и отражается неравенством (9.79).

в) Вот два примера действия этого критерия.

А. Пример 1 - самопроизвольная передача теплоты (dQ) от более нагретой части (T_1) изолированной системы к менее нагретой (T_2) (9.81).



Процесс можно разбить на два - нагревание одной части системы и охлаждение другой части.

Согласно п.9.4.1, каждый из этих подпроцессов - обратим. Следовательно, dS можно вычислять следующим образом:

$$dS = dS_1 + dS_2 = -dQ/T_1 + dQ/T_2 = dQ \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} > 0 \quad (9.82. \text{ а-в}).$$

Как видно, энтропия в результирующем процессе, действительно,

возрастает.

Б. Пример 2 - самопроизвольное расширение газа в пустоту (9.63,а). Как отмечалось в п.4.4.3, для расчёта ΔS в данном случае можно воспользоваться формулой (9.61) для изотермического расширения газа.

Это даёт:

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln P_1/P_2 > 0, \quad \text{т.к. } P_1 > P_2 \quad (9.83).$$

Таким образом, и здесь энтропия системы увеличивается.

9.5.2. Изотермические процессы в закрытых системах

а) А. Для закрытых систем остаются в силе оба стимула самопроизвольных процессов, т.е.

снижение энергии системы (выделение теплоты)

и рост энтропии (беспорядка) системы.

Б. Но для систем с *постоянной температурой* (к каковым относятся многие химические и биологические системы) основное неравенство второго начала термодинамики (9.38)

$$\delta Q_{\text{реал}} - dS \cdot T < 0$$

можно проинтегрировать и записать в виде:

$$Q - T \cdot \Delta S < 0 \quad (9.84).$$

Т.е. здесь следует говорить не о приведённой теплоте, а просто о теплоте.

В. Тогда, например, неравенства (9.39,а-б) превращаются в такие:

$$Q_{\text{реал}} - Q_{\text{обр}} < 0; \quad Q_{\text{реал}} < Q_{\text{обр}} \quad (9.85,а-б).$$

Первое из них, в частности, означает, что критерий самопроизвольности измеряется разностью теплот реального и обратимого процессов, связывающих одни и те же состояния системы.

Г. Кроме температуры, во многих процессах остаётся постоянным ещё один из ключевых параметров – объём или давление.

В этих случаях критерий (9.84) ещё несколько модифицируется.

б) Системы при постоянном объёме (изотермо-изохорные процессы).

А. Работа против давления здесь не совершается. В отсутствие какой-либо иной работы теплота процесса, в соответствии с

(9.17), равна изменению внутренней энергии:

$$Q_w = \Delta U$$

Б. Поэтому неравенство (9.84) превращается в следующее:

$$\Delta U - T \cdot \Delta S < 0 \quad (9.86).$$

В. Исходя из этого, вводится новая *функция состояния* – т.н. свободная энергия (или просто энергия) Гельмгольца:

$$F = U - T \cdot S \quad (9.87).$$

При постоянной температуре её изменение равно

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S \quad (9.88),$$

т.е. совпадает с левой частью неравенства (9.86).

Г. Следовательно, второе начало термодинамики, применительно к изотермо-изохорным процессам, можно записать так:

$$\Delta F < 0 \quad (9.89).$$

Т.е. самопроизвольными являются такие процессы, в которых энергия Гельмгольца убывает (не возрастает).

Д. Введение данной функции позволяет, как и для изолированных систем, пользоваться лишь одним – в данном случае **суммарным** – критерием для исследования способности системы к процессам. –

Однако этот чисто формальный приём не отменяет того факта, что на самом деле для самопроизвольных процессов по-прежнему остаются те же два стимула: просто через ΔF обозначен их баланс.

в) Системы при постоянном давлении (изотермо-изобарные процессы).

Как следует из п.9.2.2, данный тип систем и процессов имеет особо важное значение для химии и биологии.

А. В соответствии с (9.19), если в изобарном процессе не совершается иной работы, как против давления, теплота равна изменению энтальпии:

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta W = \Delta H.$$

Б. Подстановка в (9.84) приводит к неравенству:

$$\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

(9.90).

В. Это дало основание к введению ещё одной функции состояния – пожалуй, наиболее важной для химика и биолога – **энергии Гиббса** (или свободной энергии Гиббса):

$$G = H - T \cdot S$$

(9.91).

Как и в случае энергии Гельмгольца, смысл такого определения состоит в том, что при постоянной температуре изменение введённой функции

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

(9.92)

совпадает с левой частью соответствующего неравенства – в данном случае, (9.90).

Г. Это позволяет вновь прийти к единому, но опять-таки **суммарному**, критерию:

$$\Delta G < 0$$

(9.93).

Данное выражение означает, что

в изотермо-изобарных условиях самопроизвольными являются такие процессы, в которых функция Гиббса убывает (не возрастает).

Но опять-таки, ΔG – лишь баланс всё тех же двух стимулов: выделения теплоты и возрастания энтропии.

9.5.3. Процессы в закрытых системах при постоянной энтропии

а) А. Напомним (п.9.2.2): процессы, в которых система не обменивается с окружающей средой теплотой, называются **адиабатическими**.

Б. И, как отмечалось в начале параграфа 9.4, если адиабатические процессы совершаются обратимым способом, для них $\Delta S = 0$.

В. Для необратимых адиабатических процессов это уже несправедливо: энтропия в них меняется.

Г. А если система переходит в то же состояние, что и обратимым адиабатическим способом, но в необратимом процессе,

то, естественно, по-прежнему $\Delta S = 0$ (т.к. ΔS не зависит от способа перехода),

но процесс уже не является адиабатическим, поскольку система должна терять некоторое количество теплоты.

Д. Чтобы ясней представить подобные процессы, рассмотрим несколько примеров расширения идеального газа.

б) Обратимое адиабатическое расширение (стадия II цикла Карно (9.28)).

А. Здесь газ находится под поршнем и внешнее давление бесконечно медленно (т.е. обратимо) снижают с P_1 до P_2 .

Б. Работа расширяющегося газа против внешнего давления не компенсируется, по условию адиабатичности, притоком теплоты:

$$Q_{обр} = 0 \quad (9.94, а).$$

В. Поэтому работа происходит за счёт снижения внутренней энергии:

$$\Delta U = w_{обр} \quad (9.94, б),$$

отчего температура газа снижается с T_1 до T_2 .

Г. Но т.к. на всех стадиях процесса $\delta Q_{обр} = 0$, то энтропия системы, действительно, не меняется:

$$\Delta S = 0 \quad (9.94, в).$$

в) Необратимое расширение, при котором $\Delta S = 0$.

А. Если в том же примере снизить внешнее давление до уровня P_2 скачкообразно, то, естественно, работа газа будет меньше:

$$w_{необр} < w_{обр} \quad (9.95).$$

Б. Следовательно (в условиях адиабатичности) меньшим будет снижение внутренней энергии и температуры,

а объём окажется больше W_2 (из-за более высокой температуры).

В. Тогда, чтобы довести газ до T_2 , потребуется осуществить ещё один процесс:

отнять у системы при постоянном давлении некоторую теплоту $Q_{необр}$. Это приведёт и к снижению объёма до W_2 .

Только после того газ окажется в точно таком же состоянии (P_2 , W_2 , T_2 , $\Delta S = 0$), что и после адиабатического обратимого процесса.

Г. Поскольку при изобарной теплопотере энтропия снижается, ясно, что до её осуществления (т.е. для необратимого адиабатического процесса) равенство $dS=0$ не выполняется.

г) Расчёт ΔU в процессе с $\Delta S=0$.

А. В обоих рассмотренных случаях (обратимом и необратимом

изоэнтروпийном расширении газа) изменение внутренней энергии, очевидно, одно и то же (поскольку оно определяется только начальным и конечным состояниями). При это оно рассчитывается по формуле:

$$\Delta U = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_W \cdot dT = n \cdot C_W \cdot (T_1 - T_2) \quad (9.96),$$

где считается, что теплоёмкость C_W не зависит от T .

Б. При получении этой формулы удобно исходить из обратимого адиабатического процесса. Последний же можно заменить двумя другими обратимыми процессами (9.97) -

I. изобарным охлаждением газа до T_2 (при этом P_1 снижается до некоторого уровня P_x).

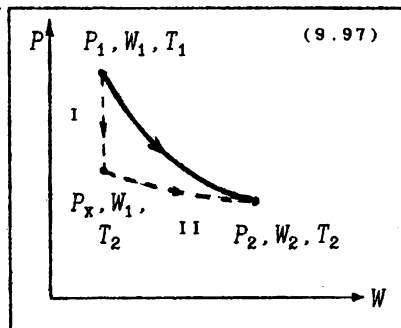
II. изотермическим расширением до W_2 .

В. На второй стадии, из-за постоянства температуры, внутренняя энергия не меняется.

Следовательно, всё значение ΔU сводится к ΔU_I ,

которое, в свою очередь, измеряется теплотой, забираемой при изобарном охлаждении.

Отсюда и следует формула (9.96).



(*) д) Замечание о суммах $\Delta S_I + \Delta S_{II}$ и $Q_I + Q_{II}$

Анализ процессов I и II в только что рассмотренном примере приводит к интересному выводу.

А. Используя формулы (9.46) и (9.61) для данных процессов и учитывая условие

$$\Delta S_I + \Delta S_{II} = 0 \quad (9.98),$$

получаем:

$$C_p \cdot \ln T_2/T_1 + R \cdot \ln P_1/P_2 = 0, \quad (9.99, a),$$

откуда

$$R \cdot \ln P_1/P_2 = - C_p \cdot \ln T_2/T_1 \quad (9.99, b).$$

Б. Найдём теперь сумму теплот процессов I и II:

$$Q_I^{обp} + Q_{II}^{обp} = C_p \cdot (T_2 - T_1) + R \cdot T_2 \cdot \ln P_1/P_2 \quad (9.100, a),$$

или, с учётом (9.99, б),

$$Q_1^{\text{обр}} + Q_{11}^{\text{обр}} = C_p \cdot (T_2 - T_1) - T_2 \cdot C_p \cdot \ln T_2/T_1 \neq 0 \quad (9.100, б).$$

Как видно, эта сумма не равна теплоте исходного процесса, т.е. нулю,

В. Таким образом, замена одного обратимого процесса на серию других, тоже обратимых (!), процессов (связывающих те же состояния системы)

в общем случае не означает, что результирующий тепловой эффект окажется прежним.

е) Критерии самопроизвольных процессов.

А. Из исходного постулата о двух стимулах (9.38)

$$\delta Q_{\text{реал}}/T - dS < 0$$

следует: тогда, когда $\Delta S = 0$, остаётся всего 1 стимул - уменьшение внутренней энергии системы путём выделения теплоты:

$$Q_{\text{реал}} < 0 \quad (9.101).$$

Б. Если не совершается иной работы, кроме $P \cdot dW$, то, в соответствии с первым началом термодинамики (п.9.2.1), имеем:

$$\delta Q = dU + P \cdot dW \quad (9.102).$$

так что неравенство (9.101) приобретает вид:

$$dU + P \cdot dW < 0 \quad (9.103).$$

В. Отсюда, как и для изотермических процессов, получаются два случая. -

I. В процессах, где постоянны не только энтропия, но и объём, критерием самопроизвольности является внутренняя энергия:

$$\text{при } \Delta W = 0 \quad \boxed{\Delta U < 0} \quad (9.104).$$

II. А в процессах, где постоянны энтропия и давление, таким критерием служит энтальпия:

$$\text{при } P = \text{const} \quad Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V = \boxed{\Delta H < 0} \quad (9.105, \text{a-б}).$$

(В обоих этих случаях мы смогли перейти от дифференциалов к конечным превращениям, поскольку в изохорных и в изобарных процессах теплота является функцией состояния; п. 9.2.2.)

9.5.4. Термодинамические потенциалы для разных процессов

а) Дадим определение. -

Функция состояния, по изменению которой можно судить о возможности или невозможности процесса, называется термодинамическим потенциалом (по аналогии с электрическим потенциалом).

б) А. Как мы видели, в зависимости от типа системы и процесса, роль термодинамического потенциала выполняют разные функции состояния - энтропия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса, внутренняя энергия или энтальпия. -

Табл. 9. I

Тип процессов		Т.-д. потенциал	Условие самопроизвольного процесса
Процессы в изолированных системах		Энтропия	$\Delta S > 0$ (9.79)
Процессы в закрытых системах	изотермо-изохорные	Энергия Гельмгольца	$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S < 0$ (9.89)
	изотермо-изобарные	Энергия Гиббса	$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ (9.93)
	изоэнтальпийно-изохорные	Внутренняя энергия	$\Delta U < 0$ (9.104)
	изоэнтальпийно-изобарные	Энтальпия	$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V < 0$ (9.105)

Б. В ходе самопроизвольного процесса соответствующий термодинамический потенциал возрастает (если это энтропия) или убывает (любая из остальных вышеперечисленных функций, если она яв-

ляется критерием самопроизвольности).

В. При этом потенциал стремится к некоему экстремальному значению (максимуму в случае энтропии или минимуму в прочих случаях), которому соответствует равновесное состояние системы (9.106, а-б).

в) Как мы уже отмечали в п. 9.5.2, в биологии наиболее важное значение в качестве термодинамического потенциала имеет энергия Гиббса.

Поэтому ещё раз остановимся на смысле этой величины.

9.5.5. Смысл и использование энергии Гиббса

А. В соответствии с вышесказанным, энергия Гиббса определяет термодинамические "возможности" таких процессов в закрытой системе, которые проходят при постоянных температуре и давлении.

Б. Можно сформулировать три интерпретации этой величины; причём, две из них нам уже знакомы.

а) А. Так, согласно п. 9.5.2, изменение энергии Гиббса в процессе - это баланс двух стимулов: выделения теплоты и возрастания энтропии:

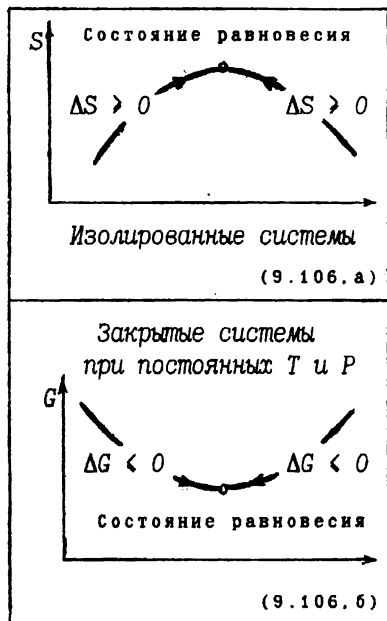
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Б. По знаку ΔG изотермо-изобарные процессы подразделяются на три группы:

- I. экзергонические - $\Delta G < 0$, могут идти самопроизвольно;
- II. обратимые - $\Delta G = 0$, занимают пограничное положение;
- III. эндергонические - $\Delta G > 0$, сами проходить не могут.

В. В то же время, существует сходное подразделение процессов и реакций по теплоте:

- I. экзотермические - $Q < 0$ (или $\Delta H < 0$), теплота выделяется.
- II. эндотермические - $Q > 0$ ($\Delta H > 0$), теплота поглощается.



Г. Путать эти понятия не следует. -

Экзотермические процессы (равно как и эндотермические) могут оказаться, в итоге, и возможными (при $\Delta G < 0$), и невозможными (при $\Delta G > 0$). Это зависит от знака и величины второго слагаемого энергии Гиббса - энтропийного члена.

Но зато все экзергонические процессы, с термодинамической точки зрения, возможны.

б) (**) Вторая интерпретация связана с тем, что говорилось в п. 9.3.3. - Если в процессе не совершается полезная работа (т.е. работа помимо работы $P \cdot dW$), то, в соответствии с (9.39, а), энергия Гиббса - разность теплот реального и обратимого процессов:

$$\Delta G = Q_{\text{реал.р}} - Q_{\text{обр}} \quad (9.107).$$

При этом реальный процесс происходит при постоянном давлении, а к обратимому процессу, связывающему те же состояния системы, условие о постоянстве давления уже неприменимо (иначе, по правилу Гесса, теплота была бы одной и той же).

(То же, очевидно, можно сказать об энергии Гельмгольца для процессов при постоянном объёме).

в) А. Третье толкование ΔG объясняет, почему функция G называется энергией. - Дело в том, что ΔG определяет работоспособность соответствующего процесса:

ΔG численно равно **максимальной полезной работе**, которая могла бы быть совершена в ходе изотермо-изобарного процесса.

Б. Это вытекает из следующих выкладок.

I. В п. 9.3.3 мы нашли, что в общем случае работа системы в процессе определяется дифференциальным неравенством (9.42, б). При постоянной температуре его можно переписать для конечных приращений:

$$-w \leq -\Delta U + T \cdot \Delta S \quad (9.108).$$

II. Представим левую часть в виде суммы работы расширения и любой другой работы, обозначаемой как полезная:

$$-w = P \cdot \Delta W - w_{\text{пол}} \quad (9.109).$$

В правой же части выразим ΔU через ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta U + P \cdot \Delta W - T \cdot \Delta S \quad (9.110, a),$$

откуда

$$\Delta U = -\Delta G + P \cdot \Delta W - T \cdot \Delta S \quad (9.110, б).$$

III. Подстановка обоих выражений в неравенство (9.108) даёт:

$$\underbrace{P \cdot \Delta W}_{----} - \underbrace{w_{пол}}_{----} < \underbrace{-\Delta G}_{----} + \underbrace{P \cdot \Delta W}_{----} - \underbrace{T \cdot \Delta S}_{====} + \underbrace{T \cdot \Delta S}_{=====}$$

или

$$\boxed{-w_{пол} < -\Delta G} \quad (9.111, б).$$

Это и означает, что абсолютное (положительное) значение полезной работы, совершаемой за счёт процесса, не больше ΔG (тоже взятого со знаком плюс).

В. Например, если $\Delta G^0 = -200$ кДж/моль, то и работу за счёт процесса можно совершить не более 200 кДж/моль.

г) А. Важное замечание: сопряжение экзергонического процесса с какой-либо работой уменьшает (по модулю) результирующее изменение энергии Гиббса; оно становится равным

$$\Delta G_{рез} = \Delta G_0 - w_{пол} < 0 \quad (9.112).$$

Так что степень экзергоничности снижается.

Б. При совершении же максимально возможной работы результирующий процесс становится обратимым:

$$\text{т. к. макс } w_{пол} = \Delta G_0, \text{ то } \Delta G_{рез} = 0 \quad (9.113).$$

д) Наконец, следует отметить: т.к. в энергию Гиббса в качестве составной части входит внутренняя энергия (9.110, а), то абсолютное значение энергии Гиббса различных систем (веществ) не известно. Поэтому всегда оперируют только изменениями этой величины.

9.5.6. Производные энергии Гиббса.

Химический потенциал

а) В предыдущем пункте мы говорили об использовании энергии Гиббса при анализе изотермо-изобарных процессов в закрытых системах, где эта энергия является термодинамическим потенциалом.

Но, в принципе, величину ΔG можно рассматривать в любом процессе. От каких параметров и как тогда она зависит?

б) А. Вспомним определение (9.91):

$$G = H - T \cdot S = U + P \cdot W - T \cdot S \quad (9.114).$$

Отсюда

$$dG = dU + d(P \cdot W) - d(T \cdot S) = \quad (9.115, a)$$

$$= dU + W \cdot dP + P \cdot dW - S \cdot dT - T \cdot dS \quad (9.115, б).$$

Б. Пусть система находится в состоянии равновесия (т.е., если при этом совершается какой-либо процесс, то он - обратим) и пусть возможная работа совершается только против давления.

Тогда

$$dU = w + Q_{обр} = - P \cdot dW + T \cdot dS \quad (9.116).$$

В. С учётом этого, в выражении (9.115, б) три члена сокращаются, давая в сумме нуль. Остаётся следующее:

$$dG = W \cdot dP - S \cdot dT \quad (9.117).$$

в) А. Отсюда видно: энергия Гиббса равновесной системы зависит от двух независимых переменных - давления и температуры (чего, в общем, и следовало ожидать).

Причём, соответствующие частные производные таковы:

$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = - S ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = W} \quad \begin{matrix} (9.118, \\ а-б). \end{matrix}$$

Б. Т.е. температурная зависимость энергии Гиббса определяется энтропией системы,
а зависимость от давления - объёмом системы.

г) А. Но в химических процессах меняется и количество того или иного вещества. Поэтому энергия Гиббса системы в состоянии равновесия зависит и от количества её компонентов:

$$G = f(T, P, n_1, \dots, n_i) \quad (9.119, а).$$

Б. Это означает, что выражение (9.117) следует расширить.

добавляя члены, содержащие дифференциалы n_j :

$$dG = W \cdot dP - S \cdot dT + \mu_1 \cdot dn_1 + \dots + \mu_1 \cdot dn_1 \quad (9.119, б).$$

При этом множители μ_j при данных дифференциалах называются химическими потенциалами компонентов системы.

В. Очевидно, каждый такой множитель - это частная производная энергии Гиббса по количеству соответствующего вещества:

$$\mu_j = (\partial G / \partial n_j)_{T, P, n_1} \quad (\text{при } i \neq j) \quad (9.120).$$

д) А. Если условия являются изотермо-изобарными (т.е. когда $dT = dP = 0$), выражение (9.119, б) сводится к сумме парциальных энергий Гиббса, относящихся к отдельным химическим компонентам системы:

$$dG = \mu_1 \cdot dn_1 + \dots + \mu_1 \cdot dn_1 = dG_1 + \dots + dG_1 \quad (9.121).$$

Б. Отсюда приходим к простой интерпретации химического потенциала того или иного компонента. По существу, μ_j - это та часть энергии Гиббса системы, которая приходится на 1 моль данного вещества.

Т.е. это просто энергия Гиббса 1 моля вещества.

Иными словами, для изотермо-изобарных процессов химический потенциал компонента системы можно отождествлять с его молярной энергией Гиббса.

В. И т.к. зависимость G_j от числа молей - линейная, то можно просто написать:

$$\mu_j = G_j / n_j \quad (9.122).$$

е) Соответственно, для изотермо-изохорного процесса

$$\mu_j = (\partial F / \partial n_j)_{T, W, n_1} = F_j / n_j \quad (9.123),$$

т.е. здесь химический потенциал - это энергия Гельмгольца 1 моля вещества.

Глава 10. Химическая термодинамика

Теперь рассмотрим конкретные способы расчёта термодинамических величин (изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) в осмотических и химических процессах.

10.1. Осмотические процессы

А. Осмотическим называется процесс, в котором всё изменение химической системы состоит в изменении концентрации растворённого вещества.

Б. С такими процессами мы уже сталкивались в п.9.4.3, где выяснили: в них теплота не поглощается и не выделяется. Действительно, разбавление раствора эквивалентно расширению газа в пустоту, а при подобном расширении работа против давления не совершается.

В. Следовательно, первое слагаемое энергии Гиббса равно нулю, и всё изменение этой энергии обусловлено только изменением энтропии системы:

$$\Delta H_{\text{осм}} = Q_p^{\text{осм}} = 0 ; \quad \Delta G_{\text{осм}} = - T \cdot \Delta S_{\text{осм}} \quad (10.1, \text{а-б}).$$

10.1.1. $\Delta S_{\text{осм}}$ и $\Delta G_{\text{осм}}$ при постоянных концентрациях в отсеках

а) А. В том же п.9.4.3 мы нашли, что при изменении концентрации вещества от c_1 до c_2 изменение энтропии рассчитывается (при не очень больших концентрациях) по формуле:

$$\Delta S_{\text{осм}} = n \cdot R \cdot \ln c_1 / c_2 \quad (9.65, \text{а}).$$

Б. Подставляя это выражение в (10.1,б), получаем и формулу для расчёта энергии Гиббса:

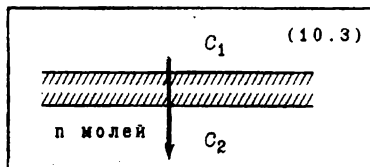
$$\Delta G_{\text{осм}} = - n \cdot R \cdot T \cdot \ln c_1 / c_2 \quad (10.2).$$

б) А. Обе эти формулы имеют строго определённую область применимости. Как сказано, они относятся к переходу вещества от концентрации c_1 к концентрации c_2 .

А такой переход может совершаться в следующих случаях:

I. при разбавлении или концентрировании вещества путём изменения содержания растворителя,

II. в ходе переноса вещества через границу, разделяющую две среды с разными и постоянными концентрациями этого вещества (10.3).



Б. Второй случай наиболее важен для биологических объектов - это, по существу, трансмембранный транспорт веществ.

Причём, как отмечалось в п. 9.1.2, чтобы концентрации в отсеках оставались постоянными, отсеки надо считать неограниченными.

При этом совокупность растворённого вещества в отсеках - закрытая система, так что критерием самопроизвольности переноса веществ через границу, действительно, является энергия Гиббса (при T и $P - const$).

в) Из формулы (10.2) следуют достаточно очевидные выводы:

А. самопроизвольным может быть только перенос вещества из отсека с большей концентрацией в отсек с меньшей концентрацией;

Б. для переноса же в сторону более высокой концентрации требуется энергия -

$$\Delta G_{осм} < 0 \text{ при } c_1 > c_2; \quad \Delta G_{осм} > 0 \text{ при } c_1 < c_2 \quad (10.4. \text{ а-б}).$$

10.1.2. (*) Расчёт $\Delta G_{осм}$

при непостоянных концентрациях в отсеках

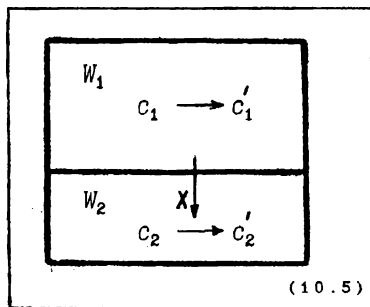
А. Если в результате переноса вещества его концентрация в отсеках меняется (но других причин изменения концентрации нет, так что систему по-прежнему можно считать закрытой),

то необходим не прямой расчёт по формуле (10.2), а более сложный подход.

Б. Рассмотрим это на двух примерах.

а) Оба отсека - ограничены.

А. Пусть в результате перемещения вещества из отсека 1 в отсек 2 его концентрации в отсеках изменяются от значений c_1 и c_2 до значений c'_1 и c'_2 (10.5).



Б. Результирующее изменение энергии Гиббса складывается из трёх компонентов:

$$\Delta G_{\text{осм}} = \Delta G_{\text{осм},1} + \Delta G_{\text{осм},2} + \Delta G_{\text{осм},3} \quad (10.6),$$

где

$\Delta G_{\text{осм},1}$ - энергия перехода той части вещества (n_1), которая остаётся в отсеке 1, от концентрации c_1 к конц. c'_1 ;

$\Delta G_{\text{осм},2}$ - энергия перехода той части вещества (n_2), которая изначально находилась в отсеке 2, от конц. c_2 к конц. c'_2 ;

$\Delta G_{\text{осм},3}$ - энергия перехода той части вещества (n_3), которая, собственно, и переместилась от отсека в отсек, от конц. c_1 к конц. c'_2 .

В. Зная объёмы отсеков, нетрудно найти количества вещества n_i :

$$n_1 = W_1 \cdot c'_1, \quad n_2 = W_2 \cdot c_2, \quad n_3 = W_1 \cdot (c_1 - c'_1) \quad (10.7. \text{ а-б}).$$

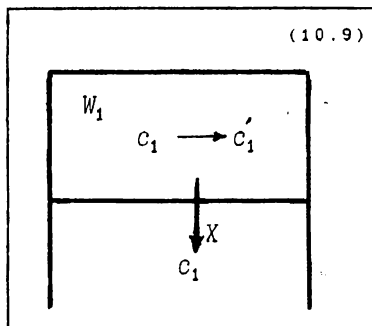
Г. Это открывает путь к расчёту $\Delta G_{\text{осм}}$ по следующей формуле:

$$\Delta G_{\text{осм}} = -RT \cdot \left(n_1 \cdot \ln \frac{c_1}{c'_1} + n_2 \cdot \ln \frac{c_2}{c'_2} + n_3 \cdot \ln \frac{c_1}{c'_2} \right) \quad (10.8).$$

б) Один из отсеков - неограничен.

А. Теперь пусть вещество переносится из отсека 1 в отсек 2 так, что его концентрация в отсеке 1 снижается от c_1 до c'_1 .

а в отсеке 2 (считаемом неограниченным) всё время остаётся на постоянном уровне c_1 (10.9).



Б. Подобная ситуация имеет место при реабсорбции веществ из первичного почечного фильтрата в кровь.

В. Формула (10.2) сохраняет справедливость лишь для дифференциалов:

$$dG = -dn \cdot R \cdot T \cdot \ln c_x / c_1 \quad (10.10);$$

при этом c_x - переменная концентрация в отсеке 1.

Г. Учитывая, что

$$dn = -W_1 \cdot dc_x \quad (10.11).$$

получаем простейшее дифференциальное уравнение:

$$dG = -R \cdot T \cdot W_1 \cdot \left(\ln \frac{c_x}{c_1} \right) \cdot dc_x \quad (10.12).$$

Д. При интегрировании используем формулы (2.42) и (2.56):

$$\Delta G_{ocm} = RT \cdot W_1 \cdot \int_{c_1}^{c'_1} \left(\ln \frac{c_x}{c_1} \right) \cdot dc_x = R \cdot T \cdot W_1 \cdot \left[c'_1 \cdot \left(\ln \frac{c'_1}{c_1} - 1 \right) + c_1 \right] \quad (10.13. a-б).$$

или

$$\Delta G_{ocm} = RT \cdot W_1 \cdot \left(c'_1 \cdot \ln \frac{c'_1}{c_1} + c_1 - c'_1 \right) \quad (10.13. в).$$

Е. Нетрудно видеть: из слагаемых в скобках первое имеет отрицательный знак (т.к. $c'_1 < c_1$),

а второе $(c_1 - c'_1)$ - положительный.

Ж. Можно доказать, что положительный член всегда (при $c'_1 < c_1$) больше отрицательного),

так что ΔG_{ocm} - положительно и процесс требует энергии.

Это, собственно, очевидно: как только в отсеке 1 концентрация становится ниже c_1 , мы получаем перенос в область более высоких концентраций.

З. Математическое же доказательство таково.-

I. Введём отношение концентраций:

$$c_1/c'_1 = k > 1 \quad (10.14).$$

Тогда формула (10.13.б) преобразовывается к виду:

$$\Delta G_{ocm} = RT \cdot W_1 \cdot c'_1 \cdot f(k), \quad \text{где } f(k) = -\ln k + k - 1 \quad (10.15. a-б).$$

II. Функция $f(k)$ при $k=1$ равна нулю, а при $k>1$ растёт, что следует из знака её производной:

$$df/dk = -1/k + 1 = (k-1)/k > 0 \quad (10.16).$$

III. Следовательно, она, а вместе с ней и ΔG , больше 0.

10.1.3. Осмотический потенциал

а) А. Рассматриваемая ранее величина $\Delta G_{осм}$ характеризовала перенос определённого количества вещества и измерялась в Дж.

От неё надо отличать осмотический потенциал системы ($\Delta G^{\circ}_{осм}$).

Б. Если система по-прежнему включает два отсека с концентрациями вещества c_1 и c_2 , то осмотический потенциал определяется формулой:

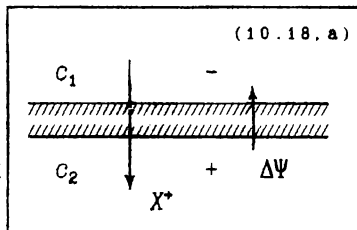
$$\Delta G^{\circ}_{осм} = -RT \cdot \ln c_1/c_2 \quad (10.17),$$

отличающейся от ф-лы (10.2) отсутствием множителя n .

В. Таким образом, осмотический потенциал измеряется в Дж/моль и характеризует молярную энергию существующей разности концентраций (безотносительно того, происходит перенос вещества или нет).

б) А. Например, пусть концентрация неких ионов X^+ по разные стороны мембраны неодинакова,

а сама мембрана проницаема для этих ионов (10.18).



Б. Чтобы воспрепятствовать самостоятельному перемещению ионов, необходимо создать на мембране разность электрических потенциалов ($\Delta\Psi$).

В. Величина же этой разности определяется именно осмотическим потенциалом системы:

алгебраическая сумма электрической и осмотической энергии ионов должна равняться нулю:

$$\Delta G^{\circ}_{осм} + \Delta G^{\circ}_{эл} = 0 \quad (10.18, б).$$

10.1.4. Зависимость химического потенциала от концентрации вещества

а) А. В п. 9.5.6 было введено понятие химического потенциала, μ_j . - В изотермо-изобарных условиях это просто энергия Гиббса 1 моля вещества.

Б. В связи с этим, осмотический потенциал вещества в системе с двумя отсеками (или фазами), выражаемый формулой (10.17), можно представить как разность химических потенциалов данного вещества в указанных отсеках (фазах):

$$\Delta G^{\circ}_{осм} = \mu_{j,2} - \mu_{j,1} \quad (10.19, а).$$

В. И отличие этой разности от нуля, очевидно, обусловлено тем, что химический потенциал зависит от концентрации вещества.

б) А. Причём, нетрудно постулировать характер зависимости:

$$\mu_{j,k} = \mu_j^0 + RT \cdot \ln c_k \quad (10.19, б),$$

где μ_j^0 - стандартный химический потенциал вещества j, т.е. энергия Гиббса 1 моля вещества при единичной его концентрации.

Б. Действительно, подставляя данное выражение в (10.19, а), приходим к формуле (10.17).

в) Таким образом, природа вещества оказывает влияние на стандартное значение химического потенциала, а концентрация - на концентрационную добавку к нему.

г) А. Заметим: более точно вместо концентрации использовать активность -

$$\mu_{j,k} = \mu_j^0 + RT \cdot \ln a_k = \mu_j^0 + RT \cdot \ln \gamma_k \cdot c_k \quad (10.19, в).$$

да и в этом случае в качестве концентрационного сомножителя - применять не молярную концентрацию, а молярную долю:

$$\mu_{j,k} = \bar{\mu}_j^0 + RT \cdot \ln \gamma_k \cdot X_k \quad (10.19, г).$$

Б. При такой записи величина $\bar{\mu}_j^0$ - это энергия Гиббса 1 моля вещества при единичной его активности, или (при $\gamma_k \approx 1$) при единичной молярной доле. Т.е. речь идёт об энергии Гиббса 1 моля чистого вещества.

В. Следовательно, величины μ_j^0 и $\bar{\mu}_j^0$ - различны.

д) А. Однако надо понимать: несмотря на очень частое употребление в литературе химического потенциала и выражений (10.19), на самом деле при этом используются всего лишь абстракции, не имеющие конкретных численных значений. -

Как мы знаем, абсолютное значение энергии Гиббса вещества (а следовательно, и химического потенциала) определить невозможно, т.к. в качестве составной части в неё входит внутренняя энергия.

Б. Поэтому мы в дальнейшем почти не будем прибегать к понятию химического потенциала, а будем использовать такие изменения термодинамических величин, которые поддаются измерению.

10.2. Термодинамические характеристики химических реакций

10.2.1. Энтальпия (теплота) веществ и реакций

а) А. Будем иметь в виду, для определённости, следующую обратимую реакцию:



одно из её направлений условно примем за прямое.

Б. Изменение энтальпии в реакции прямого направления – это, очевидно, такое значение ΔH , которое соответствует превращению a молей вещества *A* и b молей в-ва *B* в стехиометрические количества продуктов.

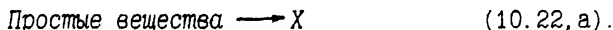
б) А. А чтобы его найти, надо было бы рассчитать разность энтальпий соответствующих количеств продуктов и реагентов:

$$\Delta H_{рц} = \Sigma H_{прод, j} - \Sigma H_{реаг, i} \quad (10.21).$$

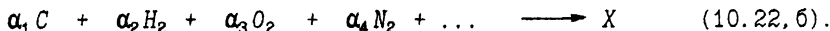
Б. Но абсолютное значение энтальпий веществ неизвестно, т.к. в качестве составной части в них входит внутренняя энергия.

в) Поэтому энтальпию вещества характеризуют стандартной энтальпией образования ($\Delta H^{\circ}_{обр}$) или сгорания ($\Delta H^{\circ}_{сг}$).

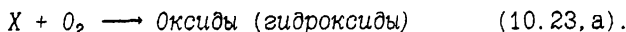
А. $\Delta H^{\circ}_{обр}$ – это изменение энтальпии (т.е., при отсутствии полезной работы, – выделение или поглощение теплоты) в реакции образования 1 моля вещества из простых веществ (или элементов) при стандартных условиях:



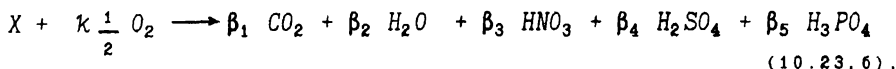
В частности, для органических веществ данную реакцию можно записать следующим образом:



Б. А $\Delta H^{\circ}_{сг}$ – теплота реакции сгорания 1 моля вещества до соединений с максимальной степенью окисления; причём, опять при стандартных условиях:



Для органических веществ конечными продуктами сгорания считают такие соединения:



В. Очевидно, эти определения предполагают, что

I. для простых веществ и элементов равны нулю энтальпии их образования,

II. а для конечных продуктов окисления равны нулю энтальпии сгорания.

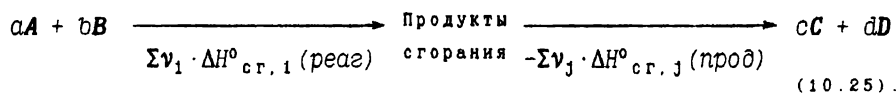
Г. Что же касается стандартных условий, то они, как отмечалось выше (9.58), касаются температуры и давления:

$$T = 25^\circ C (298 K), \quad P = 1 \text{ атм} (101,3 \text{ кПа}).$$

Термодинамические величины, относящиеся к этим условиям, записывают с верхним индексом "о" (п. 6.1.4).

г) Как же рассчитать с помощью $\Delta H^\circ_{обр}$ или $\Delta H^\circ_{сг}$ энтальпию произвольной реакции (10.20) ?

А. Поскольку энтальпия - функция состояния, результирующее значение $\Delta H_{рц}$ не изменится, если реакцию (10.20) провести одним из следующих двух способов:



Здесь ν_1 и ν_j - стехиометрические коэффициенты.

Б. Отсюда приходим к формулам расчёта энтальпии реакции:

$$\Delta H^\circ_{рц} = \sum \nu_j \cdot \Delta H^\circ_{обр, j} (прод) - \sum \nu_1 \cdot \Delta H^\circ_{обр, 1} (реак) \quad (10.26, а),$$

$$\Delta H^\circ_{рц} = \sum \nu_1 \cdot \Delta H^\circ_{сг, 1} (реак) - \sum \nu_j \cdot \Delta H^\circ_{сг, j} (прод) \quad (10.26, б).$$

Таким образом, используя энтальпии образования веществ, надо

из суммы энтальпий продуктов вычесть сумму энтальпий реагентов.

А при использовании энтальпий сгорания следует, наоборот, из суммы энтальпий реагентов вычесть сумму энтальпий продуктов.

д) А. Величины $\Delta H^\circ_{\text{сг}}$ определены для очень многих веществ путём сжигания их в калориметре и измерения выделяющейся теплоты.

Б. Зная же $\Delta H^\circ_{\text{сг}}$, нетрудно рассчитать и $\Delta H^\circ_{\text{огр}}$. Так, если к реакции (10.23,б) применить формулу (10.26,а), то получим следующую связь между двумя этими величинами:

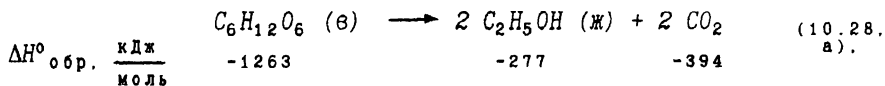
$$\Delta H_{\text{CF}}^{\circ}(X) = \beta_1 \cdot \Delta H_{06D}^{\circ}(\text{CO}_2) + \dots + \beta_5 \cdot \Delta H_{06D}^{\circ}(\text{H}_3\text{PO}_4) - \Delta H_{06D}^{\circ}(X)$$

(10.27).

В. Значения $\Delta H^\circ_{\text{сг}}$ и (или) $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ содержатся во многих справочных таблицах.

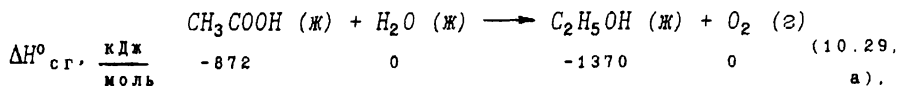
е) Вот два примера их использования.

А. Спиртовое брожение глюкозы у дрожжей:



$$\Delta H^{\circ}_{\text{pц}} = 2 \cdot (-277) + 2 \cdot (-394) - (-1263) = \underline{-79 \text{ кДж/моль}} \quad (10.28, 5).$$

Б. Гипотетическое восстановление уксусной кислоты в этанол:



$$\Delta H^\circ_{\text{pц}} = -872 - (-1370) = +498 \text{ кДж/моль} \quad (10.29, \text{ б}).$$

В. Как видно, первый из этих процессов является экзотермическим, а второй – эндотермическим.

е) Замечание. А. Используя формулы (10.26, а-б), стехиометрические коэффициенты ν_1 и ν_j мы считаем безразмерными. Соответственно, результат получается в кДж/моль.

Причём, такова единица измерения $\Delta H^{\circ}_{pц}$ и тогда, когда в реакции участвуют несколько молекул одного реагента, как в р-ции (10.20). В этом случае цифровое значение $\Delta H^{\circ}_{pц}$ в кДж/моль фактически относится не к 1 молю какого-либо из реагентов или продуктов, а к тем количествам молей, которые фигурируют в уравнении реакции.

Б. Есть другой вариант: считать, что стехиометрические коэффициенты имеют размерность (моль). Тогда значения $\Delta H^{\circ}_{pц}$ получаются в кДж, а не в кДж/моль.

Но это неудобно тем, что из результата вообще исчезает указание количества реагирующих веществ.

В. Поэтому в литературе обычно используют первый способ записи.

ж) Наконец, отметим и следующее. - Как мы знаем, изменения концентрации веществ не сопровождаются тепловыми эффектами (п. 9.4.3), т.е. не влияют на энтальпию реакций.

Это утверждение можно сформулировать и "в обратную сторону": энтальпия реакций не зависит от концентрации реагентов.

10.2.2. Энергия Гиббса химических реакций: определение и уравнение изотермы

а) А. В отличие от энтальпии, изменение энтропии и, соответственно, энергии Гиббса в результате химического превращения зависит от начальных и конечных концентраций всех участников - реагентов и продуктов.

Б. Поэтому в определении величин $\Delta G_{pц}$ и $\Delta G^{\circ}_{pц}$ должно сохраняться указание на концентрации участников.

В чём суть этого указания ? Т.е. что же понимается под энергией Гиббса химической реакции ?

б) А. Чтобы ответить на этот вопрос, вновь обратимся к примеру (10.20):



Как обычно, произвольные молярные концентрации веществ будем обозначать через c_x , а равновесные (тоже молярные) - через $[X]$.

Б. Рассмотрим величины вида

$$\Delta G_{ocx}(X) = - x \cdot RT \cdot \ln \frac{c_x}{[X]} \quad (10.30),$$

где X - любой из реагентов (A , B , C или D).

Согласно п.10.1.1, $\Delta G_{\text{осм}}(X)$ – это энергия перехода вещества X от существующей концентрации c_x к равновесной $[X]$.

Т.е. это запас энергии, которым обладает вещество X .

и работа, которая могла бы совершиться за счёт данного компонента при переходе системы участников (т.е. реакции) от исходного состояния в равновесное.

В. Если суммировать все $\Delta G_{\text{осм}}(X)$ – для реагентов и для продуктов вместе:

$$\Delta G_{\text{осм}}(A) + \Delta G_{\text{осм}}(B) + \Delta G_{\text{осм}}(C) + \Delta G_{\text{осм}}(D) = \Delta G_0 \quad (10.31),$$

– то получим такое значение ΔG_0 , которое соответствует процессу перехода системы всех участников в равновесное состояние.

Г. А если вычесть из суммы энергии реагентов сумму энергии продуктов, то получим совсем иную величину:

$$\Delta G_{\text{осм}}(A) + \Delta G_{\text{осм}}(B) - \Delta G_{\text{осм}}(C) - \Delta G_{\text{осм}}(D) = \Delta G_{\text{рц}} \quad (10.32).$$

Она-то и принимается за энергию Гиббса реакции.

Как видно, определённая таким образом величина $\Delta G_{\text{рц}}$ характеризует различие энергии субстратов и продуктов. Причём, эти энергии относятся к тем концентрациям участников, которые были в среде изначально.

Д. Поэтому строгое определение таково:

$\Delta G_{\text{рц}}$ (для прямой реакции) – это изменение энергии Гиббса в результате превращения стехиометрических количеств реагентов в стехиометрические количества продуктов **при сохранении всех концентраций на исходном уровне** (c_A , c_B , c_C и c_D).

в) Исправление своей ошибки.

А. В своей упоминавшейся (п.9.1.1) монографии "Метаболизм..." (1988) в обзорной главе 3 я несколько раз утверждал, что энергия Гиббса реакции соответствует переходу системы участников в равновесное состояние.

Б. Как видно из предыдущего, это утверждение справедливо в отношении величины ΔG_0 (10.31), но не $\Delta G_{\text{рц}}$ (10.32).

Т.е. налицо ошибка, за которую я приношу извинения читателям той книги и которую здесь исправляю (ещё раньше я это сделал в книге "Аналитическая биохимия", 1996, с. 1066).

В. К счастью, данная ошибка интерпретации не отражается на содержательной части монографии, изложенной в остальных главах.

г) Уравнение изотермы реакции.

Определим зависимость $\Delta G_{pц}$ от концентраций участников.

А. Для этого вернёмся к определению (10.32) и подставим в него выражения вида (10.30), внося коэффициенты x под знак логарифмов:

$$\Delta G_{pц} = - RT \cdot \ln \frac{(c_A)^a}{[A]^a} - RT \cdot \ln \frac{(c_B)^b}{[B]^b} + RT \cdot \ln \frac{(c_C)^c}{[C]^c} + RT \cdot \ln \frac{(c_D)^d}{[D]^d} \quad (10.33).$$

Б. Перегруппировка логарифмов позволяет объединить в одном слагаемом равновесные, а в другом – действительные концентрации веществ:

$$\Delta G_{pц} = - RT \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} + RT \cdot \ln \frac{(c_C)^c \cdot (c_D)^d}{(c_A)^a \cdot (c_B)^b} \quad (10.34).$$

В. Тогда в первом слагаемом мы можем заменить концентрации константой равновесия,

а во втором – т.н. произведением концентраций:

$$K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} ; \quad \Pi_c = \frac{(c_C)^c \cdot (c_D)^d}{(c_A)^a \cdot (c_B)^b} \quad (10.35, а-б).$$

Г. Это приводит к искомой зависимости энергии Гиббса реакции от концентраций участников:

$$\Delta G_{pц} = - RT \cdot \ln K_p + RT \cdot \ln \Pi_c, \text{ или } \Delta G_{pц} = - RT \cdot \ln K_p / \Pi_c$$

(10.36, а-б).

Как видно, данная зависимость определяется величиной Π_c .

Но, кроме того, на значение $\Delta G_{pц}$ влияет также константа равновесия реакции.

Д. Уравнения (10.36, а-б) обычно называют уравнениями изотермы реакции, или уравнениями Вант-Гоффа.

д) Стандартное значение энергии Гиббса реакции.

А. Если концентрации всех реагентов - одномолярные, то энергия Гиббса реакции, соответствующая таким условиям, называется стандартной и обозначается $\Delta G^\circ_{pц}$.

Б. Заметим следующее. Величины $\Delta G^\circ_{pц}$, приводимые в справочных таблицах, обычно относятся к стандартным значениям температуры и давления (9.58).

Таким образом, мы видим, что, в отличие от $\Delta H^\circ_{pц}$, здесь, кроме температуры и давления, задаётся ещё одно стандартное условие - постоянные одномолярные концентрации всех участников.

То же самое относится и к стандартной энтропии реакции, $\Delta S^\circ_{pц}$.

В. Правда, нередко под символом $\Delta G^\circ_{pц}$ понимают лишь указание на одномолярные концентрации, что позволяет, например, рассматривать зависимость величины $\Delta G^\circ_{pц}$ от температуры.

Г. Если все концентрации равны единице, то в формуле (10.36, а) пропадает второе слагаемое. И получается, что $\Delta G^\circ_{pц}$ однозначно связано с константой равновесия:

$$\Delta G^\circ_{pц} = - RT \cdot \ln K_p \quad (10.37).$$

Д. Это само по себе очень важное соотношение позволяет переписать формулу (10.36, а) в другом, более часто употребляемом, виде:

$$\Delta G_{pц} = \Delta G^\circ_{pц} + RT \cdot \ln \Pi_c \quad (10.38).$$

10.2.3. Анализ уравнения изотермы реакции

Вдумаемся в полученные формулы.

а) А. Так, выведя соотношение (10.37), мы тем самым осуществили термодинамическое доказательство закона действующих масс для равновесий (п. 6.3.3).

Б. Действительно, $\Delta G^\circ_{pц}$ не зависит от концентраций участников: это постоянная величина для данной реакции.

Следовательно, постоянна и K_p - отношение равновесных концентраций. А в этом и состоит суть закона действующих масс для равновесий (6.82).

В. Причём, данное доказательство является более строгим, чем то, что приводилось в п. 6.3.3: там нам пришлось использовать допущение о совпадении показателей степеней в уравнениях скорости со стехиометрическими коэффициентами.

б) Связь между $\Delta G^{\circ}_{рц}$ и K_p .

А. Напомним ещё раз, что, хотя $\Delta G^{\circ}_{рц}$ и связано с константой равновесия, это значение энергии Гиббса относится вовсе не к состоянию равновесия (тогда бы $\Delta G_{рц} = 0$), а к одномолярным концентрациям участников, которые в общем случае не являются равновесными.

Б. Почему же так жёстко связаны эти две, казалось бы, совершенно различные характеристики ?

Очевидно, дело в том, что комбинация равновесных концентраций, каковой является константа равновесия K_p , характеризует способность реакции протекать в прямую или обратную сторону.

Но о такой же способности свидетельствует и величина $\Delta G^{\circ}_{рц}$.

В. Конкретно же, из формулы (10.37) следуют соотношения:

$$\left. \begin{array}{l} \text{если } K_p = 1, \text{ то } \Delta G^{\circ}_{рц} = 0 \\ \text{если } K_p > 1, \text{ то } \Delta G^{\circ}_{рц} < 0 \\ \text{если } K_p < 1, \text{ то } \Delta G^{\circ}_{рц} > 0 \end{array} \right\} \quad (10.39, \text{а-в}).$$

I. Так, если $K_p = 1$, то при одномолярных (или даже просто при равных) концентрациях всех реагентов (чему соответствует величина $\Delta G^{\circ}_{рц}$) реакция находится в состоянии равновесия.

т.е. термодинамический стимул для превращения в любом направлении при этом отсутствует ($\Delta G^{\circ}_{рц} = 0$).

II. Если $K_p > 1$, то равновесие сдвинуто в сторону прямой реакции, и при одномолярных (равных) концентрациях всех реагентов имеется термодинамический стимул для прямого превращения ($\Delta G^{\circ}_{рц} < 0$).

III. Наконец, при $K_p < 1$ равновесие сдвинуто в обратную сторону.

и при одинаковых концентрациях всех реагентов самопроизвольное превращение субстратов в продукты невозможно ($\Delta G^{\circ}_{рц} > 0$).

в) Теперь проанализируем влияние концентраций участников на $\Delta G_{рц}$ и на $\Delta S_{рц}$.

А. Поскольку энтальпия реакций ($\Delta H_{рц}$) от концентрации не зависит, вся зависимость $\Delta G_{рц}$ от P_c обусловлена соответствующей зависимостью $\Delta S_{рц}$.

Нетрудно убедиться, что последняя такова:

$$\Delta S = \Delta S^\circ_{pц} - R \cdot \ln P_c \quad (10.40).$$

Это следует из сопоставления двух выражений для энергии Гиббса:

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{pц} &= \Delta H_{pц} - T \cdot \Delta S_{pц} \\ \Delta G_{pц} &= \Delta G^\circ_{pц} + RT \cdot \ln P_c = \Delta H^\circ_{pц} - T \cdot \Delta S^\circ_{pц} + RT \cdot \ln P_c \end{aligned} \right\} (10.41 \text{ а-б}).$$

Б. Влияние концентрационного члена на $\Delta S_{pц}$ и далее на $\Delta G_{pц}$ чрезвычайно важно.

Действительно, создавая в системе те или иные соотношения концентраций, можно весьма существенно менять способность реакции к самопроизвольному протеканию.

Вообще говоря, с точки зрения принципа Ле-Шателье (п. 6.3.3), это естественно,

но формула (10.38) позволяет давать точные количественные оценки.

В. Так, для 37°C ($T = 310^\circ\text{K}$) эту формулу можно переписать в более удобном для использования виде:

$$\Delta G_{pц} \approx \Delta G^\circ_{pц} + 5,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \cdot \lg P_c \quad (10.42).$$

Г. И чем меньше P_c (отношение концентраций продуктов к конц. реагентов),

тем больший отрицательный вклад в ΔG_p даёт концентрационный член.

Например,

$$\begin{aligned} \text{при } P_c &= 10^{-1} & \Delta G_{pц} &\approx \Delta G^\circ_{pц} - 5,9 \text{ кДж/моль} & (10.43. \\ & & & & \text{а}); \\ \text{при } P_c &= 10^{-7} & \Delta G_{pц} &\approx \Delta G^\circ_{pц} - 41 \text{ кДж/моль} & (10.43. \\ & & & & \text{б}). \end{aligned}$$

Д. Соответственно, при увеличении P_c сверх 1 получается положительный вклад в $\Delta G_{pц}$.

Е. За счёт этого эффекта реакцию, эндергоничную в стандартных условиях ($\Delta G^\circ_{pц} > 0$), можно, в принципе, сделать обратимой ($\Delta G_{pц} = 0$) и даже экзергоничной ($\Delta G_{pц} < 0$).

И наоборот.

Очевидно, состояние обратимости достигается тогда, когда P_c сравнивается с K_p :

$$\text{если } P_c = K_p, \text{ то } \Delta G_{pц} = 0 \quad (10.44).$$

Д. Считают, что в природных условиях для обратимой (в химическом смысле) реакции P_c вряд ли спускается ниже 10^{-7} или поднимается выше 10^7 .

Поэтому, исходя из (10.43,б), максимально возможный вклад концентрационного члена в ΔG_{pc} ограничивают величиной
 $\pm 40 \text{ кДж/моль}$.

10.2.4. Расчёт ΔG°_{pc} и ΔS°_{pc}

а) А. Итак, чтобы найти энергию Гиббса реакции при заданных концентрациях веществ, надо знать стандартное значение ΔG°_{pc} .

Б. Последнее же находят либо через K_p (если она известна), либо по тому же принципу, что и стандартную энтальпию (п. 10.2.1), а именно через $\Delta G^\circ_{обр}$ или $\Delta G^\circ_{сг}$ участников.

б) А. При этом

$\Delta G^\circ_{обр}(X)$. стандартная энергия Гиббса образования того или иного вещества X - это ΔG реакции вида (10.22,а-б), т.е. образования из простых веществ 1 моля X при стандартных условиях и в стандартном состоянии. Под стандартным понимают твёрдое, жидкое или газообразное состояние вещества, а в биохимии - одномолярный водный раствор вещества.

А $\Delta G^\circ_{сг}(X)$. стандартная энергия Гиббса сгорания вещества X - это ΔG реакции вида (10.23,а-б), т.е. сгорания 1 моля X , находящегося в стандартном состоянии (напр., в виде 1 М раствора) и при стандартных условиях до конечных продуктов окисления.

Б. Аналогично определяются величины $\Delta S^\circ_{обр}(X)$ и $\Delta S^\circ_{сг}(X)$. Только в случае энтропии существует, как мы знаем, и ещё одна - третья - характеристика вещества - абсолютная энтропия, $S^\circ(X)$ (п. 9.4.2).

В. Вновь предполагается, что

I. для простых веществ и элементов равны нулю величины $\Delta G^\circ_{обр}(X)$ и $\Delta S^\circ_{обр}(X)$ (как и $\Delta H^\circ_{обр}(X)$),

II. а для конечных продуктов окисления равны нулю величины $\Delta G^\circ_{сг}(X)$ и $\Delta S^\circ_{сг}(X)$ (как и $\Delta H^\circ_{сг}(X)$).

в) А. Формулы расчёта ΔG°_{pc} и ΔS°_{pc} через стандартные характеристики участников реакции аналогичны таковым в случае энтальпии (10.26,а-б)):

$$\Delta G^{\circ}_{\text{рц}} = \sum \nu_j \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{обр}, j} (\text{прод}) - \sum \nu_1 \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{обр}, 1} (\text{реаг}) \quad (10.45, \text{а}),$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{рц}} = \sum \nu_1 \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{сг}, 1} (\text{реаг}) - \sum \nu_j \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{сг}, j} (\text{прод}) \quad (10.45, \text{б}),$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{рц}} = \sum \nu_j \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{обр}, j} (\text{прод}) - \sum \nu_1 \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{обр}, 1} (\text{реаг}) \quad (10.46, \text{а}),$$

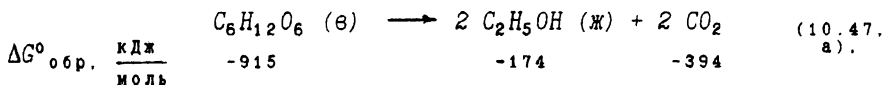
$$\Delta S^{\circ}_{\text{рц}} = \sum \nu_1 \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{сг}, 1} (\text{реаг}) - \sum \nu_j \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{сг}, j} (\text{прод}) \quad (10.46, \text{б}).$$

Вновь надо

либо из суммы энергии Гиббса (энтропии) образования про-
дуктов вычесть сумму соответствующих величин для реагентов,

либо из суммы энергии Гиббса (энтропии) сгорания реагентов
вычесть сумму соответствующих величин для продуктов.

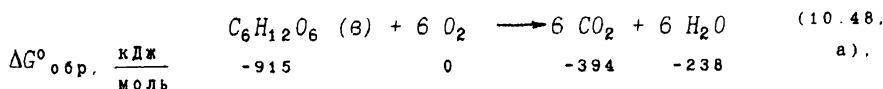
г) А. В качестве примера рассчитаем по формуле (10.45, а) энергию Гиббса спиртового брожения глюкозы:



$$\Delta G^{\circ}_{\text{рц}} = 2 \cdot (-174) + 2 \cdot (-394) - (-915) = -221 \text{ кДж/моль} \quad (10.47, \text{б}).$$

Б. А как мы находили раньше, для этого процесса $\Delta H^{\circ}_{\text{рц}} = -79 \text{ кДж/моль}$. Следовательно, за счёт энтропийного вклада способность брожения совершать полезную работу увеличивается почти втрое. Это очень важно, поскольку подобные процессы служат важнейшим источником энергии у многих т.н. анаэробных организмов, а также у животных и человека при интенсивной мышечной нагрузке.

д) А. Ещё один пример иллюстрирует, как по формуле вида (10.27) можно рассчитать $\Delta G^{\circ}_{\text{сг}}$ вещества, исходя из значений $\Delta G^{\circ}_{\text{обр}}$ этого соединения и продуктов его сгорания:



$$\Delta G^{\circ}_{сг}(\text{глюкоза}) = 6 \Delta G^{\circ}_{обр}(\text{CO}_2) + 6 \Delta G^{\circ}_{обр}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G^{\circ}_{обр}(\text{глюкоза})$$

$$= -2877 \text{ кДж/моль} \quad (10.48, б).$$

Б. Естественно, возможен и обратный расчёт - $\Delta G^{\circ}_{обр}$ вещества по известному значению $\Delta G^{\circ}_{сг}$ для этого соединения и по $\Delta G^{\circ}_{обр}$ продуктов его сгорания.

10.2.5. Способы определения $\Delta G^{\circ}_{сг}(X)$

Первичным чаще всего является определение $\Delta G^{\circ}_{сг}(X)$, и уж затем с помощью этого показателя рассчитывают $\Delta G^{\circ}_{обр}(X)$.

Откуда же берут значения $\Delta G^{\circ}_{сг}(X)$?

а) Экспериментальное определение $\Delta G^{\circ}_{сг}$.

А. Приводимые в таблицах значения $\Delta G^{\circ}_{сг}$ обычно находят по формуле:

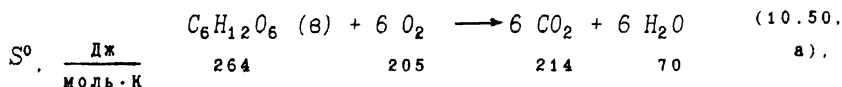
$$\Delta G^{\circ}_{сг} = \Delta H^{\circ}_{сг} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{сг} \quad (10.49),$$

где $\Delta H^{\circ}_{сг}$ и $\Delta S^{\circ}_{сг}$ определены экспериментально.

Б. Как уже говорилось (п. 10.2.1), $\Delta H^{\circ}_{сг}(X)$ оценивают по теплоте, выделяемой при сжигании вещества X в калориметре.

В. А $\Delta S^{\circ}_{сг}(X)$ определяют по разности абсолютных энтропий всех участников реакции сгорания (10.23, б).

Например, для глюкозы этот параметр нетрудно рассчитать так:



$$\Delta S^{\circ}_{сг}(\text{глюкоза}) = 6 S^{\circ}(\text{CO}_2) + 6 S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - S^{\circ}(\text{глюкоза}) - 6 S^{\circ}(\text{O}_2) =$$

$$= 210 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \quad (10.50, б).$$

В свою очередь, абсолютную энтропию находят, используя теплоёмкость веществ или методы статистической физики (параграф 9.4).

б) А. Однако число метаболитов (т.е. промежуточных продуктов обмена веществ в живых системах), исследованных указанным способом, крайне невелико - несколько десятков из многих тысяч или десятков тысяч.

Такого же порядка число биохимических реакций с экспериментально известным значением энергии Гиббса.

Б. Одна из причин - очень большие трудности, встающие при исследовании.

Действительно, для сжигания и измерения теплоёмкости вещество необходимо вначале выделить в чистом виде (или синтезировать) в достаточном количестве.

Всё это требует весьма больших затрат и усилий.

в) (••) Определение $\Delta G_{сг}$ методом инкрементов ОУФ.

А. В связи со сказанным, мною в уже не раз упоминавшейся монографии "Метаболизм: структурно-химический и термодинамический анализ" (1988) описан метод приближённой оценки $\Delta G^{\circ}_{сг}$ метаболитов, где требуется лишь знание формулы (строения) вещества.

Б. При этом $\Delta G^{\circ}_{сг}$ оценивается по сумме инкрементов (вкладов) одноуглеродных фрагментов (ОУФ) в энергию Гиббса сгорания:

$$\Delta G^{\circ}_{сг}(X) \approx \sum_1 \Delta G^{\circ}_{сг}(ОУФ_1) \quad (10.51).$$

Точнее, речь идёт о реакции т.н. биологического сгорания, где в качестве конечных азот- и серосодержащих продуктов принимаются не HNO_3 и H_2SO_4 , а NH_3 и H_2S .

В. Для реализации метода разработана система ОУФ, включающая около 150 встречающихся в метаболитах фрагментов.

И для каждого фрагмента, на основе анализа известных значений $\Delta G^{\circ}_{сг}$ всевозможных органических веществ (как правило, не метаболитов) оценено типичное значение инкремента.

Введены также поправки, учитывающие взаимодействие различных фрагментов, ионизацию и общую геометрию молекул.

Г. Всё это позволяет говорить о приближении первого-второго порядка.

Д. С помощью данного метода оценены значения $\Delta G^{\circ}_{сг}$ многих сотен метаболитов,

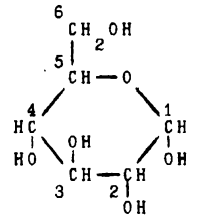
а на основе последних - значения $\Delta G^{\circ}_{рц}$ сотен реакций.

Е. Причём, полученные значения позволили объяснить многие особенности метаболизма и сформулировать большую серию интересных закономерностей.

г) (*) Пример расчёта по инкрементам ОУФ.

А. В качестве простого примера использования инкрементов ОУФ можно привести расчёт $\Delta G^{\circ}_{сг}$ для циклической формы глюкозы. -

Табл. 10.1

	F_1	F_2, F_3, F_4	F_5	F_6	Вещество в целом
Формулы	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\vec{\text{O}} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\vec{\text{O}} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	
$\Delta G^{\circ}_{б.сг.}$ кДж/моль	-396	3 · (-483 +6 + 6)	-481 +6	-587	
					-2871

Б. В этой молекуле - 6 ОУФ;

в их обозначениях незаполненная валентная связь означает связь С-С,

а стрелка над гетероатомом (кислородом) - то, что фрагмент является т.н. "эфирным" (гетероатом принадлежит сразу двум или большему числу ОУФ).

В. Для фрагментов указаны не только значения инкрементов, но и поправки -

на взаимодействие друг с другом спиртовых ОУФ
и на циклическую структуру молекулы.

Г. Искомая величина - $\Delta G^{\circ}_{сг}$ (глюкозы) - находится путём суммирования всех инкрементов и поправок к ним.

Результат хорошо совпадает с экспериментальной оценкой (10.48, 6).

10.2.6. Реакции, идущие с участием водородных ионов

а) Стандартная энергия Гиббса диссоциации.

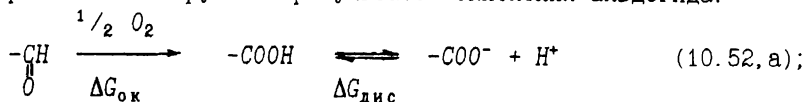
А. Многие реакции сопровождаются диссоциацией или связыванием водородных ионов.

Причём, процесс диссоциации (связывания) можно рассматривать

1. и как самостоятельную реакцию (со своим значением

$$\Delta G^{\circ}_{рц} = \Delta G^{\circ}_{дис}).$$

II. и как часть более сложного процесса - например, образования карбоксильной группы в результате окисления альдегида:



$$\Delta G_{\text{рц}} = \Delta G_{\text{ок}} + \Delta G_{\text{дис}} \quad (10.52, \text{б}).$$

Б. Очевидно, для стандартной энергии Гиббса диссоциации справедливо уравнение (10.37), которое теперь имеет такой вид:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{дис}} = -RT \cdot \ln K_a, \text{ или } \Delta G^{\circ}_{\text{дис}} \approx 2,3 \cdot RT \cdot \text{p}K_a \quad (10.53, \text{а-б}),$$

где K_a - константа диссоциации, а $\text{p}K_a = -\ln K_a$ (8.16, а-б).

В. Причём, согласно общему смыслу стандартной энергии, $\Delta G^{\circ}_{\text{дис}}$ соответствует диссоциации 1 моля электролита при постоянных 1 М концентрациях всех реагентов, в т.ч. и ионов водорода.

Следовательно, речь идёт о диссоциации при $\text{pH} = 0$!

Г. Это значение pH ниже $\text{p}K_a$ любой слабой кислоты, так что в этих условиях всегда преобладает связывание протонов.

Д. Поэтому энергия Гиббса обратного процесса, т.е. диссоциации протонов, для всех слабых электролитов всегда положительна.

Е. То же следует и непосредственно из формулы (10.53, б), если учесть, что $\text{p}K_a > 0$.

б) Кажущееся значение энергии Гиббса реакций.

А. Условие $\text{pH}=0$ не очень естественно, отчего соответствующая ему характеристика ($\Delta G^{\circ}_{\text{дис}}$) не так интересна.

Б. Чаще пользуются т.н. кажущейся энергией Гиббса реакции, $\Delta G'_{\text{рц}}$.

Данная величина характеризует превращение 1 моля субстрата в продукт (это может быть только диссоциация или более сложная реакция) при постоянных 1 М концентрациях всех реагентов, кроме протонов;

концентрация же последних равна 10^{-7} М.

Иными словами, реакция протекает при постоянном $\text{pH} = 7,0$.

в) А. Для реакции диссоциации вида



кажущееся значение энергии Гиббса ($\Delta G'_{\text{дис}}$) легко рассчитать из стандартной ($\Delta G^{\circ}_{\text{дис}}$).

Б. Действительно. перепишем формулу (10.38) для данного случая:

$$\Delta G'_{\text{дис}} = \Delta G^{\circ}_{\text{дис}} + RT \cdot \ln P_c \quad (10.54).$$

При этом в P_c концентрации обеих форм электролита надо принять единичными, а протонов - $10^{-7} M$:

$$P_c = \frac{c_R \cdot c_{H^+}}{c_{RH}} = \frac{1 M \cdot 10^{-7} M}{1 M} = 10^{-7} M \quad (10.55).$$

В. Подстановка (10.53,б) и (10.55) в (10.54) приводит к следующему:

$$\Delta G'_{\text{дис}} \approx 2,3 \cdot RT \cdot pK_a + RT \cdot \ln(10^{-7} M) \quad (10.56, а).$$

или

$$\Delta G'_{\text{дис}} = 2,3 \cdot RT \cdot (pK_a - 7) \quad (10.56. б).$$

Г. Последняя формула, в частности, показывает:

$$\left. \begin{array}{l} \text{если } pK_a < 7, \text{ то } \Delta G'_{\text{дис}} < 0 \\ \text{если } pK_a > 7, \text{ то } \Delta G'_{\text{дис}} > 0 \end{array} \right\} \quad (10.57, а-б).$$

И. Т.е. если pK_a электролита лежит в кислой среде, то его кажущаяся энергия диссоциации отрицательна.

Это вполне естественно: для такого электролита при $pH = 7,0$ соотношение форм (1:1) не является равновесным, и система стремится к самопроизвольному превращению формы RH в R и H^+ .

II. Наоборот: если pK_a лежит в щелочной среде, то $\Delta G'_{\text{дис}}$ положительно.

г) Величина разности между $\Delta G^{\circ}_{\text{рц}}$ и $\Delta G'_{\text{рц}}$.

А. Нетрудно определить конкретное значение поправки, отличающей стандартное и кажущееся значения энергии Гиббса.

Б. Подстановка R и T в поправочный член формулы (10.54) даёт:

$$\Delta G'_{\text{дис}} \approx \Delta G^{\circ}_{\text{дис}} - 41 \text{ кДж/моль} \quad (10.58).$$

Это соотношение справедливо для любых (в т.ч. и для сложных) реакций, сопровождаемых диссоциацией протона.

В. Если же протон не является продуктом или субстратом реакции, то стандартное и кажущееся значения энергии Гиббса совпадают.

10.2.7. Энергия Гиббса сложных процессов

а) Аддитивность энергии Гиббса.

А. Энергия Гиббса, как и другие термодинамические функции, является аддитивной величиной.

Это значит, что энергия Гиббса сложного процесса равна сумме энергий Гиббса тех составных процессов, на которые можно разложить исходный.

Б. Это свойство широко используется в расчётах.

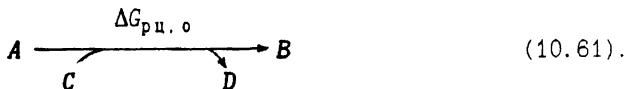
Так, например, для цепи реакций



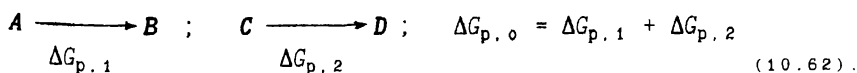
результатирующее изменение энергии Гиббса находят по сумме энергий отдельных стадий цепи:

$$\Delta G_p(A \rightarrow C) = \Delta G_p(A \rightarrow B) + \Delta G_p(B \rightarrow C) \quad (10.60).$$

В. Очень часто в метаболизме встречаются сопряжённые реакции вида:



По принципу аддитивности, энергия результирующего процесса равна сумме энергий сопрягаемых реакций:



Г. Следовательно, чтобы осуществилось требуемое эндогоническое превращение (напр., $A \rightarrow B$),

необходимо, чтобы оно было сопряжено с такой экзергонической реакцией ($C \rightarrow D$), которая делает итоговое значение энергии Гиббса ($\Delta G_{p,0}$) отрицательной величиной.

Д. Очевидно, свойство аддитивности обусловлено тем, что энергия Гиббса является функцией состояния.

б) Правило Гесса.

А. Из свойства аддитивности следует и правило Гесса для энергии Гиббса.

Б. Оно выглядит точно так же, как для энтальпии (п. 9.2.2):

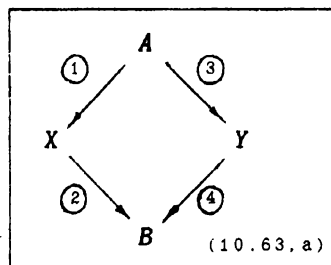
результатирующее изменение энергии Гиббса в ходе альтернативных превращений субстратов всегда одно и то же и определяется только характеристиками ($\Delta G_{сг}$ или $\Delta G_{опр}$) начальных субстратов и конечных продуктов.

В. В частности, для простой схемы (10.63, а) получаем:

$$\Delta G_{pц1}^{\circ} + \Delta G_{pц2}^{\circ} = \Delta G_{pц3}^{\circ} + \Delta G_{pц4}^{\circ} = (10.63.б)$$

$$= \Delta G_{сг}^{\circ}(A) - \Delta G_{сг}^{\circ}(B) \quad (10.63.в).$$

Г. Но отсюда вытекает также соотношение для констант равновесия промежуточных реакций. Действительно, подставляя



$$\Delta G_{pц,1}^{\circ} = -RT \cdot \ln K_{p,1} \quad (10.64)$$

в (10.63, б), находим:

$$K_{p1} \cdot K_{p2} = K_{p3} \cdot K_{p4} = [B]/[A] \quad (10.65, а-б).$$

Т.е. для альтернативных путей одинаковы произведения констант равновесия.

в) Сопряжение реакций с работой.

А. За счёт энергии экзергонических реакций может совершать-

ся работа - осмотическая, электрохимическая, механическая.

Б. Напомним, в связи с этим, ещё раз два положения из п.9.5.5. -

I. Величина полезной работы - не больше энергии Гиббса исходной реакции:

$$|w_{\text{пол}}| \leq |\Delta G_{\text{рц}}| \quad (10.66, \text{а}).$$

II. Результирующее же изменение энергии Гиббса системы оказывается меньше на величину совершенной работы:

$$\Delta G_{\text{сист}} = \Delta G_{\text{рц}} - w_{\text{пол}} \quad (10.66, \text{б}).$$

10.3. Зависимость термодинамических характеристик реакции от температуры

10.3.1. Зависимость $\Delta H^{\circ}_{\text{рц}}$ и $\Delta S^{\circ}_{\text{рц}}$ от T

а) А. Заметим: говоря о зависимости от температуры величин $\Delta H^{\circ}_{\text{рц}}$ и $\Delta S^{\circ}_{\text{рц}}$, мы имеем в виду, что в данном случае символ " $^{\circ}$ " указывает лишь на стандартное давление и (для энтропии) стандартное состояние участников реакции (1 М концентрации), но не на стандартную температуру.

Б. Мы сейчас убедимся, что рассматриваемая зависимость и для $\Delta H^{\circ}_{\text{рц}}$, и для $\Delta S^{\circ}_{\text{рц}}$ определяется величиной

$$\Delta C_p \equiv \sum \nu_j \cdot C_{p,j}(\text{прод}) - \sum \nu_i \cdot C_{p,i}(\text{реаг}) \quad (10.67),$$

т.е. разностью молярных теплоёмкостей продуктов и реагентов (взятых с учётом стехиометрических коэффициентов).

б) Пусть имеется простейшая реакция $A \longrightarrow B$.

А. Производную по температуре энтальпии этой реакции можно расписать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \Delta H^{\circ}_{\text{рц}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial (H^{\circ}_B - H^{\circ}_A)}{\partial T} \bigg|_p = \left(\frac{\partial H^{\circ}_B}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H^{\circ}_A}{\partial T} \right)_p \quad (10.68),$$

где H°_A и H°_B - абсолютные значения энтальпии соответствующих веществ.

Б. Хотя эти значения и не известны, их производные по температуре, очевидно, равны соответствующим молярным теплоёмкостям,

что следует из определения последних (9.45) и из равенства $\delta Q_p = dH^0_1$ (9.19):

$$C_{p,1} = \frac{\delta Q_p}{n \cdot dT} = \left(\frac{\partial H^0_1}{\partial T} \right)_p \quad (10.69).$$

В. Отсюда приходим к т.н. уравнению Кирхгофа (в дифференциальной и интегральной формах):

$$\left(\frac{\partial \Delta H^0_{p,1}}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p ;$$

$$\Delta H^0_{p,1}(T_2) = \Delta H^0_{p,1}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT$$

(10.70, а-б).

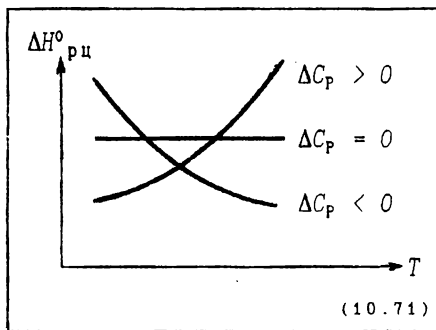
Г. Таким образом, производная энтальпии реакции по температуре просто равна разности молярных теплоёмкостей продуктов и реагентов.

Следовательно,

I. при положительном значении ΔC_p энтальпия с ростом температуры возрастает,

II. а при отрицательном значении ΔC_p - убывает (10.71).

Д. Но чаще всего разность теплоёмкостей (ΔC_p) не очень велика, отчего, согласно уравнению Кирхгофа, энтальпия реакции практически не зависит от температуры.



(10.71)

В) К аналогичному заключению можно прийти и в отношении $\Delta S^0_{p,1}$.

А. Действительно, согласно (9.46, а-б), абсолютная энтропия вещества связана с его теплоёмкостью соотношением:

$$dS^0_1/dT = C_{p,1}/T \quad (10.72).$$

Б. Отсюда - выражение для энтропии реакции (на примере простейшей реакции $A \rightarrow B$):

$$\left(\frac{\partial \Delta S^{\circ}_{\text{рц}}}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial (S^{\circ}_B - S^{\circ}_A)}{\partial T} \Big|_P = \left(\frac{\partial S^{\circ}_B}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S^{\circ}_A}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta C_P}{T} \quad (10.73).$$

В. Вновь знак производной $\partial \Delta S^{\circ}_{\text{рц}} / \partial T$ определяется знаком разности теплоёмкостей продуктов и реагентов.

И вновь, из-за малости данной разности, зависимостью энтропии реакции от температуры обычно можно пренебречь.

10.3.2. Зависимость $\Delta G^{\circ}_{\text{рц}}$ от температуры

а) А. Перепишем соотношение (10.41) для стандартных (исключая температуры) условий:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{рц}} = \Delta H^{\circ}_{\text{рц}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{рц}} \quad (10.74).$$

Напомним, что оно справедливо при постоянстве давления.

Считая, что $\Delta H^{\circ}_{\text{рц}}$ и $\Delta S^{\circ}_{\text{рц}}$ не зависят от температуры, получаем: зависимость энергии Гиббса реакции от температуры определяется только температурным множителем в энтропийном члене.

Б. Причём, производная по температуре $\Delta G^{\circ}_{\text{рц}}$ равна энтропии реакции, взятой с обратным знаком:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}_{\text{рц}}}{\partial T} \right)_P = -\Delta S^{\circ}_{\text{рц}} \quad (10.75).$$

б) А. Это выражение весьма близко к формуле (9.118, а):

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

устанавливающей, что температурная зависимость энергии Гиббса процесса определяется энтропией системы.

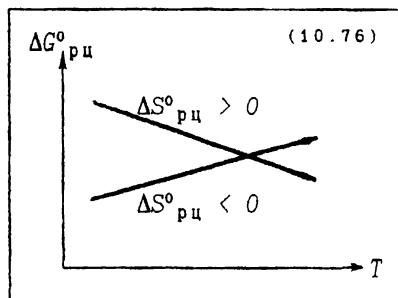
Б. Однако данная формула была выведена лишь для обратимых процессов.

В отличие от этого, соотношение (10.75) справедливо для произвольных, в т.ч. и необратимых, реакций. Но зато оно исходит из других допущений – о независимости $\Delta H^{\circ}_{\text{рц}}$ и $\Delta S^{\circ}_{\text{рц}}$ от температуры.

в) Итак, согласно (10.75), характер изменения $\Delta G^{\circ}_{\text{рц}}$ с ростом температуры определяется знаком $\Delta S^{\circ}_{\text{рц}}$.

А. Если $\Delta S^\circ_{\text{рц}} > 0$, то $\Delta G^\circ_{\text{рц}}$ снижается (или становится более отрицательным) – способность реакции к самопроизвольному протеканию увеличивается.

Б. А если $\Delta S^\circ_{\text{рц}} < 0$, то зависимость $\Delta G^\circ_{\text{рц}}$ от температуры обратная (10.76).



10.3.3. Обратимые реакции: зависимость K_p от температуры

а) А. Наиболее сложной и важной является зависимость от температуры константы равновесия.

Б. Будем исходить из уравнения (10.37):

$$\Delta G^\circ_{\text{рц}} = -RT \cdot \ln K_p.$$

Выразим отсюда константу равновесия:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ_{\text{рц}}}{RT}} = e^{-\frac{\Delta S^\circ_{\text{рц}}}{R}} \times e^{-\frac{\Delta H^\circ_{\text{рц}}}{RT}};$$

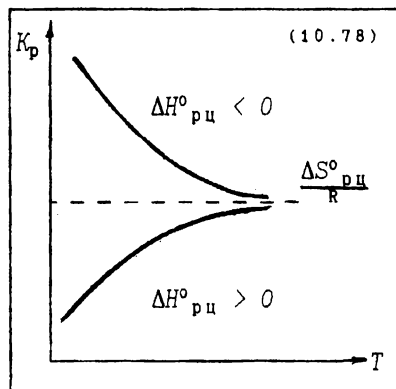
$$\lim_{T \rightarrow \infty} K_p = e^{-\frac{\Delta S^\circ_{\text{рц}}}{R}} \quad (10.77, \text{ а-б}).$$

б) А. Видно, что, если $\Delta S^\circ_{\text{рц}}$ и $\Delta H^\circ_{\text{рц}}$ от температуры не зависят, то при росте температуры K_p стремится к некоторому предельному уровню (10.77, б), который

- I. при $\Delta S^\circ_{\text{рц}} > 0$ больше 1,
- II. а при $\Delta S^\circ_{\text{рц}} < 0$ – меньше 1.

Б. Причём, для экзотермической реакции ($\Delta H^\circ_{\text{рц}} < 0$) K_p стремится к указанному пределу сверху, т.е. снижаясь от более высоких значений,

а для эндотермической реакции ($\Delta H^\circ_{\text{рц}} > 0$) – снизу (возрастая от меньших значений) (10.78).



В. В этом можно убедиться, если продифференцировать формулу (10.77, а):

$$\frac{dK_p}{dT} = \underbrace{\frac{\Delta S^\circ_{pц}}{R} \times e^{\frac{\Delta H^\circ_{pц}}{RT}}}_{K_p} \times \left(-\frac{\Delta H^\circ_{pц}}{R} \right) \times \left(-\frac{1}{T^2} \right) \quad (10.79, \text{ а}),$$

откуда

$$dK_p/dT = \frac{K_p \cdot \Delta H^\circ_{pц}}{R \cdot T^2} \quad (10.79, \text{ б}).$$

Таким образом, знак производной dK_p/dT совпадает со знаком $\Delta H^\circ_{pц}$:

если $\Delta H^\circ_{pц} < 0$, то с ростом T K_p возрастает,
а если $\Delta H^\circ_{pц} > 0$, то с ростом T K_p убывает.

в) А. Подобная зависимость вполне согласуется с принципом Ле-Шателье (п. 6.3.3):

при подведении к системе дополнительного количества теплоты равновесие реакции сдвигается в том направлении (прямом или обратном), в котором теплота расходуется.

Для экзотермических реакций это обратное направление (K_p снижается),

а для эндотермических – прямое (K_p увеличивается).

Б. Итак,

знак производной $d \Delta G^\circ_{pц}/dT$ определяется знаком $\Delta S^\circ_{pц}$, являясь противоположным ему,

а знак производной dK_p/dT определяется знаком $\Delta H^\circ_{pц}$ и совпадает с ним.

г) Уравнение, связывающее K_p с температурой, называется уравнением изобары химической реакции.

Часто его, как и уравнение изотермы химической реакции (10.36, а-б), называют уравнением Вант-Гоффа.

Его можно записать в разных формах.

А. По сути дела, уже формула (10.77, а) является уравнением изобары. Но обычно её представляют в логарифмическом виде:

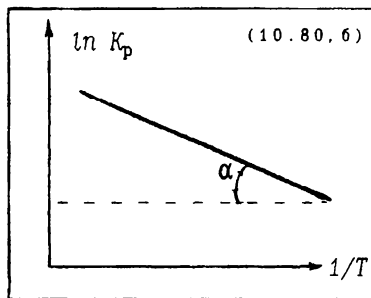
$$\ln K_p = \Delta S^\circ_{pц}/R - \Delta H^\circ_{pц}/R \cdot T \quad (10.80, \text{ а}).$$

Б. Чем полезно это выражение ?

Из него следует, что если $\Delta S^\circ_{\text{рц}}$ и $\Delta H^\circ_{\text{рц}}$ не зависят от температуры, то имеется линейная связь между $\ln K_p$ и $1/T$ (10.80,б),

причём, на графике этой зависимости

$$\operatorname{tg} \alpha = - \Delta H^\circ_{\text{рц}} / R \quad (10.80, в).$$



В. Следовательно, если экспериментально найти константу равновесия реакции при нескольких температурах и построить график в указанных координатах,

то по тангенсу угла наклона прямой можно найти энтальпию реакции.

Г. А вместе с тем можно найти также энергию Гиббса (при какой-то температуре T_x) и энтропию реакции:

$$\Delta G^\circ_{\text{рц.х}} = - RT \cdot \ln K_{\text{р.х}} ; \quad \Delta S^\circ_{\text{рц}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{рц}} - \Delta G^\circ_{\text{рц.х}}}{T_x} \quad (10.81, а-б)$$

Д. Таким образом, используя зависимость $\ln K_p$ от $1/T$, мы можем найти все три термодинамические характеристики реакции - энтальпию, энтропию и энергию Гиббса.

Е. Заметим: в п. 10.2.5 мы говорили о методах, где вначале находят $\Delta H^\circ_{\text{рц}}$ и $\Delta S^\circ_{\text{рц}}$, а затем по их значениям рассчитывают $\Delta G^\circ_{\text{рц}}$ и, соответственно, K_p .

Здесь же цепочка "раскручивается" в обратном направлении:

вначале определяют K_p при разных температурах,

и из этих данных рассчитываются остальные характеристики.

Но, очевидно, такой подход применим лишь для реакций, **обратимых** в химическом отношении.

д) А. Причём, в этом случае, в принципе, достаточно ограничиться всего двумя точками, т.е. измерить K_p при двух температурах - T_1 и T_2 .

Б. Действительно, запишем уравнение (10.80,а) для температуры T_1 , затем - для температуры T_2 и вычтем одно уравнение из другого. Тогда член $\Delta S^\circ_{\text{рц}}/R$ сокращается, и в итоге, получается:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^{\circ}_{pц}}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2} \quad (10.82).$$

В. Это ещё одна форма уравнения изобары химической реакции. С её помощью, зная K_{p1} и K_{p2} (при температурах T_1 и T_2), нетрудно рассчитать $\Delta H^{\circ}_{pц}$.

е) А наиболее общей формой уравнения изобары считается уравнение (10.79, б), если в нём перенести K_p из правой части в левую и взять под знак дифференциала:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_{pц}}{R} \cdot \frac{1}{T^2} \quad (10.83).$$

Здесь в самом сжатом виде определена температурная зависимость K_p .

ж) Существует и другой вывод этого уравнения. Мы упомянем о нём потому, что в данном выводе используется ещё одно известное уравнение.

А. Подставим (10.81, б) в качестве правой части выражения (10.75). Тем самым приходим к т.н. уравнению Гиббса-Гельмгольца (или только Гиббса):

$$\frac{d(\Delta G^{\circ}_{pц})}{dT} = \frac{\Delta G^{\circ}_{pц}}{T} - \frac{\Delta H^{\circ}_{pц}}{T} \quad (10.84).$$

Как видно, это дифференциальное уравнение относительно $\Delta G^{\circ}_{pц}$.

Б. Теперь продифференцируем по dT выражение $\Delta G_p/T$:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^{\circ}_{pц}}{T} \right)_p = - \frac{\Delta G^{\circ}_{pц}}{T^2} + \frac{1}{T} \cdot \frac{d(\Delta G^{\circ}_{pц})}{dT} \quad (10.85)$$

- и подставим сюда производную $d(\Delta G^{\circ}_{pц})/dT$ из уравнения (10.84). После сокращения подобных членов получаем ещё одну форму уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^{\circ}_{\text{рц}}}{T} \right)_P = - \Delta H^{\circ}_{\text{рц}} / T^2 \quad (10.86).$$

В. Наконец, если в левой части этого уравнения выразить $\Delta G^{\circ}_{\text{рц}}$ через константу равновесия ($-RT \cdot \ln K_p$), то непосредственно получаем ур-е изобары (10.83).

10.4. (*) Модель обратимого осуществления реакции

10.4.1. Формулировка проблемы

Заканчивая обсуждение термодинамических проблем, остановимся на вопросе, поднятом в вводной части главы 9.

а) А. Напомним: согласно одной из интерпретаций (п.9.5.5), энтропийный член энергии Гиббса представляет собой теплоту обратимого осуществления процесса,

а сама энергия Гиббса - разность теплот реального (при постоянном давлении) и обратимого процессов:

$$T \cdot \Delta S_{\text{рц}} = Q_{\text{обр}} ; \quad \Delta G = Q_{\text{реал.р}} - Q_{\text{обр}} \quad (9.107).$$

Б. В то же время энергия Гиббса химической реакции



соответствует переходу 1 моля реагента в 1 моль продукта при тех или иных произвольных и фиксированных концентрациях этих веществ (п. 10.2.2),

причём, в общем случае эти концентрации - неравновесные (тогда $\Delta G_{\text{рц}} \neq 0$).

В. Вопрос состоит в том: как же представить обратимый способ превращения реагентов в продукт - такой способ, при котором концентрации веществ остаются, в итоге, прежними, т.е. неравновесными ?

Иначе говоря, как представить процесс, с теплотой которого ($Q_{\text{обр}}$) мы сравниваем, по существу, теплоту реального процесса ($Q_{\text{реал.р}}$) ?

б) А. Вообще говоря, нам уже известно, что для превращения не-

обратимого процесса в обратимый надо просто провести сопряжение процесса с полезной работой, равной по величине исходному значению $\Delta G_{pц}$ (п. 9.5.5).

В биологии известно немало различных механизмов такого сопряжения.

Б. Но сейчас идёт речь об обратимом проведении реакции без совершения полезной работы ! Когда единственно допустимая работа – лишь работа против давления. Т.е. когда реакция проходит "в чистом виде", без сопряжения с какими-то другими процессами.

в) А. Такой обратимый вариант реакции можно представить, видимо, только для газов.

Б. Дело в том, что в описываемой ниже модели на разных стадиях происходит изменение концентрации веществ (с возвращением их, в итоге, к исходному уровню),

а в растворах такие изменения осуществляются только необратимым способом (поскольку, как отмечалось в п. 9.4.3, они эквивалентны расширению газа в пустоту).

г) Сделаем ещё два замечания.

А. Во-первых, в случае газов изменения концентраций сопровождаются изменением давления, так что обратимый вариант реакции проходит не при постоянном, а при переменном давлении (что уже отмечалось в п. 9.5.5).

Б. Во-вторых, теплота обратимого процесса (за счёт какого типа работы ни достигалась бы обратимость) связана с теплотой реального процесса (энтальпией) соотношением:

$$Q_p^{обр} = \Delta H_p - \Delta G_p = \Delta H_p + n \cdot RT \cdot \ln K_p / P_p \quad (10.88, а-б).$$

Следовательно, гипотетический обратимый процесс должен, кроме прочего, приводить и к данному соотношению.

10.4.2. Общая схема обратимого проведения реакции в газовой фазе

а) А. Итак, пусть реакция (10.87) происходит в газовой среде и исходные концентрации веществ А и В – неравновесные.

Б. Для определённости, пусть отношение c_B/c_A меньше K_p .

б) Обратимое превращение 1 моля А в В может быть осуществлено в 3 стадии (10.89).

I. Вначале, воспрепятствовав каким-либо способом прохождению реакции, надо обратимо повысить концентрацию (давление) вещества B до такого уровня c^1_B , который является равновесным по отношению к конц. c^0_A .

II. А. Затем, дав возможность реакции протекать,

надо начать очень медленно снижать концентрацию в-ва B .

Б. Из-за этого начнётся превращение A в B ,

что будет приводить к снижению и концентрации в-ва A .

В. При достаточно медленном осуществлении этой стадии снижающиеся концентрации веществ A и B будут всё время квазиравновесными.

Г. Процесс надо вести до тех пор, пока конц. в-ва B не снизится до прежнего уровня c^0_B .

При этом конц. в-ва A достигнет некоторого уровня c^1_A , равновесного по отношению к c^0_B .

III. Наконец, остановив тем или иным способом реакцию, надо обратимо вернуть (повысить) конц. A до прежнего значения c^0_A .

д) А. На плоскости с координатами c_A, c_B процесс отражается прямоугольным треугольником, гипотенуза которого находится на прямой с тангенсом угла наклона, равным K_p .

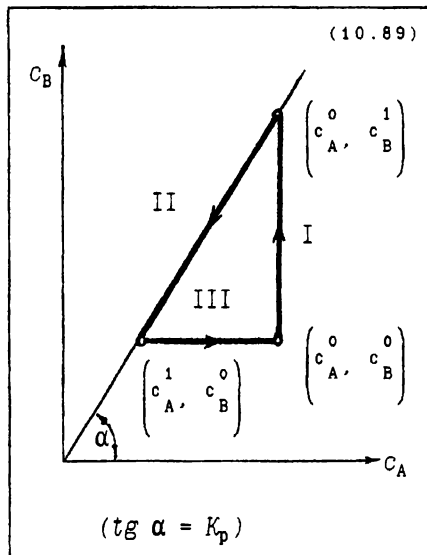
Действительно, как видно из чертежа (10.89),

$$\frac{c^1_B}{c^0_A} = \frac{c^0_B}{c^1_A} = K_p = \operatorname{tg} \alpha \quad (10.90).$$

Б. Точки же указанной прямой составляют множество пар равновесных значений концентраций веществ A и B .

10.4.3. Конкретная модель

а) А. Конкретная модель для реализации приведённой схемы может включать два отсека, разделённых особой мембраной (10.91).



Б. В одном отсеке находится под поршнем только газ А,

а в другом (тоже под поршнем) - лишь газ В.

В. Мембрана же такова, что при прохождении через неё в "чужой" отсек вещество А обязательно превращается в вещество В,

а вещество В - в вещество А

(с соответствующим изменением внутренней энергии).

Г. Мембрана может закрываться перегородкой, полностью препятствующей переходу молекул.

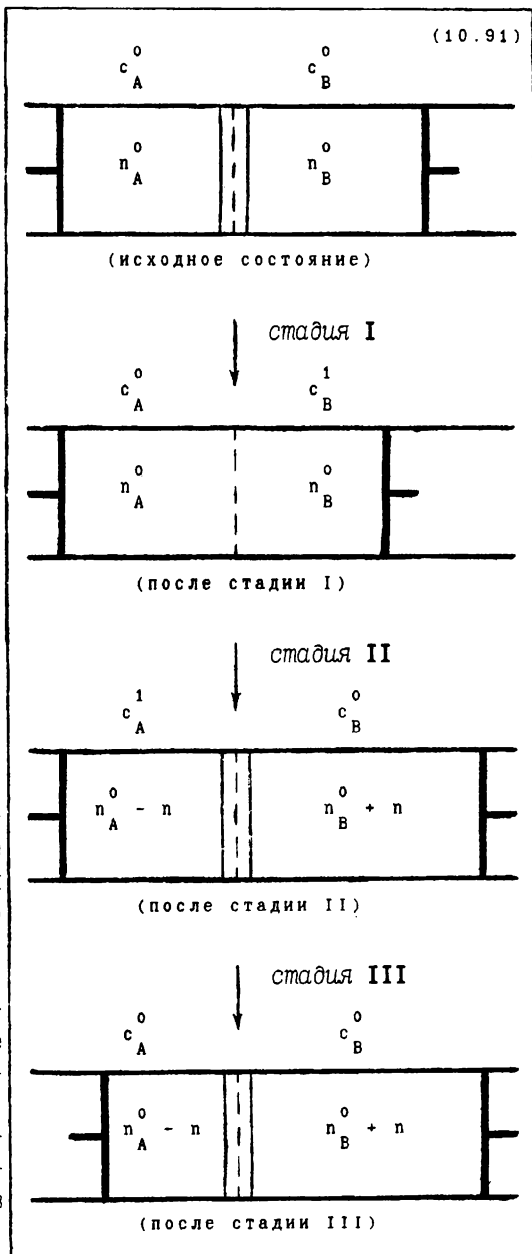
б) Тогда описанные 3 стадии обратимого процесса таковы. -

I. Перегородка закрыта. Обратимое сжатие газа В до концентрации c^1_B (путём медленного движения поршня В).

II. Перегородка открыта. Медленное движение поршня В кнаружи от перегородки.

При этом в-во А медленно проходит через перегородку, превращаясь в в-во В;

концентрации же веществ



по сторонам от перегородки, медленно снижаясь, остаются квазиравновесными.

После достижения газом B концентрации c^0_B поршень останавливается и перегородка закрывается.

III. Обратимое сжатие газа A (ставшего в результате стадии II более разреженным) до прежнего давления c^0_A .

в) В итоге,

происходит превращение определённого количества (n молей) вещества A в B в B ,

все концентрации возвращаются к исходным неравновесным уровням и все стадии процесса совершенно обратимы.

10.4.4. Баланс теплот

Осталось рассчитать теплоты отдельных стадий процесса и результирующий тепловой эффект ($Q_{обп}$).

а) Предварительно заметим, что отношение двух концентраций каждого газа, фигурирующих в рассмотрении, сводится к отношению P_p/K_p или обратной величине:

$$\frac{c^1_A}{c^0_A} = \frac{c^0_B}{c^0_A} \times \frac{c^1_A}{c^0_B} = \frac{P_c}{K_p} \quad \frac{c^1_B}{c^0_B} = \frac{c^1_B}{c^0_A} \times \frac{c^0_A}{c^0_B} = \frac{K_p}{P_c} \quad (10.92. \text{ а-б}).$$

б) На первой стадии теплота выделяется системой в процессе обратимого изотермического сжатия газа B (когда работа совершается над системой). В соответствии с (9.60), эта теплота равна:

$$Q_I = -w_I = n^0_B \cdot RT \cdot \ln c^0_B / c^1_B = n^0_B \cdot RT \cdot \ln P_c / K_p \quad (10.93).$$

в) А. На второй стадии, во-первых, происходит изменение внутренней энергии при превращении n молей вещества A в B ;

этот тепловой эффект, очевидно, равен энтальпии реального процесса:

$$Q_{II, a} = \Delta U_{pц} = n \cdot \Delta H^0_{pц} \quad (10.94. \text{ а}).$$

Б. Кроме того, система газов A и B производит работу по движению поршня B против снижающегося внешнего давления.

Т.к. процесс обратим, отношение начального и конечного внешне-

го давления равно отношению начальной и конечной концентрации в отсеке В (c^1_B/c^0_B), равно как и в отсеке А (c^0_A/c^1_A).

Для сохранения постоянной температуры должна поглощаться теплота, которую находим, вновь используя Ф-лу (9.60):

$$Q_{I1,6} = (n^0_A + n^0_B) \cdot RT \cdot \ln c^1_B/c^0_B = (n^0_A + n^0_B) \cdot RT \cdot \ln K_p/P_c \quad (10.94,6).$$

в) На третьей стадии происходит выделение теплоты в процессе изотермического сжатия ($n^0_A - n$) молей вещества А (как и на первой стадии - работа над системой):

$$Q_{I11} = (n^0_A - n) \cdot RT \cdot \ln c^1_A/c^0_A = (n^0_A - n) \cdot RT \cdot \ln P_c/K_p \quad (10.95).$$

г) А. Складывая все эти теплоты, получаем теплоту обратимого процесса в целом:

$$Q_{обр} = n \cdot \Delta H^0_{рц} - n \cdot RT \cdot \ln P_c/K_p = n \cdot \Delta H^0_{рц} + n \cdot RT \cdot \ln K_p/P_c \quad (10.96).$$

Б. Результат совпадает с выражением (10.88,6).
Следовательно, баланс теплот подведён правильно.

Р а з д е л III.

Ф И З И Ч Е С К А Я Х И М И Я
(продолжение)

Глава 11. Кинетика процессов

А. Итак, термодинамические критерии (для химических реакций – энергия Гиббса) определяют возможность протекания процесса.

Реальная же его скорость, в соответствии с п.6.3.2, зависит от константы скорости и концентрации субстратов:

$$\nu = k \cdot (C_A)^a \cdot (C_B)^b \quad (6.76).$$

Б. В результате, реакции, возможные по термодинамическим параметрам,

I. в одних случаях протекают очень энергично (пример – взрыв смеси O_2 и H_2 , т.е. гремучего газа),

II. в других случаях имеют умеренную скорость,

III. а порой в обычных условиях не проходят вообще.

11.1. Простейшие кинетические уравнения

А. Не обращаясь пока к природе константы скорости, будем считать её известной характеристикой (которую, действительно, нетрудно определить экспериментально) и рассмотрим простейшие кинетические уравнения.

Б. Эти уравнения бывают двух типов. –

I. Дифференциальные кинетические ур-я – это частные случаи ур-я (6.76), т.е. они связывают скорость реакции с концентрациями реагентов.

II. Интегральные кинетические ур-я получаются путём решения дифференциальных и дают зависимость концентраций реагентов или продуктов от времени.

В. Решающее влияние на вид указанных уравнений оказывает порядок реакции – сумма показателей степеней в дифференциальном кинетическом уравнении (для ур-я (6.76) это сумма $a+b$).

Г. Заметим: при решении дифференциальных уравнений предполагается, что система имеет ограниченный объём и нет иного источника убыли или накопления реагентов, кроме рассматриваемой реакции.

11.1.1. Реакции нулевого и первого порядков

а) А. В процессах нулевого порядка можно считать, что скорость реакции не зависит от концентрации субстратов:

$$v = f(c) \quad (11.1).$$

Б. Такая ситуация нередко возникает, в частности, при наличии в среде катализатора.

Если концентрация субстрата при этом намного превосходит возможности катализатора,

а скоростью свободной (идущей без катализатора) реакции можно пренебречь,

то скорость определяется только количеством катализатора.

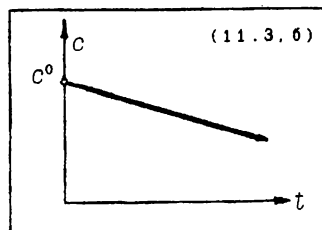
В. При этом кинетическое уравнение имеет наиболее простой вид:

$$v = - dc/dt = k \quad (11.2).$$

т.е. скорость со временем постоянна.

Г. Интегрируя (11.2), приходим к линейному закону убыли концентрации:

$$c = c^0 - k \cdot t \quad (11.3, a).$$



б) Процессы первого порядка.

А. Если применить принцип Гульдберга-Вааге (6.76) к реакции



то получим дифференциальное уравнение:

$$v = - dc_A/dt = k \cdot c_A \quad (11.4, б).$$

Здесь скорость зависит от первой степени концентрации одного вещества, что соответствует определению реакций первого порядка.

Б. Однако первый порядок могут иметь не только односубстратные реакции вида (11.4, а).

Здесь относятся и такие двусубстратные реакции, когда один из реагентов не влияет на скорость реакции – или находится в твёрдой фазе, или он тоже в растворе, но в большом избытке.

Второй вариант реализуется в многочисленных реакциях гидролиза (где вторым реагентом является вода): концентрация воды в ходе процесса практически не меняется.

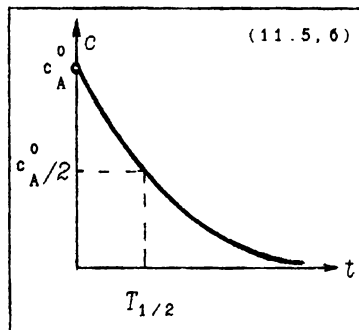
В. По аналогии с (4.7-4.10), решение дифференциального уравнения (11.4, 6) имеет вид:

$$c_A = c_A^0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (11.5, a).$$

где c_A^0 – концентрация вещества A в начальный момент времени.

Т.е. здесь концентрация убывает по экспоненте (11.5, б).

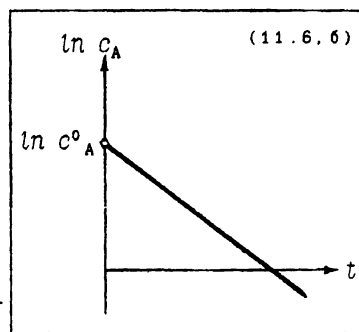
Это – наиболее распространённый вид кинетической зависимости.



Г. Часто пользуются линейной формой интегрального уравнения; она получается при логарифмировании ур-я (11.5, а):

$$\ln c_A = \ln c_A^0 - k \cdot t \quad (11.6, a).$$

Как видно, здесь линейно убывает со временем не сама концентрация (как в реакциях нулевого порядка), а её логарифм.



в) Период полупревращения в процессах первого порядка.

А. Крутизна экспоненты в ф-ле (11.5, а) определяется константой скорости k . Однако чаще для этого используют другую характеристику – период полупревращения ($T_{1/2}$) –

время, за которое концентрация (количество) вещества A уменьшается вдвое.

Б. Подставляя в (11.5, а) условие $c_A = c_A^0/2$, нетрудно найти:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0.693}{k} \quad (11.7).$$

Как видно, период полупревращения, действительно, однозначно

связан с константой скорости, а именно, обратно пропорционален ей.

В. Примечательно также, что $T_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации (c^0_A).

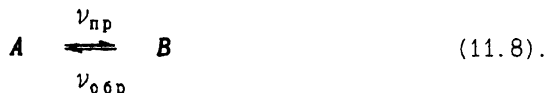
Поэтому, если считать в качестве начального любое значение $c_A < c^0_A$,

то и для него $T_{1/2}$ останется таким же, т.е. потребуется столько же времени, чтобы данная концентрация c_A снизилась вдвое.

11.1.2. (*) Обратимые процессы первого порядка

а) Дифференциальное кинетическое уравнение и его решение.

А. Пусть процесс первого порядка является обратимым:



И пусть в начальный момент времени в системе присутствует лишь вещество A (в концентрации c^0).

Б. Тогда убыль этого вещества определяется разностью скоростей прямой и обратной реакций:

$$\nu_{пр} = k_{пр} \cdot c_A ; \quad \nu_{обр} = k_{обр} \cdot c_B = k_{обр} \cdot (c^0 - c_A) \quad (11.9, а-б);$$

$$-dc_A/dt = \nu_{пр} - \nu_{обр} = (k_{пр} + k_{обр}) \cdot \left(c_A - \frac{k_{обр}}{k_{пр} + k_{обр}} \cdot c^0 \right) \quad (11.10, а-б).$$

В. Дифференциальное уравнение (11.10, б) подобно ур-ю (4.16, б). Поэтому можно воспользоваться решением (4.20), что после элементарного преобразования приводит к следующей формуле:

$$c_A = \frac{c^0 \cdot k_{обр}}{k_{пр} + k_{обр}} + \frac{c^0 \cdot k_{пр}}{k_{пр} + k_{обр}} \cdot e^{-(k_{пр} + k_{обр}) \cdot t} \quad (11.11, а)$$

Г. Последняя описывает экспоненциальное снижение концентрации вещества A с уровня c^0 до стационарного уровня (11.11, б).

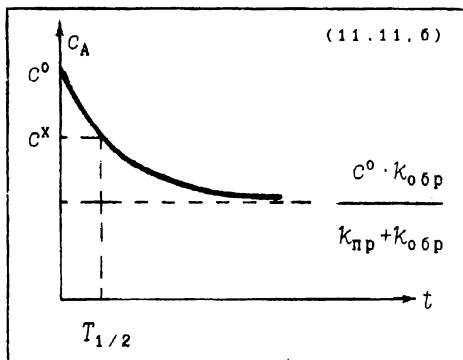
Д. Вот два частных значения этого уровня:

I. если $k_{пр} = k_{обр}$,

то при $t \rightarrow \infty$ $c_A \rightarrow c^0/2$
(11.12. а):

II. если $k_{пр}/k_{обр} \equiv K_p \gg 1$,

то при $t \rightarrow \infty$ $c_A \rightarrow c^0/K_p$
(11.12. б).



б) Период полудостижения состояния равновесия.

А. Временной характеристикой скорости процесса может быть время $T_{1/2}$, за которое концентрация вещества А достигает середины интервала между начальным и стационарным значениями.

Б. Данная концентрация (c^x), очевидно, может быть рассчитана по формуле:

$$c^x = \frac{c^0 \cdot k_{обр}}{k_{пр} + k_{обр}} + \frac{1}{2} \cdot \left(c^0 - \frac{c^0 \cdot k_{обр}}{k_{пр} + k_{обр}} \right) = \quad (11.13. а)$$

$$= \frac{c^0}{2} \cdot \left(\frac{k_{пр} + 2 k_{обр}}{k_{пр} + k_{обр}} \right) \quad (11.13. б).$$

В. Подстановка последней в (11.11, а) в качестве c_A позволяет найти время $T_{1/2}$:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{пр} + k_{обр}} \quad (11.14).$$

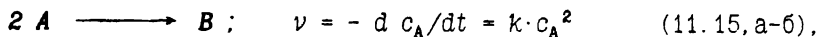
Г. Как видно, отличие от формулы (11.7) в том, что в знаменателе фигурирует константа скорости не только прямой, но и обратной реакции.

Увеличение любой из констант вызывает снижение периода $T_{1/2}$.

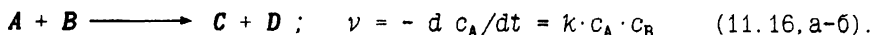
11.1.3. Необратимые реакции второго порядка

а) К процессам второго порядка относятся реакции двух видов:

А. односубстратные, где в реакцию вступают по две молекулы одного вещества:



Б. двусубстратные, где реагируют по одной молекуле двух веществ:



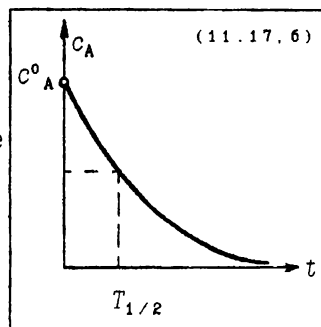
В обоих случаях сумма показателей степеней концентрации равна двум.

б) Односубстратные реакции.

А. Обратимся к уравнению (11.15, б).

В соответствии с (4.11-4.13), решение в данном случае таково:

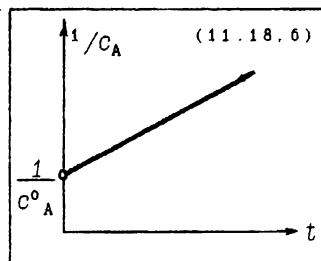
$$c_A = \frac{c_A^0}{1 + c_A^0 \cdot k \cdot t} \quad (11.17, a).$$



Т.е. концентрация убывает обратно пропорционально времени (11.17, б).

Б. Если же перейти к обратной концентрации, получим линейную зависимость от времени:

$$1/c_A = 1/c_A^0 + k \cdot t \quad (11.18, a).$$



Т.к. сама концентрация со временем убывает, то обратная величина со временем увеличивается, что мы и видим на графике (11.18, б).

В. Исходя из (11.17, а), находим период полупревращения:

$$c_A = c_A^0/2 \quad \text{при} \quad T_{1/2} = 1/c_A^0 \cdot k \quad (11.19).$$

Как видно, теперь он зависит не только от константы скорости, но и от начальной концентрации.

Следовательно, с течением времени, когда концентрация убывает, период полупревращения возрастает.

В этом — отличие от реакций первого порядка.

в) Двусубстратные реакции. Обратимся к уравнению (11.16, б).

А. Если концентрации обоих субстратов равны ($c_A^0 = c_B^0$), то данное уравнение сводится к предыдущему, т.е. имеет решение вида (11.17, а) для концентрации каждого из субстратов.

Б. Теперь пусть начальные концентрации различны.

I. Учитывая, что убыль обоих веществ за любое время t одинакова, текущую концентрацию в-ва В можно выразить через c_A^0 :

$$c_B = c_B^0 - \Delta c_A = c_B^0 - (c_A^0 - c_A) = c_B^0 - c_A^0 + c_A \quad (11.20, \text{а-в}).$$

II. Подстановка в (11.16, б) приводит к дифференциальному уравнению относительно c_A :

$$-d c_A / dt = k \cdot c_A \cdot (c_B^0 - c_A^0) + k \cdot c_A^2 \quad (11.21).$$

III. Последнее совпадает с уравнением (4.21), если положить $-k = a$, $-k \cdot (c_B^0 - c_A^0) = b$.

Поэтому решение "списываем" с формулы (4.25, б), учитывая указанные замены:

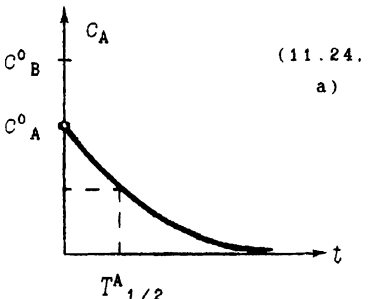
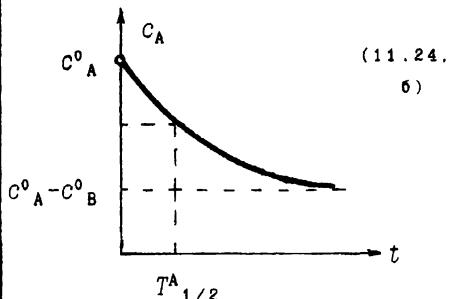
$$c_A = \frac{1}{\frac{1}{c_B^0 - c_A^0} + \left(\frac{1}{c_A^0} + \frac{1}{c_B^0 - c_A^0} \right) \cdot e^{k \cdot (c_B^0 - c_A^0) \cdot t}} \quad (11.22, \text{а}).$$

Это выражение можно преобразовать к иному виду:

$$c_A = \frac{c_B^0 - c_A^0}{\frac{c_B^0}{c_A^0} \times e^{k \cdot (c_B^0 - c_A^0) \cdot t} - 1} \quad (11.22, \text{б}).$$

А подставив эту формулу в (11.9,в), можно записать и решение для c_B (которое мы не приводим).

В. Результаты анализа Ф-лы (11.22,б) сведены в таблицу. - Табл. 11.1

$c_B^0 > c_A^0$	$c_A^0 > c_B^0$
<p>I. В этой ситуации числитель формулы положителен, а экспонента возрастает до ∞ (при $t \rightarrow \infty$).</p> <p>II. Поэтому c_A снижается от c_A^0 до нуля:</p> $\lim_{t \rightarrow \infty} c_A = 0 \quad (11.23.а)$	<p>I. Ф-лу удобней записать так:</p> $c_A = \frac{c_A^0 - c_B^0}{1 - \frac{c_B^0}{c_A^0} \times e^{k \cdot (c_B^0 - c_A^0) \cdot t}} \quad (11.22.в)$ <p>II. $\lim_{t \rightarrow \infty} c_A = c_A^0 - c_B^0 \quad (11.23.б)$</p>
 <p>(11.24.а)</p>	 <p>(11.24.б)</p>
$T_{1/2}^A = \frac{\ln(2 - c_A^0/c_B^0)}{k \cdot (c_B^0 - c_A^0)} \quad (11.25.а)$	$T_{1/2}^A = \frac{\ln(2 - c_B^0/c_A^0)}{k \cdot (c_A^0 - c_B^0)} \quad (11.25.б)$

Г. I. Итак, если исходная концентрация реагента А - ниже, чем субстрата В, то в ходе реакции c_A снижается до нуля (11.22,а; 11.24,а), что вполне естественно.

а период полупревращения субстрата A рассчитывается по ф-ле (11.25, а).

Заметим, что при очень большой разнице концентраций ($c_B^0 \gg c_A^0$) эта формула упрощается до вида:

$$T_{1/2}^A \approx \frac{\ln 2}{k \cdot c_B^0} \quad (11.26).$$

II. Если же исходная концентрация вещества A - выше, то по исчерпанию субстрата B остаток A , естественно, равен разности исходных концентраций (11.23, б; 11.24, б);

период же полупревращения A соответствует снижению c_A до среднего уровня между начальным и конечным значениями и рассчитывается по ф-ле (11.25, б).

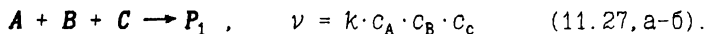
11.1.4. Необратимые реакции третьего порядка

а) А. Реакции третьего порядка встречаются весьма редко: в таких реакциях должно происходить одновременное столкновение, по крайней мере, трёх молекул (разных или одинаковых), а вероятность такого события невелика.

Тем более, практически не бывает реакций четвёртого и большего порядков.

Б. Всё же проведём краткое рассмотрение кинетики реакций третьего порядка.

б) А. Химическое и дифференциальное кинетическое уравнения таковы:



Б. Остановимся только на простейшем случае равенства исходных концентраций всех реагентов:

$$c_A^0 = c_B^0 = c_C^0 \equiv c_0, \quad \text{откуда} \quad c_A = c_B = c_C \equiv c \quad (11.28, а-б)$$

$$\text{и} \quad -dc/dt = kc^3 \quad (11.29).$$

в) А. Интегрирование последнего уравнения и учёт начального условия (при $t=0$ $c = c_0 = 0$) приводят к результату:

$$1/2c^2 + \text{const} = k \cdot t, \quad \text{где} \quad \text{const} = -1/2c_0^2 \quad (11.30, а-б).$$

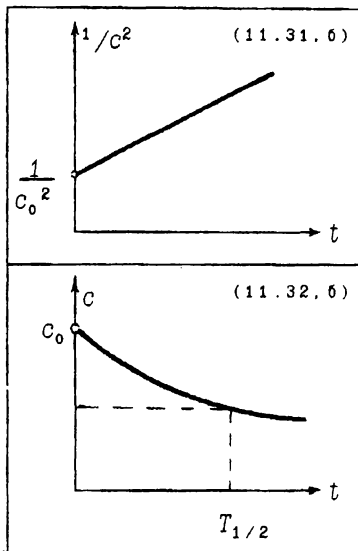
Б. Отсюда следует линейная форма интегрального уравнения:

$$\boxed{1/c^2 = 1/c_0^2 + 2k \cdot t} \quad (11.31, a).$$

Т.е. в данном случае линейно зависит от времени квадрат обратной концентрации.

В. В явном же виде зависимость от времени концентрации каждого из реагентов такова:

$$\boxed{c = \frac{c_0}{\sqrt{1 + 2k \cdot c_0^2 \cdot t}}} \quad (11.32, б).$$



Это ещё более слабая зависимость, чем для реакций второго порядка и тем более для реакций первого порядка.

г) Подставляя $c = c_0/2$, находим период полупревращения:

$$T_{1/2} = 3/2k \cdot c_0^2 \quad (11.33).$$

11.2. (*) Среднее время жизни частиц

А. Часто вместо периода полупревращения ($T_{1/2}$) в качестве более наглядной кинетической характеристики удобнее использовать другую величину - среднее время жизни частиц, $T_{ср}$.

Б. В первую очередь, это относится к стационарным системам, но применимо указанное понятие и к нестационарным системам.

11.2.1. Стационарные системы

а) А. Стационарной является такая система, в которой количество (концентрация) рассматриваемого компонента X является постоянным:

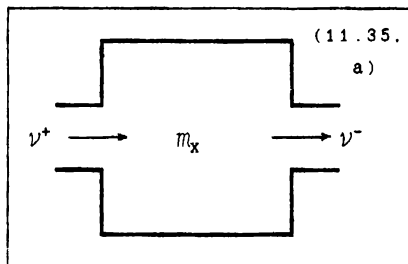
$$dm_x/dt = 0 \quad (11.34).$$

Б. Моделью может служить проточная система (11.35, а), где

m_x - количество вещества в резервуаре,

а ν^+ и ν^- - равные между собой скорости поступления и вывода вещества:

$$\nu^+ = \nu^- = \nu \quad (11.35, 6)$$



В. Здесь скорости должны быть выражены в г/с.

Но можно их выражать также в моль/с, М/с, т.е. во всех тех единицах, что используются и для скоростей реакций (п. 6.3.1).

Это тем более справедливо, что "приток" и "отток" могут быть ничем иным, как химическими реакциями образования вещества X (ν^+) и его разрушения (ν^-).

б) А. Пусть для определённости скорость выражена в г/с, а общая и постоянная масса вещества в резервуаре (m_x) - в г.

Б. Тогда за 1 с поступает (и выводится) ν_m граммов вещества.

В. Следовательно, "время протекания" через резервуар m_x граммов вещества равно m_x/ν_x .

Это время, очевидно, и есть среднее время пребывания частиц X в резервуаре:

$$T_{cp} = m_x/\nu_m = n_x/\nu_n = c_x/\nu_c \quad (11.36, а-в).$$

Г. Средним оно является потому, что из-за постоянного перемешивания "старых" и "новых" частиц какие-то частицы покидают резервуар раньше, а какие-то - позже момента T_{cp} от своего поступления в систему.

Д. Как показано в (11.36), рассчитывать T_{cp} можно и через такие показатели содержания и скорости, которые выражены не только в г и г/с, но и в других единицах -

в моль и моль/с, в М и М/с и т.д.

в) Регулирующая роль скорости оттока.

А. Нередки ситуации, когда стационарность достигается за счёт того, что при постоянной скорости притока (ν^+) скорость выведения вещества из резервуара (ν^-) регулируется концентрацией вещества в резервуаре (c_x).

а именно, увеличивается по мере роста последней.

Б. Тогда, если вначале содержание вещества в резервуаре слишком велико,

то скорость оттока превышает постоянную скорость притока,

и содержание, а с ним и v^- , снижаются до стационарного уровня, удовлетворяющего условию (11.35,б).

Это показано на графике (11.37,а).



В. Если же, наоборот, вначале содержание вещества в резервуаре чересчур мало,

то за счёт преобладания v^+ над v^- будет происходить его накопление - пока возрастающая скорость оттока не сравняется с v^+ (11.37,б).



11.2.2. Варианты зависимости

$T_{ср}$ от C_X

В параграфе 11.1 рассмотрены разные варианты зависимости скорости реакции от концентрации.

Подставляя их в формулу (11.36,в), можно получить и варианты зависимости $T_{ср}$ от стационарной концентрации, т.е., по существу, от объёма (ёмкости) системы.

а) Нулевой порядок выведения.

А. Пусть удаление вещества X - процесс нулевого порядка, т.е. не зависит от концентрации X :

$$v_c^- = k \quad (11.38, а).$$

Б. Тогда из (11.46,в) следует:

$$T_{ср} = C_X/k \quad (11.38, б).$$

Т.е. $T_{ср}$ растёт с увеличением концентрации.

В. Здесь, по существу, совершается независимый от содержания вещества в резервуаре стационарный проток вещества через него, и ясно, что время "протока" будет тем больше, чем больше "объём" резервуара (под которым следует понимать количество в нём вещества).

б) Первый порядок выведения.

А. Теперь считаем, что скорость выведения прямо пропорциональна концентрации:

$$\nu^- = k \cdot c_x \quad (11.39).$$

Б. Подстановка в (11.36, в) даёт:

$$T_{cp} = 1/k \approx T_{1/2} / \ln 2 \approx 1,443 \cdot T_{1/2} \quad (11.40, а-в).$$

Т.е. T_{cp} не зависит от стационарного содержания вещества (объёма резервуара).

Причём, T_{cp} есть просто величина, обратная кинетической константе выведения.

В. I. А из сопоставления с (11.7) следует связь с $T_{1/2}$ - временем полупревращения (или полувыведения) вещества.

II. В данном случае под $T_{1/2}$ понимается время, необходимое для удаления из резервуара 50 % тех молекул, что находились в нём на какой-то момент времени, принимаемый за начальный.

III. Таким образом, T_{cp} больше, чем $T_{1/2}$, не вдвое, как можно было бы ожидать, исходя из терминов "средний период жизни" и "период полужизни", а менее, чем в 1,5 раза.

Г. Дело по-прежнему в том, что T_{cp} не есть время удаления всех тех молекул, которые находились в резервуаре на начало отсчёта времени;

такое время, в силу перемешивания молекул, в принципе, бесконечно велико.

А T_{cp} - лишь среднее время циркуляции молекул в системе.

в) Второй порядок выведения.

А. Наконец, пусть удаление вещества X подчиняется уравнению:

$$\nu_x^- = k \cdot c_x^2 \quad (11.41).$$

Б. Из (11.36, в) имеем:

$$T_{cp} = 1/k \cdot c_x = T_{1/2} \quad (11.42, а-б).$$

Здесь T_{cp} уже уменьшается с увеличением стационарной концентрации, т.е. с ростом объёма резервуара.

И, кроме того, в точности совпадает с периодом полупревращения, что следует из сопоставления с (11.19).

11.2.3. Нестационарные системы

Теперь обратимся к таким нестационарным системам, в которых происходит только "удаление" частиц (т.е. $\nu^+ = 0$).

а) Определение $T_{ср}$.

А. Как рассмотрено в параграфе 11.1, концентрация вещества в таких системах является некоторой функцией от времени:

$$c = f(t) \quad (11.43, б).$$

Б. Отсюда можно, в принципе, выразить время, рассматривая его как функцию концентрации:

$$t = f^{-1}(c) \quad (11.43, в).$$

В. Тогда, по правилу нахождения среднего значения функции (2.69, а), можно найти среднее время, соответствующее снижению концентрации от c_0 до нуля:

$$T_{ср} = \frac{1}{c_0} \cdot \int_{c_0}^0 f^{-1}(c) \cdot dc \quad (11.44).$$

Г. Эту-то величину и будем называть средним временем жизни частиц, находящихся в системе в начальный момент времени.

б) Реакция первого порядка.

А. Рассмотрим лишь тот случай, когда удаление вещества - реакция первого порядка;

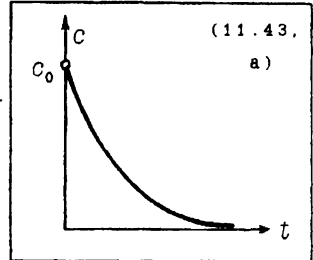
следовательно, концентрация снижается по экспоненциальному закону:

$$c = c^0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (11.5, а).$$

Б. Выражаем время через концентрацию и, в соответствии с (11.44), проводим интегрирование:

$$t = -\frac{1}{k} \cdot \ln c/c^0 \quad (11.45);$$

$$T_{ср} = -\frac{1}{k \cdot c^0} \cdot \int_{c^0}^0 \ln \frac{c}{c^0} \cdot dc = \quad (11.46, а)$$



$$= - \lim_{c \rightarrow c^0} \frac{1}{k} \cdot \frac{c}{c^0} \cdot \left(\ln \frac{c}{c^0} - 1 \right) + \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{k} \cdot \frac{c}{c^0} \cdot \left(\ln \frac{c}{c^0} - 1 \right) = \frac{1/k}{(11.46, б-в)}.$$

Здесь надо пояснить, что второй член выражения (11.46, б) содержит предел вида $x \cdot \ln x$ при $x \rightarrow 0$.

Этот предел вычисляется по правилу Лопиталя (2.76):

$$\lim_{x \rightarrow 0} (x \cdot \ln x) = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln x (\infty)}{1/x (\infty)} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{(\ln x)'}{(1/x)'} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1/x}{1/x^2} = 0 \quad (11.47).$$

В. В итоге получается, что среднее время жизни частицы опять сводится к $1/k$ (11.46, в),

как и в стационарной системе с аналогичной реакцией удаления (11.40).

Г. Следовательно, T_{cp} точно так же связано и с временем полувыведения:

$$T_{cp} = T_{1/2} / \ln 2 \quad (11.48).$$

в) А. Итак, при кинетике первого порядка, независимо от количества оставшихся на данный момент частиц, среднее время их последующей жизни всегда одно и то же.

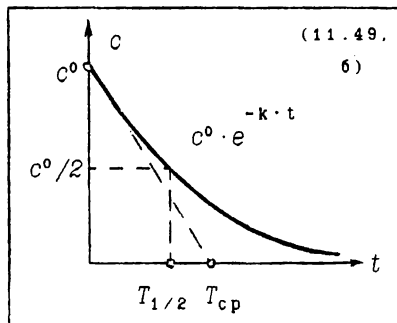
Б. Умножая числитель и знаменатель в (11.46, а) на концентрацию c^0 , получаем выражение, аналогичное (11.36, в):

$$T_{cp} = \frac{1}{k} = \frac{c^0}{k \cdot c^0} = \frac{c^0}{v^0} \quad (11.49, а).$$

В. Отсюда следует: T_{cp} совпадает с таким временем,

которое требовалось бы для полного удаления всех имеющихся на данный момент частиц (при концентрации c_0) с имеющейся на данный момент скоростью (v^0),

если последняя оставалась бы постоянной (11.49, б).



11.3. Кинетика более сложных процессов

В этом параграфе коротко рассмотрим кинетику следующих процессов:

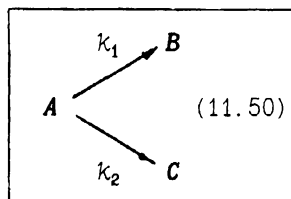
двух параллельных реакций первого порядка,
двух последовательных реакций первого порядка,
а также фотохимических реакций.

11.3.1. Две параллельные реакции первого порядка

а) А. Пусть вещество А участвует одновременно в двух реакциях (11.50):

первая реакция характеризуется константой скорости k_1 и ведёт к образованию продукта В,

а вторая реакция с константой k_2 приводит к образованию вещества С.



Б. Обе эти реакции имеют, по условию, первый порядок.

б) А. Очевидно, скорость каждой реакции следует оценивать по накоплению соответствующего продукта:

$$v_1 = dc_B/dt = k_1 \cdot c_A \quad ; \quad v_2 = dc_C/dt = k_2 \cdot c_A \quad (11.51, \text{а-б}).$$

Б. Отношение же скоростей определяется отношением констант:

$$v_1/v_2 = k_1/k_2 \quad (11.52).$$

В. Далее выясним, как изменяется со временем содержание в среде каждого из трёх компонентов – реагента А и продуктов В и С.

в) А. Обозначим через x количество прореагировавшего вещества А :

$$x = c_A^0 - c_A \quad (11.53).$$

Б. Составим дифференциальное уравнение для этой величины:

$$\begin{aligned} dx/dt &= dc_B/dt + dc_C/dt = k_1 \cdot (c_A^0 - x) + k_2 \cdot (c_A^0 - x) = \\ &= (k_1 + k_2) \cdot (c_A^0 - x) \end{aligned} \quad (11.54, \text{а-в}).$$

Для приведения его к виду (4.16, а), перепишем уравнение так:

$$- \frac{dx}{dt} = \underbrace{-(k_1 + k_2) \cdot c_A^0}_a + \underbrace{(k_1 + k_2) \cdot x}_b \quad (11.54, \text{г}).$$

В. Тогда можно сразу воспользоваться решением (4.20), учитывая, что $x_0 = 0$. Это приводит к следующему результату:

$$x = c_A^0 \cdot \left[1 - e^{-(k_1 + k_2) \cdot t} \right] \quad (11.55).$$

г) Отсюда находим искомые зависимости от времени -

А. для концентрации реагента А:

$$c_A = c_A^0 - x = \boxed{c_A^0 \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t}} \quad (11.56).$$

Б. для скорости образования i -того продукта (В или С):

$$v_1 = k_1 \cdot c_A = k_1 \cdot c_A^0 \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t} \quad (11.57).$$

В. для концентрации i -того продукта:

$$c_i = \int_0^t v_1 \cdot dt = - \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot c_A^0 \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t} \Big|_0^t \quad (11.58, \text{а}).$$

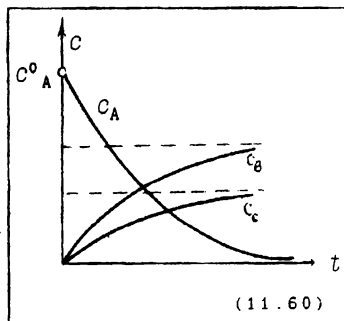
откуда

$$\boxed{c_i = \frac{k_i}{k_1 + k_2} \cdot c_A^0 \cdot \left[1 - e^{-(k_1 + k_2) \cdot t} \right]} \quad (11.59, \text{б}).$$

д) А. Результат довольно очевиден: концентрация вещества А убывает по экспоненте,

а концентрации продуктов нарастают по экспоненте (11.60),

причём, сумма пределов, к которым стремятся концентрации про-



дуктов, равна исходной концентрации реагента:

$$\sum_1 \lim_{t \rightarrow \infty} c_1 = c^0_A \quad (11.61).$$

Б. Аналогичные результаты получаются для совокупности из произвольного числа n параллельных реакций.

11.3.2. Две последовательные реакции первого порядка

а) Теперь рассмотрим цепочку из двух реакций первого порядка. Конкретно, пусть в системе в начальный момент времени присутствует только вещество S (в концентрации S_0),

а с этого момента начинается протекать цепь реакций:



б) (*) Вывод зависимостей $S(t)$ и $P(t)$.

А. Составим для концентраций субстрата и промежуточного продукта P систему двух дифференциальных уравнений:

$$dS/dt = -k_1 \cdot S; \quad dP/dt = k_1 \cdot S - k_2 \cdot P \quad (11.63, a-b).$$

Б. Первое уравнение содержит только одну переменную, так что его легко решить независимо от второго уравнения.

Но кинетический анализ многих биологических процессов часто сводят к системе двух дифференциальных уравнений, каждое из которых включает по две переменные.

Поэтому, чтобы ещё раз продемонстрировать существо общего метода решения таких систем (см. параграф 4.2), используем данный подход.

В. Это значит, что решение ищем в виде

$$S = A_s \cdot e^{\lambda \cdot t}; \quad P = A_p \cdot e^{\lambda \cdot t} \quad (11.64, a-b).$$

а после подстановки его в исходную систему получаем, по аналогии с (4.43, а), характеристическое уравнение:

$$\Delta = \begin{vmatrix} -k_1 - \lambda & 0 \\ k_1 & -k_2 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (11.65).$$

Г. Нетрудно найти его корни:

$$\lambda_1 = -k_1; \quad \lambda_2 = -k_2 \quad (11.66, \text{а-б});$$

оба они - действительные отрицательные числа;

следовательно, решения описываются убывающими экспонентами:

$$S = A_{s1} \cdot e^{-k_1 \cdot t} + A_{s2} \cdot e^{-k_2 \cdot t}; \quad P = A_{p1} \cdot e^{-k_1 \cdot t} + A_{p2} \cdot e^{-k_2 \cdot t} \quad (11.67, \text{а-б}).$$

Д. Коэффициенты A_{s1}, \dots, A_{p2} находим по формулам (4.61, а-б; 4.63, а-б). При это используем начальные условия:

$$\text{при } t = 0 \quad S = S_0, \quad P = 0 \quad (11.68, \text{а-б})$$

и следующее соответствие коэффициентов в системах (4.35) и (11.63):

$$a_1 = -k_1, \quad a_2 = 0, \quad a_3 = k_1, \quad a_4 = -k_2 \quad (11.69, \text{а-г}).$$

Получаем такие выражения:

$$\left. \begin{aligned} A_{s1} &= S, & A_{s2} &= 0 \\ A_{p1} &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot S_0; & A_{p2} &= -\frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot S_0 \end{aligned} \right\} \quad (11.70, \text{а-г}).$$

Е. Их подстановка в (11.67, а-б) даёт окончательный вид решения:

$$S = S_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}; \quad P = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot S_0 \cdot \left(e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t} \right)$$

(11.71, а-б).

Ещё раз укажем, что к этим результатам мы могли придти и более простым способом. В частности, формула (11.71, б) - естественное решение простейшего дифференциального уравнения (11.63, а).

в) Вывод зависимости Z(t).

А. Для конечного продукта цепи реакций имеем простое диффе-

ренциальное уравнение:

$$dZ/dt = k_2 \cdot P \quad (11.72).$$

Б. Подставляем в него выражение для P (11.34,б) и интегрируем:

$$Z = k_2 \cdot \int P \cdot dt + C = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_2 - k_1} \cdot S_0 \cdot \left(-\frac{1}{k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot t} + \frac{1}{k_2} \cdot e^{-k_2 \cdot t} \right) + C \quad (11.73).$$

В. Константу C находим из начального условия:

$$\text{при } t = 0 \quad Z = 0; \quad \text{отсюда } C = S_0 \quad (11.74).$$

Г. Тогда зависимость $Z(t)$ приобретает такой вид:

$$Z = S_0 \cdot \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot t} \right) \quad (11.75).$$

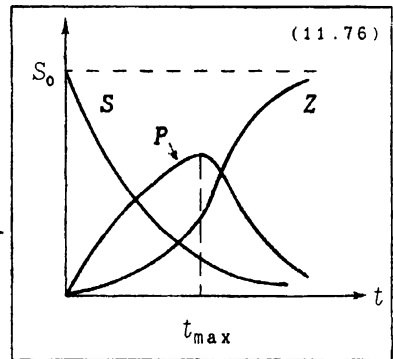
в) Анализ формул.

Какова же суть полученных зависимостей?

А. Что касается концентрации исходного субстрата, то она просто убывает со временем по экспоненте (11.76).

Б. I. Наиболее интересна зависимость для промежуточного продукта: его концентрация вначале растёт, а затем начинает падать.

II. Координаты точки максимума находим, приравнявая нулю первую производную.



Из условия $dP/dt = 0$ следует:

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot \ln k_2/k_1 \quad (11.77).$$

Заметим, что даваемый этой формулой результат положителен и при $k_2 > k_1$, и при $k_2 < k_1$.

III. Подставим данное выражение в формулу для P (11.71,б):

$$P_{\max} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot S_0 \cdot \left(e^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}} - e^{-\frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}} \right) = (11.78, a)$$

$$= \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot S_0 \cdot \left[\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1}} - \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \right] \quad (11.78, б).$$

IV. Введём параметр

$$\alpha \equiv k_1/k_2 \quad (11.79).$$

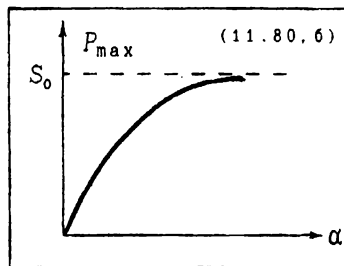
Можно убедиться, что, в конечном счёте, для P_{\max} приходим к следующей формуле:

$$P_{\max} = S_0 \cdot \alpha^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (11.80, a).$$

V. Т.е. P_{\max} зависит, кроме S_0 , также от отношения констант скорости.

А именно: P_{\max} тем выше, чем больше отношение константы притока (k_1) к константе оттока (k_2) (11.80, б),

где термины "приток" и "отток" относятся к промежуточному продукту.



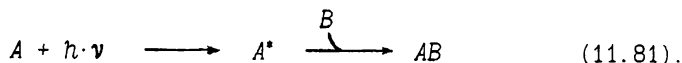
В. Наконец, концентрация конечного продукта со временем монотонно возрастает и стремится к исходной концентрации субстрата S_0 (11.76).

г) Таково поведение простейшей цепи реакций.

В более же сложных случаях – а именно тогда, когда субстраты и (или) продукты одних реакций перекрёстно влияют на скорости других реакций, возможны не монотонные, а колебательные изменения концентраций веществ.

11.3.3. Фотохимические реакции

а) А. Некоторые реакции, называемые фотохимическими, начинаются с поглощения одним из исходных соединений кванта видимого или ультрафиолетового света:



Б. По закону Эйнштейна, каждый поглощённый квант активизирует лишь одну молекулу.

В. Тем не менее т.н. квантовый выход может отличаться от единицы.

Квантовый выход - это отношение числа образовавшихся молекул продукта к числу поглощённых фотонов:

$$\gamma = n_{\text{прод}}/n_{\text{фот}} \quad (11.82).$$

I. Если он меньше единицы, это означает, что активированное вещество A^* может не только превращаться в интересующий нас продукт (AB), но и дезактивироваться.

II. Если же $\gamma > 1$, реакция, очевидно, идёт по цепному механизму: активация следующих молекул реагента может осуществляться уже продуктами реакции.

б) А. Кроме того, надо учесть, что поглощается не весь падающий свет. Это описывается законом Ламберта-Бэра:

$$I = I_0 \cdot \left(1 - e^{-\epsilon \cdot c_A \cdot l} \right) \quad (11.83).$$

Б. Здесь I_0 - интенсивность падающего света, а I - поглощённого.

Каждая из этих величин представляет собой скорость падения (или поглощения) света, отнесённую к единице поверхности образца, перпендикулярной к световому потоку.

Поэтому эти величины можно измерять, напр., в $\frac{\text{моль фотонов}}{\text{с} \cdot \text{м}^2}$.

В. Далее, в ф-ле (11.83) c_A - концентрация поглощающего вещества, l - длина образца, через который проходит свет; ϵ - коэффициент поглощения.

Г. Согласно этой формуле, с ростом концентрации поглощающего вещества, длины образца и коэффициента поглощения доля поглощённого света (I/I_0) увеличивается.

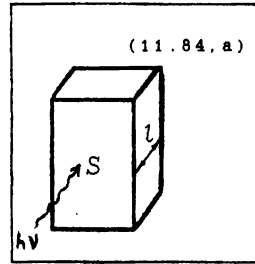
в) А. Тогда возбуждение субстрата фотохимической реакции в объёме W образца идёт со скоростью

$$\nu_A = I \cdot S / W \quad (11.84, б),$$

где S - площадь поверхности образца.

Б. А чтобы перейти к скорости образования продукта, надо умножить предыдущую скорость на квантовый выход:

$$d c_{AB} / dt = \gamma \cdot \nu_A = \gamma \cdot I \cdot S / W \quad (11.85, а-б),$$



или

$$d c_{AB} / dt = \gamma \cdot \frac{S}{W} \cdot I_0 \cdot \left(1 - e^{-\epsilon \cdot (c_A^0 - c_{AB}) \cdot l} \right) \quad (11.85, в).$$

Здесь учтено, что $c_A = c_A^0 - c_{AB}$. Такая замена позволяет получить дифференциальное уравнение с только одной неизвестной величиной.

г) Мы рассмотрим это уравнение для двух предельных ситуаций.

А. Пусть вначале фоточувствительного вещества в образце так много, что поглощается почти весь падающий свет:

$$I \approx I_0 \quad (11.86).$$

Тогда

$$d c_{AB} / dt \approx \gamma \cdot \frac{S}{W} \cdot I_0 = \text{const} \quad (11.87).$$

Как видно, здесь реакция имеет нулевой порядок, т.е. её скорость от концентрации c_A не зависит (а зависит лишь от интенсивности падающего света).

Б. Теперь пусть вещества A останется совсем мало - настолько, что будет выполняться неравенство:

$$\epsilon \cdot c_A \cdot l \ll 1 \quad (11.88).$$

Тогда экспоненту можно будет разложить в ряд Маклорена (2.81) и ограничиться первыми двумя членами ряда:

$$e^{0-x} \approx e^0 \cdot (1 - x) = 1 - x \quad (11.89).$$

Применительно к нашему случаю это даёт:

$$d c_{AB}/dt \approx \gamma \cdot \frac{s}{w} \cdot I_0 \cdot \epsilon \cdot (c_A^0 - c_{AB}) \cdot l = \gamma \cdot I_0 \cdot \epsilon \cdot (c_A^0 - c_{AB}) \quad (11.90. \text{ а-б}).$$

- Пришли к кинетике реакций первого порядка.

д) А. Таким образом, по мере расходования вещества в фотохимической реакции порядок последней изменяется от нулевого до первого.

Б. Надо сказать, это - общее свойство для катализируемых реакций (в данном случае роль катализатора играют фотоны).

Например, то же самое имеет место в ферментативных процессах (которые мы в этой книге рассматривать не будем).

11.4. Природа константы скорости

А. Обратимся к константам скоростей. Именно они определяют различие скоростей всевозможных реакций при одинаковых концентрациях субстратов. Причём, различие может быть очень большим, достигая многих порядков.

В. Какова же природа этих ключевых в кинетике характеристик?

11.4.1. Энергетический барьер и энергия активации

а) Распределение молекул по энергии.

А. Для определённости, будем иметь в виду обратимую реакцию:



Важнейшими для понимания природы константы скорости являются два следующих представления.

Б. Первое состоит в том, что энергетически молекулы одного и того же вещества (напр., А) неэквивалентны.

В. Мы это видели раньше в отношении кинетической энергии поступательного движения молекул (п. 7.1.3).

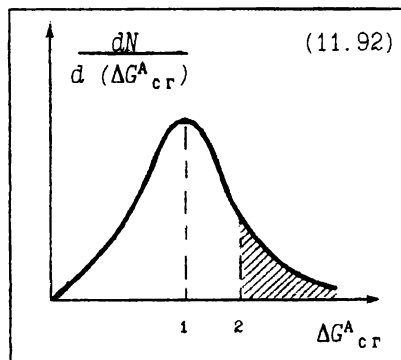
Но, очевидно, то же относится и к другим видам движения молекул (вращательному, колебательному), а также к движению групп атомов в самих молекулах.

Г. Причём, взаимные столкновения молекул друг с другом, с молекулами растворителя и прочими молекулами (если это не сопровождается реакцией) могут приводить к превращению части энергии поступательного движения в энергию других видов движения.

Д. В итоге, в одних молекулах связи, которые должны разрываться в рассматриваемой реакции, оказываются более слабыми (лабильзованными, или возбужденными), а в других - более прочными.

Поэтому можно говорить о неравномерности распределения по молекулам не только механической, но и химической энергии, в частности, энергии Гиббса.

Е. Общий профиль этого распределения, видимо, сходен с таковым для кинетической энергии (11.92).



б) Энергетический барьер.

А. Второе представление заключается в том, что реакционно-способными являются лишь те молекулы, химическая энергия которых не ниже некоторого уровня, называемого энергетическим барьером (E_0 , или, в случае энергии Гиббса, $\Delta G^A_{сг, бар}$).

Б. Причём, этот уровень, как правило, заметно выше средней химической энергии молекул данного вещества ($\Delta G^A_{сг, ср}$).

В. Т.е. в реакцию вступают лишь достаточно возбуждённые молекулы, в которых соответствующие связи уже в немалой степени разрыхлены.

Г. На графике распределения молекул по энергии (11.92) количество реакционноактивных молекул определяется площадью заштрихованной области.

Д. Для разных реакций, в которые способно вступать данное вещество, энергетический барьер может весьма существенно различаться.

Следовательно, на порядки различается и доля молекул, активных в отношении той или иной реакции.

в) Энергия активация.

А. Разница между средней энергией и энергетическим барьером называется **энергией активации** данного вещества для данной реакции:

$$\Delta G^A_{ак} \equiv \Delta G^A_{сг, ср} - \Delta G^A_{сг, бар}$$

(11.93).

Б. Эта величина - всегда положительная (что следует из (11.93), если учесть, что все $\Delta G_{сг} < 0$).

В. Как и любую энергию Гиббса, $\Delta G^A_{ак}$ можно представить в виде:

$$\Delta G^A_{ак} = \Delta H^A_{ак} - T \cdot \Delta S^A_{ак} \quad (11.94),$$

где $\Delta H^A_{ак}$ - энтальпия активации, а $\Delta S^A_{ак}$ - энтропия активации вещества А.

Г. Если в реакции, как в превращении (11.91), участвуют несколько субстратов, то

энергия активации прямой реакции складывается из энергии активации всех субстратов:

$$\Delta G^{\text{пр}}_{ак} = \Delta G^A_{ак} + \Delta G^B_{ак} \quad (11.95, а).$$

Д. Совершенно аналогично можно говорить об энергии активации обратной реакции,

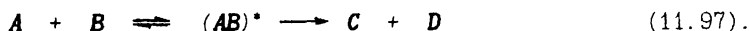
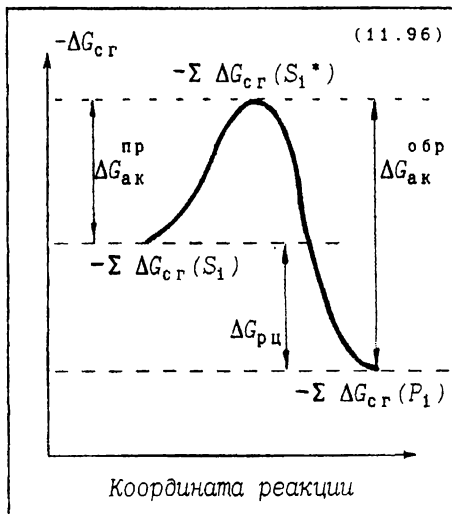
которая, очевидно, складывается из энергии активации соответствующих реагентов:

$$\Delta G^{\text{обр}}_{ак} = \Delta G^C_{ак} + \Delta G^D_{ак} \quad (11.95, б).$$

11.4.2. Энергетическая диаграмма реакции

а) А. Изложенные представления обычно иллюстрируют с помощью энергетической диаграммы реакции (11.96).

Б. При этом образование возбужденного состояния субстратов, или, по одной из гипотез, возбужденного комплекса субстратов $(AB)^*$, рассматривают как химическую реакцию с энергией Гиббса $\Delta G^{\text{пр}}_{ак}$:



б) А. Тогда, в расчёте на 1 моль каждого вещества, получается, что на первой стадии процесса средняя энергия веществ должна как бы увеличиваться до уровня энергетического барьера, а на второй – снизиться до уровня энергии продуктов.

(Для определённости, на чертеже (11.96) показано, что энергия продуктов ниже по модулю энергии реагентов, т.е. что реакция экзергоническая)

Б. Результирующее изменение энергии в процессе ($\Delta G_{pц}$), естественно, остаётся прежним:

$$\Delta G_{pц} = \Delta G_{сг}(реag.) - \Delta G_{сг}(прод.) \quad (11.98).$$

В. Но доля реакционноактивных молекул (а с ней и константа скорости) зависит от величины энергии активации. –

Чем больше эта энергия, тем меньше доля активных частиц (см. п. 11.4.3) и ниже константа скорости.

в) А. Для обратной реакции, как будет показано несколько позже (в п. 11.4.7), энергия активации отличается от энергии активации прямой реакции на величину $\Delta G_{pц}$:

$$\overset{\text{пр}}{\Delta G_{ак}} - \overset{\text{обр}}{\Delta G_{ак}} = \Delta G_{pц} \quad (11.99).$$

Б. Следовательно, энергетический барьер для продуктов (в обратной реакции) и субстратов (в прямой реакции) один и тот же

г) Заметим важное обстоятельство. –

А. Для рассмотренной экзергонической реакции $\Delta G_{pц}$ и $\Delta G_{ак}$ не связаны друг с другом;

поэтому и получается, что кинетические свойства реакции не зависят от термодинамических.

Б. Однако если реакция эндергоническая (в нашем примере это обратная реакция),

то, согласно (11.99), величина $\Delta G_{pц}$ входит как составная часть в величину энергии активации.

Следовательно, здесь с ростом $\Delta G_{pц}$ константа скорости должна снижаться.

д) В отношении эндергонического направления реакции отметим также различие между термодинамическим и кинетическим подходами: первый вообще исключает такое превращение как невозможное, второй же рассматривает его наравне с противоположным превращением.

11.4.3. Доля активных молекул (закон Больцмана)

а) А. Какова же конкретная зависимость между энергией активации и константой скорости ?

Б. Известны два подхода к выводу этой зависимости -
теория активных столкновений

и теория переходного состояния (активного комплекса).

В. В этих теориях и в следующих из них формулах фигурируют различные энергии активации -

в первой теории - $E_{ак}$, энергия активации по Аррениусу (часто её называют просто энергией активации),

во второй - $\Delta G_{ак}$, энергия Гиббса активации (та величина, которую мы имели в виду в предыдущих пунктах).

Г. Мы рассмотрим обе теории, поскольку каждая из них обладает своими достоинствами и недостатками.

Д. Но прежде, чем обратиться к теории активных столкновений, целесообразно установить, чему равна доля активных молекул.

б) А. Выпишем уже известную нам формулу распределения молекул по кинетической энергии:

$$dN/dE_k = \frac{2\pi \cdot N_0}{(\pi \cdot RT)^{3/2}} \times e^{-E_k/RT} \times \sqrt{E_k} \quad (7.27, в).$$

Б. Как и в отношении распределения молекул по $\Delta G_{сг}$, здесь тоже можно указать

$E_{к. ср}$ - среднее значение тепловой энергии, равное, согласно (7.12, б),

$$E_{к. ср} = 3/2 R \cdot T \quad (\text{в расчёте на 1 моль в-ва});$$

$E_{к. бар}$ - некое барьерное значение тепловой энергии, необходимое для такого соударения молекул, которое заканчивается химическим превращением;

$E_{ак}$ - разность между этими величинами:

$$E_{ак} = E_{к, бар} - E_{к, ср} \quad (11.100),$$

которая и является энергией активации по Аррениусу.

в) А. В области активных молекул, т.е. при $E_k > E_{к, бар}$, в вышеприведённой формуле (7.27, в) влияние сомножителя $\sqrt{E_k}$ становится слабым, и кривая распределения (7.28) практически совпадает с экспонентой.

Б. В этом можно убедиться на следующем примере. -

Пусть $E_{к, бар} = 70$ кДж/моль, и мы подставляем в ф-лу (7.27, в) два значения E_k , большие этого уровня. -

Табл. 11.II

	$E_k = 75000$ Дж/моль	$E_k = 100000$ Дж/моль
$e^{-E_k/RT}$	$10^{-13.76}$	$10^{-17.54}$
$\times \sqrt{E_k}$	$\times 274$	$\times 316$

Как видно, второй сомножитель меняется лишь в 1,15 раза, тогда как первый - больше, чем на четыре порядка.

г) А. Это упрощает оценку доли активных молекул, которая рассчитывается путём интегрирования функции распределения (7.27, в) от $E_{к, бар}$ до ∞ :

$$\zeta_{ак} = \frac{1}{N_0} \times \int_{E_{к, бар}}^{\infty} \frac{dN}{E_k} \cdot dE_k \approx \frac{2\pi}{(\pi \cdot RT)^{3/2}} \cdot \sqrt{E_k} \times \int_{E_{к, бар}}^{\infty} e^{-E_k/RT} \cdot dE_k = \quad (11.101, \text{ а-б})$$

$$= \frac{2\pi \cdot RT \cdot \sqrt{E_{к, бар}}}{(\pi \cdot RT)^{3/2}} \times e^{-E_{к, бар}/RT} \quad (11.101, \text{ в}).$$

Б. Барьерную энергию, с учётом (7.12, б), можно приближённо заменить на энергию активации (если последняя достаточно велика):

$$E_{к, бар}/RT = (E_{к, ср} + E_{ак})/RT = ({}^3/2 R \cdot T + E_{ак})/RT = {}^3/2 + E_{ак}/RT \approx E_{ак}/RT \quad (11.102).$$

В. В итоге, окончательно получаем:

$$\zeta_{ак} \approx 2 \sqrt{E_a / \pi \cdot RT} \times e^{-E_{ак} / RT} \quad (11.103).$$

д) А. Опять можно сказать, что влияние подкоренного выражения невелико.

Б. Так что доля активных молекул с ростом энергии активации убывает практически по экспоненциальному закону.

Это утверждение часто обозначается как закон Больцмана.

В. Заметим: на самом деле распределение Больцмана строго выводится для другой ситуации. Здесь же мы получаем его как *приближённый результат*.

11.4.4. Теория активных столкновений

Используя (11.103) и исходя из представления о т.н. активных столкновениях, можно прийти к формуле, раскрывающей природу константы скорости.

а) Допустим, речь идёт о реакции вида



А. В рамках рассматриваемой теории считается: чтобы субстраты прореагировали, необходимы 3 обстоятельства -

I. чтобы молекулы столкнулись,

II. чтобы они при этом имели правильную ориентацию друг относительно друга

III. и чтобы они обладали энергией, выше барьерной.

Б. Этим условиям соответствуют 3 сомножителя в формуле скорости:

$$\nu = \frac{\nu_0}{N_A} \times P \times \zeta_{ак} \quad (11.105).$$

Здесь ν_0 - скорость столкновений частиц (удары в секунду; деление на N_A позволяет перейти к другим единицам - моль/с);

P - т.н. стерический фактор (учитывает необходимость правильной ориентации),

$\zeta_{ак}$ - уже известная нам доля активных молекул.

в) А. Очевидно, скорость столкновений частиц тем больше,

I. чем больше их концентрация,

II. чем выше средняя скорость движения

III. и чем больше размер молекул.

Б. Расчёт (опускаемый нами) приводит к следующей формуле, учитывающей все эти влияния:

$$\nu_0 = n_A \cdot n_B \cdot u_{cp} \cdot (d_{AB})^2 \cdot A' \quad (11.106).$$

В ней n_A и n_B - концентрации молекул (количество частиц в единице объёма раствора),

u_{cp} - средняя скорость движения частиц,

d_{AB} - их средний эффективный диаметр.

В. Для этих величин справедливы выражения:

$$I. \quad n_A = N_A \cdot c_A, \quad n_B = N_A \cdot c_B \quad (11.107, \text{а-б});$$

$$II. \quad u_{cp} = \sqrt{E_{k, cp} / M_{пр}} = \sqrt{3/2 \cdot RT / M_{пр}} \quad (11.108, \text{а}),$$

где $M_{пр}$ - приведённая масса частиц, рассчитываемая по формуле:

$$M_{пр} = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B} \quad (11.108, \text{б});$$

$$III. \quad d_{AB} = 0,5 \cdot (d_A + d_B) \quad (11.109).$$

Наконец, последний сомножитель в ф-ле (11.106) - просто число:

$$A' = \sqrt{16\pi/3} \quad (11.110).$$

г) А. Подставим все эти выражения в ф-лу (11.106), а затем подставим ν_0 и $\zeta_{ак}$ в ф-лу (11.105):

$$\nu = \underbrace{c_A \cdot c_B \cdot N_A \cdot \sqrt{\frac{8\pi \cdot RT}{M_{cp}}} \cdot (d_{AB})^2 \times P}_{\nu_0} \times \underbrace{2 \cdot \sqrt{\frac{E_{ак}}{\pi \cdot RT}} \cdot e^{-E_{ак}/RT}}_{\zeta_{ак}} = c_A \cdot c_B \cdot k \quad (11.111, \text{а-б}).$$

Б. Всё, что стоит после концентраций, - это, очевидно, константа скорости.

Поэтому, после очевидных сокращений, получаем окончательное выражение:

$$k = A \cdot e^{-E_{ак}/RT}, \text{ где } A = 4 N_A \cdot \sqrt{\frac{E_{ак}}{M_{пр}}} \cdot (d_{AB})^2 \cdot P \quad (11.112, \text{ а-б}).$$

Формула (11.112, а) – это очень известное уравнение Аррениуса.

В. Вначале оно было предложено Аррениусом на основе экспериментальных данных, т.е. эмпирически. А затем был осуществлён вывод этого уравнения, исходя из теории активных столкновений.

11.4.5. Анализ уравнения Аррениуса

а) Полученные выражения вскрывают те факторы, которые влияют на константу скорости.

А. Самый главный из них – энергия активации.

С ростом энергии активации константа скорости убывает практически по экспоненте.

(Роль $E_{ак}$ из предэкспоненциального множителя, по сравнению с экспонентой, малозаметна).

Б. Кроме того, имеет значение и следующее: размер и масса частиц (d_{AB} , $M_{пр}$), стерический фактор P ; температура.

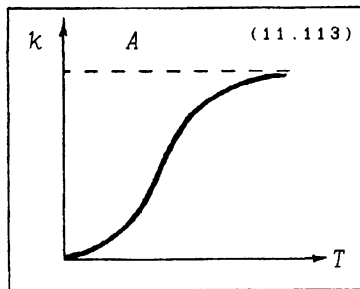
б) Какова же, согласно уравнению Аррениуса, зависимость k от температуры ?

А. Мы видим, что в предэкспоненциальном множителе этого уравнения (11.112, б) температура не фигурирует,

так что вся зависимость обусловлена температурой в показателе экспоненты.

Б. Можно убедиться, что с ростом T константа скорости возрастает. Действительно, производная k по T – положительная:

$$\begin{aligned} \frac{dk}{dT} &= A \cdot (-E_{ак}/R) \cdot e^{-E_{ак}/RT} \cdot (-1/T^2) = \\ &= A \cdot e^{-E_{ак}/RT} \cdot E_{ак}/RT^3 > 0 \end{aligned} \quad (11.114, \text{ а-б}).$$



В. Важная особенность: при этом k не возрастает беспредельно, а стремится к максимальному уровню, совпадающему с предэкспоненциальным множителем:

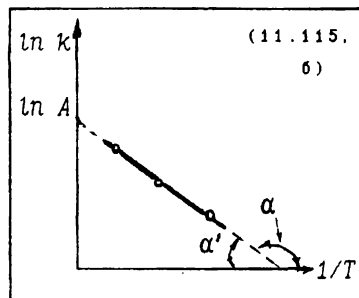
$$\lim_{T \rightarrow \infty} k = A \quad (11.114, \text{В}).$$

Отсюда - та S-образная зависимость k от T , которая приведена на графике (11.113).

в) А. Однако чаще используют логарифмическую форму уравнения Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - E_{\text{ак}}/RT \quad (11.115, \text{а}).$$

Б. Она удобна тем, что здесь имеется линейная зависимость между $\ln k$ и обратной температурой ($1/T$).



г) С помощью уравнения Аррениуса по экспериментальным данным можно найти энергию активации.

А. Один способ - графический. Здесь определяют значения k при разных температурах, строят график зависимости $\ln k$ от $1/T$ и находят тангенс угла наклона этой линии (11.115, б):

$$\operatorname{tg} \alpha = -E_{\text{ак}}/R = -\operatorname{tg} \alpha' ; \quad E_{\text{ак}} = R \cdot \operatorname{tg} \alpha' \quad (11.116, \text{а-б}).$$

Б. Второй способ - аналитический. Здесь достаточно знать k всего при двух температурах. Подход - точно такой же, как при расчёте стандартной энтальпии реакции, когда известна константа равновесия при двух температурах (п.10.3.3).

Действительно, составим систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \ln k_2 &= \ln A - E_{\text{ак}}/RT_2 \\ \ln k_1 &= \ln A - E_{\text{ак}}/RT_1 \end{aligned} \right\} \quad (11.117, \text{а-б}).$$

Вычитая из одного другое, приходим к следующему уравнению:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{\text{ак}}}{R} \times \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2} \quad (11.118).$$

(Ср. с 10.82).) Из него, зная k_1 , k_2 , T_1 и T_2 , нетрудно найти $E_{ак}$.

д) Кроме того, данное уравнение позволяет объяснить и т.н. правило Вант-Гоффа.

А. Суть этого правила в том, что обычно при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2-4 раза:

$$\gamma = \frac{k(T_x + 10)}{k(T_x)} \approx 2 + 4 \quad (11.119).$$

Величина γ (показывающая, во сколько раз возрастает k при повышении T на 10°) называется температурным коэффициентом константы скорости.

Б. Подставим в (11.118) $T_2 = T_1 + 10$. Тогда, с учётом сделанного определения, находим:

$$\ln \gamma = E_{ак} \cdot \frac{10}{RT_1 \cdot (T_1 + 10)} \quad (11.120).$$

В. Пусть $T_1 \approx 300$ К. В этом случае при подстановке $\gamma=2$ получаем: $E_{ак} \approx 50$ кДж/моль,
а при подстановке $\gamma=4$ — $E_{ак} \approx 100$ кДж/моль.

Т.е. правило Вант-Гоффа в области обычных температур справедливо для таких реакций, у которых энергия активации находится в пределах $50 + 100$ кДж/моль.

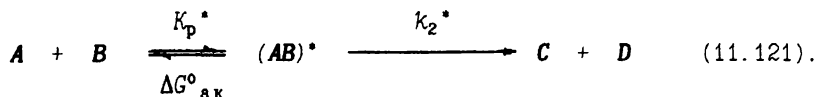
11.4.6. Теория активированного комплекса

Как мы отмечали в п.11.4.3, существует и вторая теория, раскрывающая природу константы скорости.

Её важное достоинство состоит в том, что она использует более общую, по сравнению с $E_{ак}$, величину — $\Delta G_{ак}$, энергию Гиббса активации.

а) Пусть опять речь идёт о бисубстратной реакции.

А. Согласно рассматриваемой теории, реакция проходит в две стадии по уравнению (11.97), которое мы перепишем, указывая характеристики этих стадий:



Б. I. Первая стадия - обратимая; при этом те молекулы, которые обладают нужной энергией, образуют активный комплекс. Энергия данного превращения - это и есть энергия Гиббса активации.

Причем, как и для всякой другой обратимой реакции, стандартное значение этой энергии связано с константой равновесия формулой вида (10.37):

$$\Delta G^{\circ}_{ак} = -RT \cdot \ln K_p^*, \text{ откуда } K_p^* = e^{-\Delta G^{\circ}_{ак}/RT} \quad (11.122, \text{ а-б}).$$

II. Вторая стадия процесса (11.121) - необратимый распад активированного комплекса на продукты; скоростью этого распада и определяется скорость реакции:

$$\nu = k_2^* \cdot c(AB)^* \quad (11.123).$$

б) А. Обычно считается, что скорость второй стадии относительно невелика (по сравнению со скоростями прямой и обратной реакций первой стадии), так что на первой стадии практически успевает установиться равновесие.

Б. Тогда можно выразить концентрацию активированного комплекса через концентрации исходных реагентов:

$$c(AB)^* \approx K_p^* \cdot c_A \cdot c_B \quad (11.124, \text{ а}),$$

так что

$$\nu = k_2^* \cdot K_p^* \cdot c_A \cdot c_B \quad (11.124, \text{ б}).$$

В. Сопоставление с уравнением скорости исходной реакции

$$\nu = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (11.125, \text{ а})$$

приводит к заключению:

$k = k_2^* \cdot K_p^*$

(11.125, б).

Т.е. константа скорости рассматриваемой реакции равна произведению соответствующих констант, характеризующих промежуточные стадии.

в) А. При этом k_2^* - это, по сути дела, частота распада возбужденных комплексов с образованием продуктов (в расчёте на 1 по-

являющийся комплекс).

И т.к. в комплексе соответствующая связь уже полностью готова к разрыву, она разорвётся при первом же колебании, имеющем среднюю для данной температуры энергию.

Следовательно, k_2^* совпадает с частотой колебаний:

$$k_2^* = \nu \quad (11.126).$$

Б. Данную частоту можно найти, если считать, что колебательная энергия комплекса равна его потенциальной энергии (7.30, б):

$$E_{\text{кол}} = h \cdot \nu = E_{\text{пот}} = k_B \cdot T \quad (11.127, \text{а}).$$

Тогда

$$k_2^* = \nu = \frac{k_B \cdot T}{h} \quad (11.127, \text{б}).$$

Напомним, что значения фигурирующих здесь постоянных Больцмана (k_B) и Планка (h) приводились ранее [(6.8) и (6.11, в)].

В. Подставляя их, можно найти:

$$\nu \approx 2 \cdot 10^{10} \cdot T, \quad \text{и при } T = 300 \text{ К} \quad \nu \approx 6 \cdot 10^{12} \text{ 1/с} \quad (11.128, \text{а-б}).$$

Отсюда следует, что образовавшийся комплекс перед превращением в продукт существует, в среднем, около

$$1/\nu \approx 1,7 \cdot 10^{-13} \text{ с} \quad (11.129, \text{в}).$$

г) А. Подставим выражения для констант k_2^* (11.127, б) и K_p^* (11.122, б) в соотношение (11.125, б). Это даёт формулу Эйринга:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\Delta G_{\text{ак}}^0 / RT} \quad (11.130).$$

Б. Она тоже (как и уравнение Аррениуса в предыдущей теории) вскрывает природу константы скорости и устанавливает её зависимость от температуры.

д) А. Прежде чем анализировать эту формулу, обратим внимание на размерность величин:

$$k \text{ [1/с]} = \frac{k_B \text{ [Дж/град]} \cdot T \text{ [град]} \cdot e^{-\Delta G_{\text{ак}}^0 / RT}}{h \text{ [Дж·с]}} \quad (11.131, \text{а}).$$

Как видно, с точки зрения размерности, формула (11.130) верна лишь для реакций первого порядка.

Б. Для реакций же других порядков в формулу Эйринга необходимо вводить дополнительный множитель.

Например, в случае реакций второго порядка, где $[k] = 1/M \cdot c$ (6.78, б), это множитель $1/M$:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h \cdot 1M} \cdot e^{-\Delta G^\circ_{ак}/RT} \quad (11.131, б).$$

В. В принципе, подобная проблема встаёт и при использовании уравнения Аррениуса (11.112, а-б).

11.4.7. Ряд замечаний

об энергии Гиббса активации

Ключевую роль в формуле Эйринга играет стандартная энергия Гиббса активации.

Поэтому сделаем ряд замечаний, касающихся этой величины.

а) А. Начнём с её точного определения. Очевидно, здесь следует исходить из общих представлений об $\Delta G^\circ_{рц}$ (п. 10.2.2):

$\Delta G^\circ_{ак}$ - это изменение энергии Гиббса при превращении по 1 молю каждого реагента в активный комплекс, если в среде постоянно поддерживаются 1 М концентрации и реагентов, и комплекса.

Б. Последнее уточнение вполне соответствует тому факту, что рассчитываемая через $\Delta G^\circ_{ак}$ константа k - это скорость при одномолярных концентрациях реагентов.

б) А. Второе замечание состоит в том, что с помощью формулы Эйринга нетрудно доказать приведённую ранее связь между энергией Гиббса активации прямой и обратной реакций:

$$\Delta G^\circ_{ак пр} - \Delta G^\circ_{ак обр} = \Delta G^\circ_{рц} \quad (11.99).$$

Б. Так, для обратной реакции (напр., $C + D \rightarrow A + B$), очевидно, можно тоже записать формулу Эйринга:

$$k_{обр} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\Delta G^\circ_{ак обр}/RT} \quad (11.132).$$

В. Подставим её, вместе с таковой для прямой реакции (11.130), в следующее выражение:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{рц}} = -RT \cdot \ln K_p = -RT \cdot \ln \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} \quad (11.133).$$

Г. Отсюда непосредственно и получаем связь (11.99):

$$\Delta G^{\circ}_{\text{рц}} = -RT \cdot \ln e^{-(\Delta G^{\circ}_{\text{ак}}_{\text{пр.о}} - \Delta G^{\circ}_{\text{ак}}_{\text{обр.о}})/RT} = \Delta G^{\circ}_{\text{ак}}_{\text{пр.о}} - \Delta G^{\circ}_{\text{ак}}_{\text{обр.о}} \quad (11.134).$$

в) (*) Обобщённое выражение для скорости.

А. До сих пор речь шла о стандартной энергии Гиббса активации. Но, очевидно, можно говорить и просто об энергии Гиббса активации, $\Delta G_{\text{ак}}$.

Б. Ясно, что последняя величина должна зависеть от концентраций участников.

Будем по-прежнему считать, что концентрация активного комплекса -

$$C_{(\text{AB})}^* = 1 \text{ M} \quad (11.135),$$

а произвольными являются концентрации лишь реагентов.

Тогда, исходя из (10.38), для рассматриваемой двусубстратной реакции можно записать:

$$\Delta G_{\text{ак}} = \Delta G^{\circ}_{\text{ак}} + RT \cdot \ln \frac{C_{(\text{AB})}^*}{C_A \cdot C_B} \quad (11.136).$$

В. С учётом этого, нетрудно придти к такому обобщённому выражению скорости,

где зависимость от концентраций субстратов введена в зависимость от них энергии активации:

$$\boxed{v = \frac{k_E \cdot T}{h} \cdot e^{-\Delta G_{\text{ак}}/RT}} \quad (11.137).$$

Г. Действительно, при подстановке сюда (11.136) и (11.135) мы получаем обычное уравнение скорости:

$$\nu = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\left(\Delta G^{\circ}_{ак} + RT \cdot \ln \frac{C_{(AB)}^*}{C_A \cdot C_B}\right) / RT} = \quad (11.138, a)$$

$$= \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\Delta G^{\circ}_{ак} / RT} \cdot C_A \cdot C_B = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (11.138, б).$$

Д. Итак, можно считать, что

причиной ускорения реакции при увеличении концентрации реагентов является снижение энергии Гиббса активации (под которой понимается не $\Delta G^{\circ}_{ак}$, а $\Delta G_{ак}$).

Е. Но обычно всё же рассматривают лишь стандартную энергию Гиббса активации, причём, значок "°" нередко опускают.

г) А. В-четвёртых, заметим то, что, как и любая стандартная энергия Гиббса, величина $\Delta G^{\circ}_{ак}$ выражается через стандартные энтальпию активации и энтропию активации:

$$\Delta G^{\circ}_{ак} = \Delta H^{\circ}_{ак} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{ак} \quad (11.139).$$

Б. Причём, в результате образования комплекса упорядоченность расположения частиц повышается, так что энтропия снижается.

А теплота, в расчёте на моль реагирующих частиц, должна поглощаться (поскольку в целом $\Delta G^{\circ}_{ак} > 0$). Следовательно, знаки величин таковы:

$$\Delta S^{\circ}_{ак} < 0, \quad \Delta H^{\circ}_{ак} > 0 \quad (11.140, а-б).$$

д) И, наконец, установим связь величины $\Delta G^{\circ}_{ак}$ (или её компонентов) с энергией активации по Аррениусу ($E_{ак}$).

А. Для этого подставим в уравнение Эйринга (11.130) формулу (11.139) и объединим члены, не зависящие от температуры:

$$B = \frac{k_B}{h} \cdot e^{-\Delta S^{\circ}_{ак} / R} \quad (11.141).$$

Б. Теперь выразим константу скорости двумя способами - через уравнение Аррениуса и через формулу Эйринга:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_{ак}}{RT}} = B \cdot T \cdot e^{\frac{-\Delta H^{\circ}_{ак}}{RT}} \quad (11.142, а-б).$$

В. Прологарифмируем оба выражения:

$$\ln k = \ln A - E_{ак}/RT = \ln B + \ln T - \Delta H^{\circ}_{ак}/RT \quad (11.143, а-б).$$

Г. Заметим: в получающемся уравнении справа и слева фигурируют разные константы (A и B), связь между которыми неизвестна.

Чтобы освободиться от них, дифференцируют уравнение:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_{ак}}{R \cdot T^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^{\circ}_{ак}}{R \cdot T^2} = \frac{RT + \Delta H_{ак}}{R \cdot T^2} \quad (11.144, а-в).$$

Д. Отсюда и следует искомая связь:

$$E_{ак} = \Delta H^{\circ}_{ак} + RT \quad (11.145).$$

Е. (*) А учитывая, что

$$\Delta G^{\circ}_{ак} = \Delta H^{\circ}_{ак} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{ак} = E_{ак} - RT - T \cdot \Delta S^{\circ}_{ак} \quad (11.146, а),$$

получаем ещё одно соотношение:

$$\Delta G^{\circ}_{ак} = E_{ак} - T \cdot (R + \Delta S^{\circ}_{ак}) \quad (11.146, б).$$

Ж. Как видно из (11.145), энергия активации по Аррениусу почти совпадает с энтальпией (или теплотой) активации.

Потому-то мы и говорили, что энергия Гиббса активации – более общее понятие: кроме энтальпии активации, она учитывает и изменение энтропии при активации.

З. Заметим: более точные расчёты показывают, что для бимолекулярной реакции поправка в правой части формулы (11.145) равна не RT , а $2RT$.

11.4.8. Практическое использование формулы Эйринга

а) Зависимость константы скорости от температуры.

А. Из формулы Эйринга следует несколько иная зависимость константы скорости (и самой скорости) от температуры, нежели из

уравнения Аррениуса.

Б. Действительно, температура теперь входит не только в показатель экспоненты, но и в предэкспоненциальный множитель.

В. Это соответствует тому, что, в рамках данной теории, нагревание оказывает двойное действие:

I. во-первых, по принципу Ле-Шателье, сдвигает равновесие первой (эндотермической) стадии процесса в сторону образования активированного комплекса,

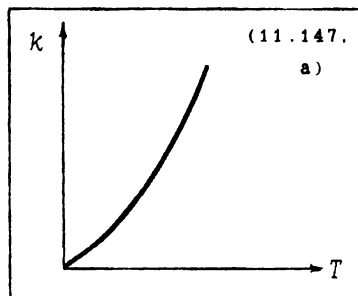
II. во-вторых, ускоряет распад этого комплекса.

Г. В результате, ключевое отличие состоит в том, что при высоких температурах k не стремится к некоему пределу,

а, согласно формуле Эйринга (11.142, б), продолжает неограниченно расти:

$$\text{при } T \rightarrow \infty \quad k \rightarrow B \cdot T \rightarrow \infty$$

(11.147, б).



Д. Какая же зависимость более правильная – по уравнению Аррениуса или по формуле Эйринга?

– При относительно небольших температурах более точной, видимо, является ф-ла Эйринга.

А при высоких температурах она перестаёт быть справедливой и рост константы скорости ограничивается тем или иным уровнем.

б) Расчёт величин $\Delta G^{\circ}_{ак}$, $\Delta H^{\circ}_{ак}$ и $\Delta S^{\circ}_{ак}$.

С помощью формулы Эйринга можно рассчитать все три термодинамические характеристики активации – энергию Гиббса активации, энтальпию и энтропию активации.

А. Для расчёта $\Delta G^{\circ}_{ак}$ достаточно знать значение константы скорости при какой-либо температуре. Действительно, из ф-лы (11.130) находим:

$$\Delta G^{\circ}_{ак} = -RT \cdot \ln \frac{h \cdot k}{k_B \cdot T} \approx 2,3 \cdot RT \cdot (10,318 - \lg k/T) \quad (11.148, а-б).$$

Б. Для расчёта же $\Delta H^{\circ}_{ак}$ необходимо знание константы скорости при двух температурах. Тогда применим тот же подход, который использовался для нахождения $E_{ак}$ по уравнению Аррениуса (п.11.4.5). –

Запишем логарифмическую форму ур-я Эйринга (11.143, б) для двух

температур и вычтем из одного уравнения другое. Получится следующее:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta H^{\circ}_{ак}}{R} \times \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2} \quad (11.149).$$

Отсюда, зная k_1 и k_2 (относящиеся к температурам T_1 и T_2), нетрудно рассчитать $\Delta H^{\circ}_{ак}$.

В. После этого, исходя из общего определения энергии Гиббса, можно найти и стандартную энтропию активации:

$$\Delta S^{\circ}_{ак} = (\Delta H^{\circ}_{ак} - \Delta G^{\circ}_{ак})/T \quad (11.150).$$

Глава 12. Диффузия

12.1. Природа и законы диффузии

12.1.1. О чём эта глава

а) А. Как отмечалось в параграфе 10.1, в процессах, называемых осмотическими, всё изменение системы состоит в изменении концентрации растворённых веществ.

Причём, в ходе таких процессов теплота не поглощается и не выделяется, а меняется только энтропия системы.

Б. А именно, самопроизвольными являются такие осмотические процессы, в которых вещество перемещается из области с более высокой концентрацией в область с более низкой концентрацией.

При этом энтропия увеличивается, а энергия Гиббса - снижается.

б) А. Те же самые процессы (т.е. самопроизвольное перемещение вещества в область более низкой концентрации), рассматриваемые на молекулярном уровне, называются **диффузией**.

Б. Таким образом, диффузия - одно из проявлений второго начала термодинамики.

в) А. В параграфе 10.1 речь шла об энергетике осмотических процессов;

причём, граница раздела между областями с разной концентрацией считалась резкой.

Б. В этой же главе рассматриваются динамика и молекулярные аспекты данных процессов.

а градиент концентрации, как правило, полагается непрерывным.

12.1.2. Природа диффузии

а) А. Диффузия обусловлена хаотичным тепловым движением молекул (частиц).

Б. Причём, движения произвольной частицы во все стороны равновероятны,

даже если и существует градиент концентрации.

б) А. Но при наличии градиента концентрации любое поперечное

сечение пересекается большим числом частиц с той стороны, с которой концентрация выше.

Б. Это и создаёт результирующее перемещение частиц в сторону более низкой концентрации.

в) Пример.

А. На схеме (12.1) показано, что в бесконечно малых, одинаковых по объёму и прилегающих друг к другу областях **А**, **В** и **С** содержится равномерно убывающее количество частиц - **36, 30 и 24**.

Б. Если взять сечение I (между областями **А** и **В**),

то за некоторый интервал времени Δt

со стороны области **А** данное сечение могут пересечь (в результате теплового движения)

$$36 : 6 = 6 \text{ частиц,}$$

а со стороны области **В** -

$$30 : 6 = 5 \text{ частиц.}$$

Т.е. через это сечение в направлении **А** \rightarrow **В** переходит частиц больше, чем в обратном направлении:

$$\Delta N_{I}^B = 6 - 5 = 1 \quad (12.2, a),$$

В. То же можно сказать о сечении II.

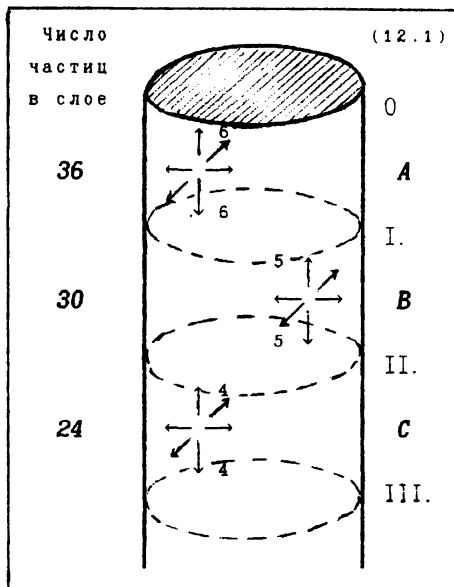
Причём, количество частиц, выходящих, в итоге, из области **В** через это сечение, в точности равно числу частиц, поступающих через сечение I:

$$\Delta N_{II}^B = 4 - 5 = -1 \quad (12.2, б),$$

Г. Следовательно, в области **В** содержание частиц остаётся постоянным:

$$\Delta N_I^B + \Delta N_{II}^B = 0 \quad (12.2, в),$$

Но происходит перенос вещества в направлении от области **А** к области **С**.



г) В данном примере мы встретились с т.н. стационарной диффузией, при которой

- I. концентрация вещества в точках пространства не меняется
 II. и через одинаковые сечения, перпендикулярные направлению диффузии, за единицу времени проходит одно и то же количество вещества.

Давая это определение, мы пришли к понятию потока диффузии.

12.1.3. Поток и скорость диффузии

а) А. Поток диффузии, $J_{\text{диф}}$, - это количество вещества (в молях), диффундирующего в единицу времени через единичное поперечное сечение:

$$J_{\text{диф}} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn}{dt}, \quad [J_{\text{диф}}] = \text{моль/м}^2 \cdot \text{с} \quad (12.3, \text{а-б}).$$

Б. В стационарных процессах диффузионные потоки через все сечения, перпендикулярные диффузии, одинаковы.

б) Можно ввести также среднюю скорость направленного движения диффундирующих частиц, или, более коротко, линейную скорость диффузии:

$$v_{\text{диф}} = \frac{1}{N} \cdot \sum v_i \quad (12.4).$$

в) Применим это определение к рассмотренному выше примеру (12.1).

А. Пусть для всех частиц абсолютная величина скорости составляет v_c .

Б. Тогда на уровне сечений I и II (где в качестве N надо взять среднее число частиц в смежных отсеках, т.е., соответственно, 33 и 27) имеем такие значения скорости:

$$v_{\text{диф}}^{\text{I}} = \frac{6 v_c - 5 v_c}{33} \approx \underline{0,030 v_c}; \quad v_{\text{диф}}^{\text{II}} = \frac{5 v_c - 4 v_c}{27} \approx \underline{0,037 v_c} \quad (12.5, \text{а-б}).$$

В. Как видно, при стационарной диффузии $v_{\text{диф}}$ по мере перехода к областям с меньшей концентрацией возрастает.

г) А. Поток и скорость диффузии связаны между собой простым соотношением:

$$j_{\text{диф}} = c \cdot v_{\text{диф}} \quad (12.6),$$

где c - концентрация частиц в той точке пространства, к которой относятся $j_{\text{диф}}$ и $v_{\text{диф}}$.

Б. Действительно, введение величины $v_{\text{диф}}$ позволяет в нашем примере считать, что за единицу времени через сечение S со скоростью $v_{\text{диф}}$ проходит всё количество вещества, содержащееся в объёме dW .

Это количество таково:

$$dn = c \cdot dW = c \cdot S \cdot dl = c \cdot S \cdot v_{\text{диф}} \cdot dt \quad (12.7, \text{а-в}).$$

В. Переходя к потоку диффузии, получаем формулу (12.6):

$$j_{\text{диф}} = \frac{1}{S} \cdot dn/dt = c \cdot v_{\text{диф}} \quad (12.8),$$

12.1.4. Законы диффузии

а) Первый закон Фика.

А. Мы видели из примера, что количество частиц, проходящее через сечение (I или II), пропорционально разнице концентрации частиц в смежных областях пространства.

Б. Этот факт составляет существо первого закона Фика. -

Поток диффузии вещества в определённом направлении пропорционален градиенту концентрации этого вещества в данном направлении:

$$j_{\text{диф}} = - D \cdot \partial c / \partial x \quad (12.9, \text{а}),$$

$$\text{где } [c] = \text{моль/м}^3, [D] = \text{м}^2/\text{с} \quad (12.9, \text{б-в}).$$

Знак минус связан с тем, что диффузия происходит в сторону, противоположную той, в которую возрастает концентрация вещества.

В. Величина D - коэффициент диффузии.

В принципе, последний зависит от концентрации веществ, но для разбавленных растворов этим можно пренебречь.

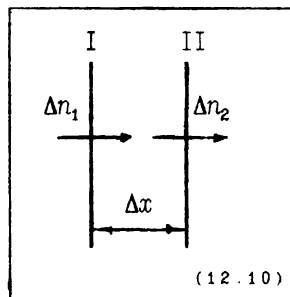
б) Уравнение непрерывности.

Первый закон Фика относится к любому виду диффузии.

Теперь же обратимся к нестационарной диффузии.

А. Пусть поток диффузии через сечение II больше, чем через сечение I (12.10), т.е. $\partial j_{\text{диф}}/\partial x > 0$.

Б. Очевидно, в этом случае в пространстве между сечениями концентрация вещества будет со временем убывать:
 $\partial c/\partial t < 0$.



В. Как связаны между собой эти две производные ($\partial j_{\text{диф}}/\partial x$ и $\partial c/\partial t$) ?

I. Чтобы ответить, вначале рассмотрим отношения $\Delta j_{\text{диф}}/\Delta x$ и $\Delta c/\Delta t$:

$$\frac{\Delta j_{\text{диф}}}{\Delta x} = \frac{1}{\Delta x} \left(\frac{\Delta n_2}{S \cdot \Delta t} - \frac{\Delta n_1}{S \cdot \Delta t} \right) = \frac{\Delta n_2 - \Delta n_1}{S \cdot \Delta x \cdot \Delta t} \quad (12.11, \text{а-б});$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta t} \cdot \frac{\Delta n_1 - \Delta n_2}{\Delta W} = \frac{\Delta n_1 - \Delta n_2}{S \cdot \Delta t \cdot \Delta x} \quad (12.12, \text{а-б}).$$

Как видно, данные отношения равны и противоположны по знаку.

II. К тому же можно прийти, и рассматривая непосредственно производные:

$$\frac{\partial j_{\text{диф}}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial n}{S \cdot \partial t} \right) = \frac{\partial^2 n}{S \cdot \partial x \cdot \partial t} \quad (12.13, \text{а-б});$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial n}{\partial W} \right) = \frac{\partial^2 n}{S \cdot \partial t \cdot \partial x} \quad (12.14, \text{а-б}).$$

III. Подобное сопоставление и даёт уравнение непрерывности:

$$\partial c/\partial t = - \partial j_{\text{диф}}/\partial x \quad (12.15).$$

Г. Смысл его состоит в следующем. -

Причиной изменения со временем концентрации в точках интервала Δx является различие диффузионных потоков на границах этого интервала.

Д. I. Отсюда следует вывод. -

Если диффузионные потоки на границах слоя одинаковы ($\partial j_{\text{диф}}/\partial x = 0$),

концентрация в нём остаётся со временем постоянной ($\partial c / \partial t = 0$).

II. И наоборот: постоянство со временем концентрации означает,

что величина потока одинакова на уровне всех поперечных сечений.

Е. Оба эти свойства ($\partial j_{\text{диф}} / \partial x = 0$ и $\partial c / \partial t = 0$), как мы знаем, - характерные признаки стационарной диффузии.

Теперь мы видим, что из-за их связи достаточно всего одного из этих признаков, чтобы диффузия была стационарной.

Ж. Кроме того, можно убедиться, что при стационарной диффузии равна нулю и производная $\partial j / \partial t$:

$$\frac{\partial j_{\text{диф}}}{\partial t} = -D \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = -D \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) \quad (12.16, \text{а-б});$$

$$\text{если } \partial c / \partial t = 0, \quad \text{то и } \partial j_{\text{диф}} / \partial t = 0 \quad (12.17, \text{а-б}).$$

в) Второй закон Фика.

А. Подставим выражение первого закона Фика (12.9) в уравнение непрерывности (12.15):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial j_{\text{диф}}}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (12.18, \text{а-б}).$$

Отсюда

$$\partial c / \partial t = D \cdot \partial^2 c / \partial x^2$$

(12.19).

Это - выражение второго закона Фика.

Б. Как следует из вывода, данный закон справедлив лишь для случая, когда коэффициент диффузии для всех точек пространства одинаков (что, в принципе, выполняется не всегда).

В. Согласно закону,

скорость изменения со временем концентрации вещества в некоторой точке пространства вследствие диффузии пропорциональна второй производной концентрации вещества по направлению диффузии.

Г. I. Пусть, как в нашем примере (12.1), концентрация частиц при переходе от слоя к слою убывает линейно:

$$c = c_0 \cdot (1 - a \cdot x) \quad (12.20).$$

II. Тогда

$$\partial c / \partial x = -c_0 \cdot a, \quad \partial^2 c / \partial x^2 = 0 \quad \text{и} \quad \partial c / \partial t = 0 \quad (12.21, \text{а-в}).$$

III. Следовательно, линейное убывание концентрации по направлению диффузии – ещё одно свойство стационарной диффузии.

IV. Если же градиент концентрации не является линейным, то $\partial^2 c / \partial x^2 \neq 0$ и концентрация частиц в точках пространства, согласно второму закону Фика, будет со временем меняться.

V. Правда, это относится к диффузии незаряженных частиц.

В случае ионов возможна и стационарная диффузия при нелинейном градиенте концентрации.

12.1.5. Законы Фика в трёхмерной форме

а) А. До сих пор мы считали, что градиент концентрации имеется лишь в одном направлении.

Б. В более общем случае, концентрация может меняться во всех трёх направлениях пространства.

б) Тогда градиент концентрации – это трёхмерный вектор ∇c (п. 2.1.6), направление которого совпадает с направлением максимального роста концентрации,

а координаты – частные производные концентрации по осям x, y, z :

$$\nabla c = \{ \partial c / \partial x, \partial c / \partial y, \partial c / \partial z \} \quad (12.22).$$

Здесь ∇ – т.н. оператор Гамильтона (2.29,а).

в) А. В таких случаях формула (12.9), выражающая первый закон Фика, остаётся справедливой для каждой из трёх координатных осей, например:

$$j_{\text{диф. } x} = -D_x \cdot \partial c / \partial x \quad (12.23).$$

Б. В целом же, если коэффициент диффузии одинаков по всем направлениям, для данного закона получается следующее общее уравнение:

$$\boxed{\overline{j_{\text{диф}}} = -D \cdot \nabla c} \quad (12.24, \text{а}),$$

где $\overline{j_{\text{диф}}}$ – вектор потока диффузии:

$$\overline{j_{\text{диф}}} = (j_{\text{диф},x}; j_{\text{диф},y}; j_{\text{диф},z}) \quad (12.24, б),$$

направление которого совпадает с направлением градиента концентрации (поскольку эти две векторные величины связаны скалярным множителем $-D$).

г) А. Аналогично, второй закон Фика (12.19) приобретает форму:

$$\boxed{\partial c / \partial t = D \cdot \nabla^2 c = D \cdot \Delta c} \quad (12.25, а),$$

где $\nabla^2 \equiv \Delta$ - т.н. оператор Лапласа:

$$\Delta = \partial^2 / \partial x^2, \partial^2 / \partial y^2, \partial^2 / \partial z^2 \quad (12.25, б),$$

а Δc - скалярная величина (как и всегда при скалярном умножении двух векторов; здесь - "векторов" ∇ и ∇c); она складывается из вторых производных:

$$\Delta c = \partial^2 c / \partial x^2 + \partial^2 c / \partial y^2 + \partial^2 c / \partial z^2 \quad (12.25, в),$$

Б. Таким образом, согласно (12.25, а), скорость изменения со временем концентрации вещества в какой-либо точке среды определяется суммой вторых производных концентрации по координатам x, y, z .

А. Теперь рассмотрим некоторые частные случаи, когда задан тот или иной источник диффузии.

Б. Основное, что нас будет интересовать, - это характер зависимости $c(x, t)$ или $c(r, t)$,

т.е. как меняется концентрация в среде по мере удаления от источника диффузии.

а в каждой точке среды - ещё и с течением времени.

12.2. Диффузия из точки (тонкого слоя)

12.2.1. Случайные блуждания частиц

а) Движения одной частицы.

А. Все рассматриваемые далее диффузионные задачи основаны

ваются на решении одной исходной задачи - о случайных блужданиях частицы в процессе теплового движения (12.26).

Б. Как уже говорилось, движения частицы во все стороны равновероятны.

В. Поэтому, если принять за точку отсчёта некое исходное положение частицы (0),

то среднее смещение частицы вдоль любой оси (напр., x) за достаточно большой интервал времени равно нулю:

$$(x_1)_{\text{ср}} = \overline{x_1} = 0 \quad (12.27),$$

Г. Но средний квадрат отклонений по любой оси (в т.ч. и по x) выражается формулой Эйнштейна:

$$(x_1^2)_{\text{ср}} = \overline{x_1^2} = 2 \cdot D \cdot t \quad (12.28)$$

Как видно, он зависит от коэффициента диффузии и растёт со временем.

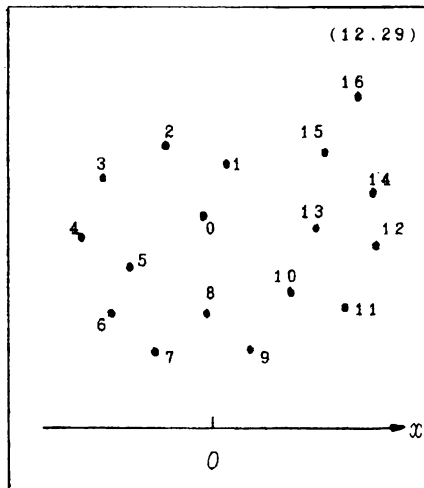
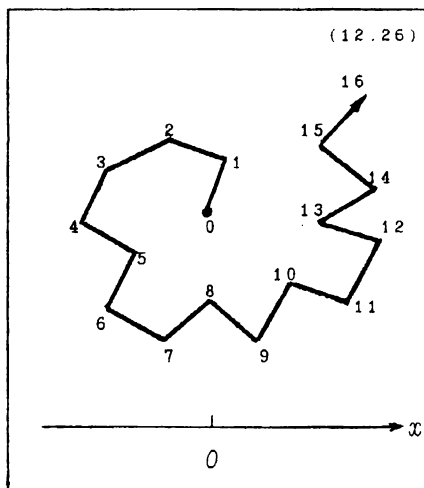
б) Движения совокупности частиц.

А. До сих пор мы говорили о тех значениях x_1 , которые принимает 1 частица в течение времени t .

Б. Однако пусть в точке 0 в начальный момент времени находилась целая совокупность частиц.

В. Тогда для неё соотношения (12.27-12.28) тоже справедливы,

если под x_1 понимать отклонения разных частиц на момент времени t (12.29).



Г. Т.е. здесь усреднение для одной частицы по времени заменяется усреднением по ансамблю частиц -

замена, часто используемая в статистической физике.

Д. I. Иными словами, ясно, что среднее отклонение частиц (вдоль оси x) от начальной точки равно нулю (12.27),

поскольку они с равной вероятностью могли двигаться в любую сторону.

II. А согласно формуле Эйнштейна (12.28), частицы со временем занимают всё большую часть пространства (о чём свидетельствует увеличение среднего квадрата отклонений частиц от точки 0).

Это, собственно, и есть диффузия - постепенное распространение вещества в область с более низкой его концентрацией.

12.2.2. Распределение частиц

а) А. Таким образом, любая частица с определённой вероятностью может находиться по обе стороны оси x от исходной точки 0.

Б. Естественно считать, что плотность вероятности распределена по нормальному закону (п. 5.3.4).

В. Тогда, с учётом (12.27), формула (5.57) может быть переписана так:

$$\omega(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_x} e^{-\frac{x^2}{2 \cdot \sigma_x^2}} \quad (12.30).$$

Г. А для ключевого параметра этой формулы, среднеквадратичного отклонения σ_x , перепишем формулу (5.43) и учтём (12.27-12.28):

$$\sigma_x^2 = (x_1^2)_{cp} - (x_1)_{cp}^2 \quad или \quad \boxed{\sigma_x^2 = 2 \cdot D \cdot t} \quad (12.31, a-b),$$

Д. В итоге, плотность распределения можно записать в окончательном виде:

$$\omega(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4 D t}} \quad (12.32),$$

Е. Напомним: $\omega(x)$ относится к одной частице.

А именно: $\omega(x) \cdot dx$ - это вероятность нахождения частицы в интервале dx оси x .

Ж. Следовательно, если изначально в точке 0 находилось N_0 частиц,

то количество частиц в интервале dx и само распределение частиц таковы:

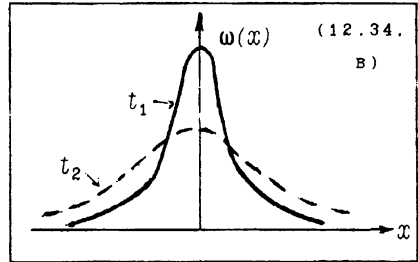
$$dN = N_0 \cdot \omega(x) \cdot dx, \quad dN/dx = N_0 \cdot \omega(x) \quad (12.33, \text{а-б}),$$

б) А. Дифференцируя функцию $\omega(x)$ по x , нетрудно найти, что максимум плотности вероятности всегда находится при $x = 0$:

$$\frac{d\omega(x)}{dx} = 0 \quad \text{при} \quad x = 0 \quad (12.34, \text{а})$$

и определяется формулой:

$$\omega_{\max} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \quad (12.34, \text{б}).$$



Б. Из последней вытекает, что уровень максимума со временем понижается (12.34, в).

Т.е. в области $x=0$ оказывается всё меньшая доля частиц.

В. Зато область пространства, где может быть обнаружено, например, 90 % частиц, всё более расширяется.

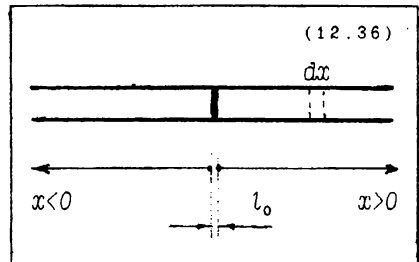
Г. Среднее абсолютное отклонение частиц от исходной точки рассчитывается, с учётом (5.58, б), по формуле:

$$|x_1|_{\text{ср}} = \delta_x \cdot \sqrt{2/\pi} = 2 \cdot \sqrt{D \cdot t / \pi} \quad (12.35, \text{а-б}).$$

12.2.3. Одномерный случай: диффузия из точного слоя

Применим полученные результаты к случаю одномерной диффузии.

а) А. Простейшим устройством для неё может служить узкая цилиндрическая трубка (12.36), заполненная какой-либо средой, в



которой будет диффундировать какое-то иное вещество (12.36).

Б. Принципиальная сторона задачи не изменится и тогда, если речь идёт о длинном листе бумаги, пропитанном растворителем.

б) А. Будем считать, что изначально все частицы вещества сосредоточены в очень узком слое толщиной l_0 ,

имея здесь концентрацию $c_{0,0}$.

Б. Положительные и отрицательные значения x будем отсчитывать от границ слоя.

В. В начальный момент времени $t=0$ частицы получают возможность свободно диффундировать.

в) Распределение частиц при достаточно больших значениях x и t будет описываться формулами (12.32) и (12.33, б).

г) (*) Распределение при малых значениях x и t .

А. Для малых значений x и t в указанные формулы целесообразно включить параметр l_0 , т.е. толщину слоя:

$$\omega(x) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt} + l_0} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (12.37),$$

Б. Тогда в начальный момент времени плотность вероятности нахождения частицы в слое l_0 - конечная величина:

$$\omega(0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt} + l_0} \quad \omega(0,0) = \frac{1}{l_0} \quad (12.38, \text{ а-б}).$$

- а не бесконечная, как следовало бы из формулы (12.32).

В. В произвольный же момент времени вероятность нахождения частицы во всём пространстве есть сумма

вероятности её нахождения в слое l_0

и вероятности нахождения её в остальной части пространства:

$$F(-\infty, +\infty) = \omega(0) \cdot l_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \omega(x) \cdot dx = \quad (12.39, \text{ а})$$

$$= \frac{l_0}{2\sqrt{\pi Dt} + l_0} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt} + l_0} e^{\frac{-x^2}{4Dt}} \cdot dx = 1 \quad (12.39, б).$$

Интегрирование показывает, что данная сумма, действительно, равна единице.

А без учёта l_0 мы бы потеряли первое из слагаемых,

т.е. не знали бы долю частиц, остающихся на момент t в источнике диффузии.

д) (*) Зависимость $c(x, t)$

Наконец, обратимся к молярной концентрации диффундирующего вещества.

А. Для любого объёма dW её можно выразить через число частиц в этом объёме:

$$c = \frac{dN}{N_A \cdot dW} = \frac{dN}{N_A \cdot S \cdot dx} = \frac{N_0}{N_A \cdot S} \cdot \omega(x) \quad (12.40, а-в).$$

Здесь S - площадь поперечного сечения цилиндра, в котором происходит диффузия;

а при переходе к последнему выражению использована формула (12.33, б).

Б. Учтём, что исходная концентрация в слое равна

$$c_{0,0} = \frac{N_0}{N_A \cdot S \cdot l_0}, \text{ откуда } \frac{N_0}{N_A \cdot S} = c_{0,0} \cdot l_0 \quad (12.41, а-б).$$

В. Тогда после подстановки этого выражения и (12.37) в (12.40, в) получаем:

при малых t -

при больших t -

$$\boxed{c_{x,t} = \frac{c_{0,0} \cdot l_0}{2\sqrt{\pi Dt} + l_0} \cdot e^{\frac{-x^2}{4Dt}}}; \quad \boxed{c_{x,t} \approx \frac{c_{0,0} \cdot l_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{\frac{-x^2}{4Dt}}} \quad (12.42, а-б).$$

Г. I. Первая из этих формул отличается от того, что приводится в других руководствах (см., например: Э.Маршелл, "Биофизическая химия", 1981, с.158) наличием в числителе и знаменателе параметра l_0 .

II. О роли этого параметра в знаменателе мы уже говорили: он важен при малых значениях x и t , а при больших значениях аргументов его можно опустить (12.42, б).

III. Множитель же в числителе должен фигурировать всегда: иначе просто перестанут совпадать размерности левой и правой частей выражения!

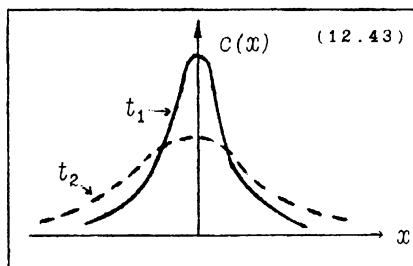
Г. Можно проверить, что формула (12.42, б) удовлетворяет второму закону Фика, т.е. является решением дифференциального уравнения (12.19).

12.2.4. Одномерный случай: анализ результатов

а) Зависимость $c(x, t)$

А. Как видно, концентрация частиц распределена по оси x по тому же закону, что и $\omega(x)$.

Следовательно, максимум концентрации всегда находится в источнике (12.43).



Б. Более интересна зависимость c от t .

I. (*) В источнике концентрация со временем снижается:

$$c_{0,t} = \frac{c_{0,0} \cdot l_0}{2 \cdot \sqrt{\pi D t} + l_0} \quad (12.44)$$

II. А в остальных областях одномерного пространства наблюдается двухфазный эффект (12.45):

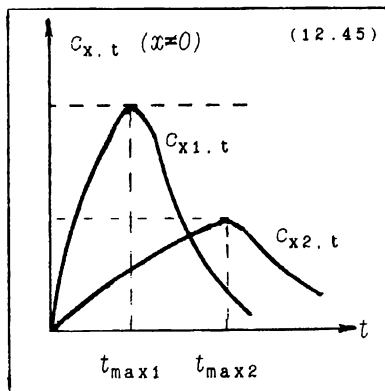
вначале концентрация возрастает до некоторого уровня $c_{x,max}$ (зависящего от x),

а затем снижается до нуля.

III. (*) Из условия

$$\partial c_{x,t} / \partial t = 0,$$

применённого к формуле (12.42, б), легко найти время, необходимое для достижения максимальной концентра-



ции:

$$t_{\max} = x^2/2D \quad (12.46, a).$$

Как видно, оно тем больше, чем удаленней точка и чем хуже способность вещества к диффузии.

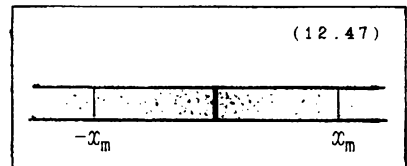
IV. Подставляя (12.46) в (12.42, б), получаем величину максимальной концентрации, достигаемой в точке x :

$$C_{x, \max} = \frac{C_{0,0} \cdot l_0}{x \cdot \sqrt{2\pi} \cdot e} \approx \frac{C_{0,0} \cdot l_0}{4,13 \cdot x} \quad (12.46, б).$$

- Чем дальше от источника, тем ниже максимум концентрации.

б) (*) Средняя концентрация.

А. Иногда требуется найти среднюю концентрацию вещества в пределах от 0 до какого-либо расстояния x_m (12.47).



Б. Применение обычной формулы расчёта среднего значения функции (2.69, а) приводит к выражениям:

$$C_{ср. t} = \frac{1}{x_m} \cdot \int_0^{x_m} C_{x, t} \cdot dx = \frac{C_{0,0} \cdot l_0}{2 \sqrt{\pi D t}} \times \frac{1}{x_m} \cdot \int_0^{x_m} e^{-\frac{x^2}{4D \cdot t}} \cdot dx \quad (12.48, a-б).$$

В. Если ввести новую переменную:

$$z = \frac{x}{2 \sqrt{D t}} ; \quad Z_m = \frac{x_m}{2 \sqrt{D t}} \quad (12.49, a-б),$$

то получим:

$$C_{ср. t} = \frac{C_{0,0} \cdot l_0}{2 x_m} \times \operatorname{erf}(Z_m) \quad (12.50),$$

где $\operatorname{erf}(Z_m)$ - функция ошибок:

$$\operatorname{erf}(Z_m) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{Z_m} e^{-z^2} \cdot dz \quad (5.63, б).$$

Г. Как отмечалось в п. 5.3.5, $\text{erf}(Z_m)$ – табличный интеграл, который по мере роста Z_m увеличивается от 0 до 1; некоторые его значения приведены в табл. 5.II.

Д. Можно убедиться, что в данном случае $\text{erf}(Z_m)$ определяет долю вещества, находящегося в момент времени t в интервале $(-x_m, x_m)$.

Е. Если эта доля близка к 1 (вследствие малости t или большого значения x_m), получаем очевидный результат. –

Тогда, согласно (12.50), средняя концентрация на отрезке $(0, x_m)$, равно как и на всём интервале $(-x_m, x_m)$,

во столько же раз меньше исходной концентрации в источнике $(c_{0,0})$,

во сколько раз длина интервала $(2x_m)$ больше длины источника (l_0) .

в) (*) Поток и скорость диффузии.

А. Диффузионный поток в точке x в момент времени t выражается, согласно первому закону Фика (12.9), следующим образом:

$$j_{\text{диф}} = -D \cdot \partial c / \partial x = \frac{c_{0,0} \cdot l_0 \cdot x}{4 \cdot t \cdot \sqrt{\pi D t}} \times e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (12.51).$$

Б. Как видно, его знак совпадает со знаком x :

на разных полуосях диф. поток направлен в противоположные стороны от центра (12.51).

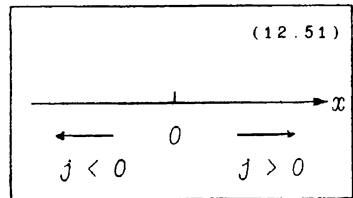
В. Из условия $dj_{\text{диф}} = 0$ можно найти точки, в которых в данный момент времени поток максимален:

$$j_{\text{диф}} = 0 \quad \text{при} \quad x = \pm \sqrt{2Dt} = \pm \delta_x \quad (12.52).$$

Оказывается, координаты этих точек равны среднеквадратичному отклонению (на тот же момент времени).

Г. Наконец, если подставить в формулу (12.6) выражения (12.51) и (12.42, б),

получаем простую формулу для скорости диффузии:



$$v_{\text{диф}} = j_{\text{диф}}/c = \underline{x/2t} \quad (12.53).$$

В частности, чем дальше от источника, тем эта скорость выше. Со временем же она стремится к нулю.

12.2.5. Трёхмерное пространство: диффузия из малой сферы

а) А. Теперь пусть диффузия происходит в трёхмерном пространстве (12.54), а источником вещества является малая сфера радиусом r_0 (объёмом W_0).

Б. При расчёте расстояния r от диффундирующей частицы до начала координат размером r_0 будем пренебрегать.

б) Распределение $\omega(r)$.

А. При диффузии в трёхмерном пространстве формулы вида

$$\omega(x) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (12.32)$$

относятся к проекциям частиц на любую из трёх осей;

т.е. проекции на каждую из осей имеют нормальное распределение.

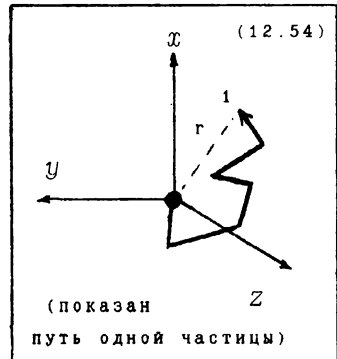
Б. Далее надо повторить (с определённой корректировкой) то, что говорилось при выводе распределения абсолютных скоростей (п. 7.1.3). А именно:

I. плотность вероятности для точки с координатами (x, y, z) получается путём перемножения функций вида (12.32) -

$$\omega(x, y, z) = \omega(x) \cdot \omega(y) \cdot \omega(z) = \frac{1}{(2\sqrt{\pi \cdot Dt})^3} \cdot e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad (12.55, \text{а-б}),$$

$$\text{где} \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (12.55, \text{в});$$

II. плотность вероятности для расстояния r от центра, т.е. для сферической поверхности радиуса r ,



рассчитывается путём умножения предыдущей функции на площадь указанной поверхности -

$$\omega(r) = \omega(x, y, z) \cdot S \quad ; \text{ или}$$

$$\omega(r) = \frac{4\pi}{(2\sqrt{\pi \cdot D \cdot t})^3} \cdot e^{-\frac{r^2}{4D \cdot t}} \times r^2$$

(12.56. а-6) :

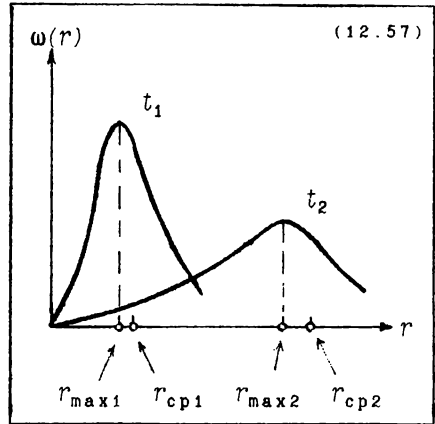
III. получающееся, в итоге, распределение является распределением Максвелла (п. 5.3.7).

в) Анализ распределения $\omega(r)$.

А. В отличие от распределения по точкам $\omega(x, y, z)$,

для распределения по сферам $\omega(r)$ максимум плотности приходится не на начало координат,

а на определённое расстояние от источника (12.57).



(12.57)

Б. Положение максимума

(т.е. радиус сферы с максимальной плотностью вероятности) находится из условия

$$d\omega(r)/dt = 0$$

и выражается формулой:

$$r_{\max} = \underline{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \quad (12.58, \text{ а}).$$

- С течением времени положение максимума удаляется от источника.

В. Подстановка r_{\max} в (12.56, б) даёт величину максимума плотности вероятности:

$$\omega_{\max} = \frac{2}{e \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \approx 0,415 / \sqrt{D \cdot t} \quad (12.58, \text{ б}).$$

Этот максимум с течением времени снижается.

Г. Зная закон распределения (12.56, б), можно по формуле вида (5.39, б) рассчитать среднее удаление частиц от исходной точки:

$$r_{cp} = \int_0^{\infty} r \cdot \omega(r) \cdot dr = 4 \cdot \sqrt{D \cdot t} / \pi \approx \underline{2,26 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \quad (12.59, a-b).$$

Оно не совпадает с положением максимума (12.58, а).

г) Значение $\omega(x, y, z)$ в нуле.

А. Ещё раз отметим, что распределение $\omega(r)$ относится к сферическим поверхностям.

Поэтому из него вытекает, что

$$\text{при } r=0 \quad \omega(r) = 0 \quad (12.60).$$

Действительно, для точки сферическая поверхность обращается в нуль.

Б. Но отсюда не следует, что равна нулю плотность вероятности для самой исходной точки.

Здесь надо сравнивать плотности для отдельных точек, т.е. $\omega(x, y, z)$ (12.55, б).

Тогда для указанной точки имеем:

$$\omega(0, 0, 0, t) = \frac{1}{(2 \sqrt{\pi \cdot D t})^3} \neq 0 \quad (12.61).$$

Эта плотность не только отличается от нуля, но и максимальна среди значений $\omega(x, y, z)$.

12.2.6. (*) Трёхмерное пространство:

зависимость $c(x, t)$

Продолжаем рассмотрение диффузии из малой сферы.

а) А. Количество частиц в некотором объёме $dW = dx \cdot dy \cdot dz$ рассчитывается через точечные плотности вероятности:

$$dN = N_0 \cdot \omega(x, y, z) \cdot dW \quad (12.62, a).$$

Б. Отсюда находим распределение частиц по объёму:

$$dN/dW = N_0 \cdot \omega(x, y, z) \quad (12.62, б).$$

б) Рассуждая далее, как для одномерного случая (п. 12.2.3), можем записать:

А. связь между концентрацией и точечной плотностью вероятности -

$$c_{r, t} = \frac{dN}{N_A \cdot dW} = \frac{N_0}{N_A} \cdot \omega(x, y, z) \quad (12.63, a-б);$$

Б. исходную концентрацию в сферическом источнике объёмом W_0 -

$$C_{0,0} = \frac{N_0}{N_A \cdot W_0} \quad \text{где} \quad W_0 = \frac{4 \cdot \pi \cdot r_0^3}{3} \quad (12.64, \text{а-б});$$

В. окончательное выражение для концентрации -

$$C_{r,t} = \frac{C_{0,0} \cdot W_0}{(2 \sqrt{\pi \cdot D t})^3 + W_0} \cdot e^{-\frac{r^2}{4 D t}} \quad (12.65, \text{а});$$

Г. его упрощённую форму для достаточно больших значений времени и r -

$$C_{r,t} \approx \frac{C_{0,0} \cdot W_0}{(2 \sqrt{\pi \cdot D t})^3} \cdot e^{-\frac{r^2}{4 D t}} \quad (12.65, \text{б}).$$

в) А. Формула (12.65,а) опять содержит в числителе и знаменателе параметр, характеризующий размер источника (W_0).

Б. Роль этого параметра - такова же, как в одномерном случае роль величины l_0 .

г) А. По форме распределение концентрации (12.65,б) напоминает нормальное, с той лишь разницей, что всегда $r > 1$.

Б. Несмотря на это отличие, основные особенности распределения $c(r,t)$ таковы же, что и в одномерном случае (п.12.2.4). -

І. Концентрация всегда максимальна в точке $r=0$ (что следует из уравнения $dc/dr = 0$).

но со временем она здесь снижается:

$$C_{0,t} = \frac{C_{0,0} \cdot W_0}{(2 \sqrt{\pi \cdot D t})^3} \quad (12.66).$$

ІІ. В других точках она вначале возрастает до определённого уровня, а затем тоже снижается.

ІІІ. Время достижения максимума на расстоянии r определяется из условия $\partial c / \partial t = 0$ и составляет

$$t_{\max} = r^2 / 6 \cdot D \quad (12.67).$$

Подстановка его в (12.65,б) даёт максимальную концентрацию,

достигаемую на расстоянии r :

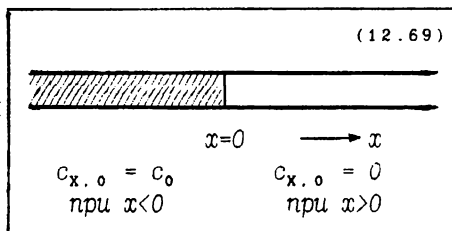
$$C_{r, \max} = \frac{C_{0,0} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_0^3 / 3}{r^3 \cdot (\sqrt{2 \cdot \pi \cdot e / 3})^3} \approx \frac{C_{0,0}}{3,24} \cdot \left(\frac{r_0}{r} \right)^3 \quad (12.68).$$

12.3. Диффузия через границу раздела (одномерный случай)

12.3.1. Распределение концентрации: вывод формулы

а) А. Пусть, как в п. 12.2.3, речь идёт о длинной цилиндрической трубке с некоей средой (12.69)

или о длинном листе бумаги, смоченном в растворе.



Б. И пусть в начальный

момент времени вещество находится лишь по одну сторону от некоторой границы (принимаемой за $x = 0$).

В. Пусть также концентрация вещества по эту сторону границы (т.е. при $x < 0$) на всей полуоси (до $-\infty$) одна и та же и равна c_0 .

Г. А в момент t_0 начинается диффузия вещества через границу.

Д. Наконец, будем считать, что коэффициент диффузии по обе стороны границы одинаков.

б) Вывод (*) зависимости $c(x, t)$.

А. Левую полуось можно рассматривать как совокупность бесконечно малых точечных источников с координатой x_0

(где $-\infty < x_0 < 0$).

Б. Для одного такого источника, очевидно, справедлива формула (12.42,б), но в дифференциальном виде:

$$dc_{x,t} = \frac{c_0 \cdot dx_0}{2 \cdot \sqrt{\pi D t}} \cdot e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} \quad (12.70),$$

где в качестве длины источника l_0 взят дифференциал dx_0 .

Кроме того, учтено, что для источника с координатой x_0 по-

следняя будет центром распределения.

отчего в показатель степени экспоненты введён x_0 (в соответствии с формулой (5.57)).

В. Следовательно, для нахождения концентрации в точке x (и в момент t) надо просуммировать вклады всех источников.

т.е. провести интегрирование по x_0 (координате источников):

$$c_{x,t} = \int_{-\infty}^0 \frac{c_0 \cdot dx_0}{2 \cdot \sqrt{\pi D t}} \cdot e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4 D t}} \cdot dx_0 \quad (12.71).$$

Г. Делая замену переменных:

$$z = \frac{x - x_0}{2 \cdot \sqrt{D t}} ; \quad Z = \frac{x}{2 \cdot \sqrt{D t}} \quad (12.72, a-b),$$

приходим к следующему:

$$c_{x,t} = -\frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{-\infty}^Z e^{-z^2} \cdot dz = -\frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\int_{-\infty}^0 e^{-z^2} \cdot dz + \int_0^Z e^{-z^2} \cdot dz \right) \quad (12.73, a-b),$$

Д. Первое из слагаемых в скобках - интеграл Пуассона (2.64), только с противоположным знаком (в чём легко убедиться, представив график функции e^{-z^2}):

$$\int_{-\infty}^0 e^{-z^2} \cdot dz = - \int_0^{\infty} e^{-z^2} \cdot dz = -\sqrt{\pi}/2 \quad (12.74, a-b);$$

второе слагаемое выражается через функцию ошибок (5.63, б):

$$\int_0^Z e^{-z^2} \cdot dz = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times \text{erf}(Z) \quad (12.75).$$

Е. В итоге, приходим к окончательной формуле:

$$c_{x,t} = \frac{1}{2} \cdot c_0 \cdot [1 - \text{erf}(Z)] \quad (12.76),$$

где аргумент Z определен соотношением (12.72, 6),

а значения функции ошибок даны в статистических справочниках (и отчасти в табл. 5.II).

12.3.2. Анализ зависимости $c(x, t)$

Что же следует из формулы (12.76) ?

а) А. Для границы раздела имеем:

$$x = 0; \text{ откуда } Z = 0, \quad \text{erf}(Z) = 0 \quad \text{и} \quad \underline{c_{0,t} = c_0/2} \quad (12.77, \text{ а-г}).$$

Т.е. здесь в любой момент времени концентрация равна $c_0/2$.

Б. Движение от границы вправо:

$$x \rightarrow \infty, \quad Z \rightarrow \infty, \quad \text{erf}(Z) \rightarrow 1.0 \quad \text{и} \quad \underline{c_{x,t} \rightarrow 0} \quad (12.78, \text{ а-г}).$$

- По мере удаления от границы концентрация убывает от $c_0/2$ до 0.

В. Движение от границы влево:

$$x \rightarrow -\infty, \quad Z \rightarrow -\infty, \quad \text{erf}(Z) \rightarrow -1.0 \quad \text{и} \quad \underline{c_{x,t} \rightarrow c_0} \quad (12.79, \text{ а-г}).$$

- Концентрация возрастает от $c_0/2$ до c_0 (12.80).

б) А. Теперь зафиксируем какую-либо точку $x > 0$.

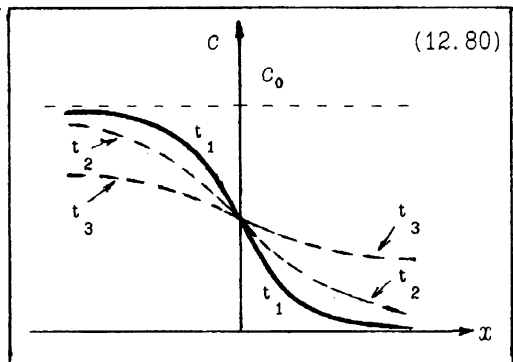
Тогда с течением времени для этой точки получим:

$$\left. \begin{aligned} t \rightarrow \infty, \quad Z \rightarrow 0 \\ \text{erf}(Z) \rightarrow 0 \\ \underline{c_{0,t} \rightarrow c_0/2} \end{aligned} \right\} (12.81, \text{ а-г})$$

- Концентрация в любой точке справа от границы постепенно возрастает до уровня $c_0/2$.

В этом - отличие от диффузии из точки, где количество вещества в источнике ограничено,

отчего концентрация в точке x , после периода роста, начинает уменьшаться.



Б. Аналогично, в любой точке слева от границы ($x < 0$) с течением времени концентрация уменьшается, стремясь к тому же уровню $c_0/2$.

В. Таким образом, имеет место тенденция к выравниванию концентраций по обе стороны границы.

в) Градиент концентрации.

А. Как видно, распределение концентрации (12.76) не является нормальным.

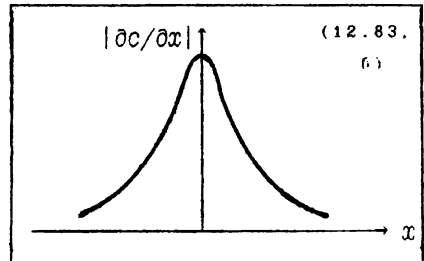
Б. Однако градиент концентрации (в данном случае, - просто производная по x) распределён по нормальному закону.

Чтобы в этом убедиться, надо продифференцировать формулу (12.76):

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{c_0}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial x} [\operatorname{erf}(z)] = -\frac{c_0}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial z} [\operatorname{erf}(z)] \cdot \frac{\partial z}{\partial x} \quad (12.82, \text{ а-б});$$

тогда, учитывая определение $\operatorname{erf}(z)$ (5.63, б), получаем:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{c_0}{2 \cdot \sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4 D t}} \quad (12.83. \text{ а})$$



В. Отрицательный знак, появляющийся перед градиентом при дифференцировании, есть следствие того, что на всём протяжении оси x концентрация убывает (12.80).

Г. Максимум градиента (по абсолютному значению) достигается на границе (12.83, б).

Следовательно, по первому закону Фика (12.9, а), на границе наиболее велик и поток диффузии.

Глава 13. Движение незаряженных частиц в жидкости и самой жидкости под действием внешней силы

А. Теперь от самостоятельного (диффузионного) движения частиц перейдём к такому движению частиц в жидкой среде, которое вызывается какими-либо внешними силами (гидростатическим давлением, силой тяжести, центробежной силой).

Б. Параметры этого движения, как оказывается, тесно связаны с диффузионными свойствами частиц.

Это даёт, помимо прочего, формулу расчёта коэффициента диффузии для сферических частиц.

13.1. Вязкость

13.1.1. Показатели вязкости

а) А. Очевидно, способность частиц двигаться в жидкости (самостоятельно ли при диффузии или под действием внешних сил) зависит от свойств как частиц, так и жидкости.

Б. Конкретно, свойством жидкости, определяющим эту способность, является вязкость.

В. Причём, существует несколько показателей вязкости (производных друг от друга) –

абсолютная,
относительная,
удельная и
характеристическая

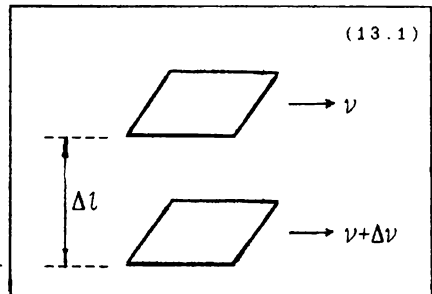
вязкости, – и все они используются в литературе.

б) Закон Ньютона для течения жидкости.

А. Понятие абсолютной вязкости вводится на основе закона Ньютона.

Б. Пусть в жидкости условно выделены 2 плоскости, параллельные друг другу и потоку жидкости (13.1).

В. Для перемещения одной плоскости (т.е. слоя) относительно другой (другого слоя) со ско-



ростью Δv требуется сила.

поскольку необходимо преодолевать внутреннее трение между слоями жидкости.

Очевидно, это трение обусловлено молекулярным взаимодействием между частицами разных слоёв.

Г. Согласно закону Ньютона, величина требуемой силы равна

$$F = \eta \cdot S \cdot \Delta v / \Delta l \quad (13.2, a),$$

т.е. она

прямо пропорциональна площади слоёв S , относительной скорости Δv и обратно пропорциональна расстоянию между слоями Δl .

Д. Закон может быть записан и в дифференциальной форме:

$$F/S = \eta \cdot dv/dl \quad (13.2, б).$$

В) Абсолютная вязкость.

А. Коэффициент пропорциональности в этом законе характеризует силу внутреннего трения при единичных значениях S и dv/dl .

Этот-то коэффициент и называется абсолютной вязкостью, η .

Б. Из соотношений (13.2) следует размерность вязкости. -

$$\text{СИ: } [\eta] = \frac{F [\text{н}] \times l [\text{м}]}{S [\text{м}^2] \times v [\text{м/с}]} = \frac{\text{н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Па} \cdot \text{с}}{\text{м} \cdot \text{с}} = \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}} \quad (13.3, \text{а-г}).$$

В принципе, используются все приведённые единицы.

Но чаще вязкость измеряют в $\text{Па} \cdot \text{с}$ и пуазах:

$$\text{СГС: } [\eta] = \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{с}} = \text{пуаз (П)}; \quad 1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \text{ П} \quad (13.4, \text{а-б}).$$

В. Вот значения абсолютной вязкости воды при трёх температурах (в $\text{Па} \cdot \text{с}$):

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}}^{5^\circ} = 1,52 \cdot 10^{-3}; \quad \eta_{\text{H}_2\text{O}}^{20^\circ} = 1,00 \cdot 10^{-3}; \quad \eta_{\text{H}_2\text{O}}^{35^\circ} = 0,72 \cdot 10^{-3} \quad (13.5, \text{а-в}).$$

Как видно, при нагревании вязкость существенно снижается.

г) Относительная вязкость -

это отношение вязкости жидкости (раствора) к вязкости какого-либо эталона η_0 , например воды:

$$\eta_{отн} = \eta / \eta_0$$

(13.6).

Очевидно, $\eta_{отн}$ - безразмерная величина.

д) Удельная вязкость.

А. Теперь пусть растворение вещества в растворителе увеличивает абсолютную вязкость с η_0 до η .

Б. Относительное приращение вязкости называется тогда удельной вязкостью раствора:

$$\eta_{уд} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$$

(13.7, а),

Это тоже безразмерная величина.

В. Если за эталон вязкости считается чистый растворитель, то подстановка (13.6) даёт:

$$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$$

(13.7, б),

т.е. удельная вязкость просто на единицу меньше относительной.

е) Характеристическая вязкость.

А. Ясно, что $\eta_{уд}$ зависит от концентрации растворённого вещества.

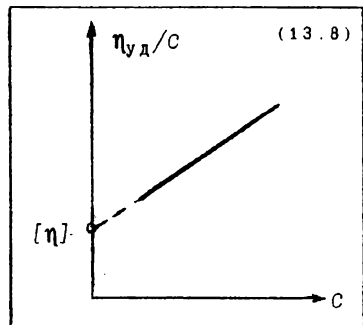
Б. Чтобы устранить это влияние, делят $\eta_{уд}$ на концентрацию, получая т.н. приведённую вязкость.

В. А т.к. величина $\eta_{уд}/c$ обычно не является постоянной (13.8),

то производят экстраполяцию к нулевой концентрации:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{уд} / c$$

(13.9).



Результат и называется характеристической вязкостью, $[\eta]$.

Г. Как видно, для её обозначения используются квадратные

скобки,

что не нужно путать с обозначением размерности.

Д. Очевидно, единицы измерения $[\eta]$ обратны единицам концентрации.

В частности, нередко $[\eta]$ измеряют в $\text{см}^3/\text{г}$.

13.1.2. Некоторые эмпирические соотношения

а) Уравнение Штаудингера.

А. Эмпирическое уравнение Штаудингера позволяет оценивать характеристическую вязкость неэкспериментальным путём:

$$[\eta] \approx A \cdot M^{\alpha} \quad (13.10).$$

Б. Главный его смысл состоит в том, что $[\eta]$ увеличивается с ростом молекулярной массы вещества (M).

Действительно, крупные молекулы связывают больше молекул растворителя, ограничивая их передвижение друг относительно друга

Табл. 13. I

(что и означает увеличение внутреннего трения).

В. Коэффициенты A и α в (13.10) – экспериментальные константы,

неодинаковые для разных веществ (табл. 13. I).

В частности, они зависят от формы частиц полимера в растворе и проницаемости этих частиц для воды.

	α	$A (\text{см}^3/\text{г})$
Полисахариды (амилоза)	0.76	$1.35 \cdot 10^{-2}$
Глобулярные белки; нуклеиновые кислоты	1.2	$3.7 \cdot 10^{-5}$
Фибриллярные белки (коллаген, тропомиозин)	2.0	$1.52 \cdot 10^{-8}$

б) Уравнение Хуггинса.

А. Зная характеристическую вязкость вещества (т.е. величину $\eta_{уд}/с$, экстраполированную к нулевой концентрации), можно оценить все прочие показатели вязкости раствора (вплоть до абсолютной) при произвольной его концентрации.

Для этого надо воспользоваться уравнением Хуггинса.

Б. Последнее отражает тот факт, что в случае макромолеку-

лярных соединений отношение $\eta_{уд}/c$ с ростом концентрации обычно растёт (как показано на чертеже (13.8)).

Это значит, что удельная вязкость пропорциональна не первой степени концентрации,

а какой-то более высокой степени.

В. Так вот, в уравнении Хуггинса постулируется линейная зависимость $\eta_{уд}/c$ от концентрации (выраженной в г/см³):

$$\eta_{уд}/c \approx [\eta] + k \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad (13.11, а).$$

Отсюда следует, что сама удельная вязкость зависит от квадрата концентрации:

$$\eta_{уд} \approx [\eta] \cdot c + k \cdot [\eta]^2 \cdot c^2 \quad (13.11, б).$$

Г. Коэффициент k для разных веществ варьирует от 0,35 до 2,0.

В частности, для полисахаридов он, видимо, близок к 1,0.

Д. Итак, последовательно можно найти следующие величины:

- I. по уравнению Штаудингера (13.10) - $[\eta]$,
- II. затем по формуле (13.11, б) - $\eta_{уд}$,
- III. исходя из формулы (13.7, б), - $\eta_{отн}$
- IV. и, наконец, по ф-ле (13.6), - η , абсолютную вязкость раствора, если известна абсолютная вязкость чистого растворителя.

Е. Если же характеристическая вязкость вещества не известна, то цепочка расчётов должна вестись в обратном направлении.

В этом случае надо

- I. предварительно экспериментально определить абсолютную вязкость раствора при произвольной концентрации,
- II. рассчитать с её помощью $\eta_{отн}$ и $\eta_{уд}$,
- III. а для оценки $[\eta]$ решить квадратное (относительно $[\eta]$) уравнение (13.11, б).

13.2. Движение жидкости через капилляр

13.2.1. Исходная система

а) А. Как опытным путём определить абсолютную вязкость жидкости, т.е. параметр η ?

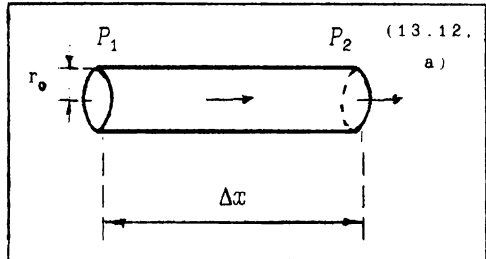
Б. Один из используемых для этого методов основан на законе Пуазейля, который устанавливает, от чего зависит объемная скорость протекания жидкости через капилляр.

В. Нам этот закон интересен ещё и потому, что на его основе далее будет строиться одна из моделей фильтрации жидкости через биомембраны (п. 13.4.1).

Г. Вывести же закон Пуазейля можно, исходя из закона Ньютона для течения жидкости (13.2).

б) А. Так, пусть имеется достаточно узкий капилляр длиной Δx , радиусом r_0 .

и по капилляру в стационарном режиме течёт жидкость под действием разности давлений ΔP (13.12, б).

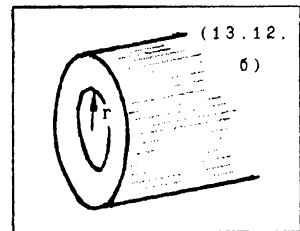


(Стационарность, как и в случае диффузии, означает, что количество жидкости, проходящее через поперечное сечение капилляра за единицу времени, не меняется).

Б. В таких капиллярах линейная скорость течения жидкости непосредственно у стенки равна нулю (из-за прилипания наружного слоя жидкости к стенке)

и постепенно увеличивается при переходе к центру.

в) А. Выделим в столбе жидкости внутри капилляра цилиндр произвольного радиуса r (где $0 < r < r_0$) (13.12, б).



Б. Его движению препятствует сила сопротивления со стороны наружного (по отношению к цилиндру) слоя жидкости.

По закону Ньютона (13.2, б), эта сила равна

$$F_{\text{сопр}} = \eta \cdot S_{\text{цил}} \cdot dv/dr = \eta \cdot 2\pi r \cdot \Delta x \cdot dv/dr \quad (13.13, \text{а-б}),$$

где $S_{\text{цил}}$ – боковая поверхность выделенного цилиндра,

а dv/dr – радиальный градиент скорости.

В. С другой стороны, на цилиндр действует сила давления:

$$F_{\text{давл}} = S_{\text{осн}} \cdot \Delta P = \pi \cdot r^2 \cdot \Delta P \quad (13.14, \text{а-б}),$$

где $S_{\text{осн}}$ - площадь основания цилиндра.

Г. Т.к. движение стационарное, эти силы равны и противоположны по направлению:

$$F_{\text{сопр}} = - F_{\text{давл}} \quad (13.15),$$

13.2.2. Линейная скорость движения жидкости

а) Подставляя выражения $F_{\text{сопр}}$ и $F_{\text{давл}}$ в уравнение баланса сил, получаем зависимость радиального градиента скорости от r (расстояния от центра капилляра):

$$dv/dr = \frac{\Delta P}{2 \cdot \eta \cdot \Delta x} \cdot r \quad (13.16),$$

Как видно, в центре (где $r=0$) этот градиент равен нулю, а на периферии (где $r = r_0$) он максимален.

б) А. Интегрируя же (13.16), находим, как зависит от r сама линейная скорость движения жидкости:

$$v = - \frac{\Delta P}{4 \cdot \eta \cdot \Delta x} \cdot r^2 + C \quad (13.17, \text{а}),$$

Б. Учтём, что у стенки скорость равна нулю; это позволяет определить константу интегрирования:

$$\text{т.к. при } r = r_0 \quad v = 0, \quad \text{то } C = \frac{\Delta P}{4 \cdot \eta \cdot \Delta x} \cdot r_0^2 \quad (13.17, \text{б}).$$

В. Подставляя её, приходим к окончательной формуле для линейной скорости:

$$\boxed{v = \frac{\Delta P \cdot r_0^2}{4 \cdot \eta \cdot \Delta x} \times \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right)}, \quad \text{или} \quad \boxed{v = v_{\text{ц}} \cdot (1 - r^2/r_0^2)} \quad (13.18, \text{а-б}),$$

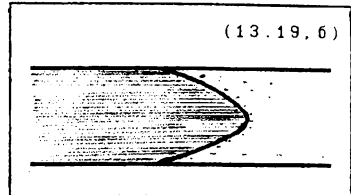
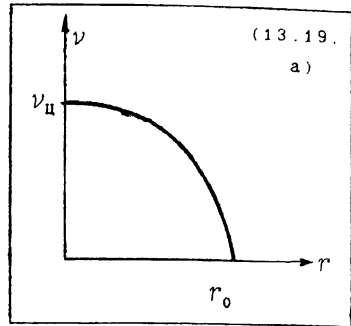
где $v_{\text{ц}}$ - скорость в центре капилляра:

$$v_{\text{ц}} = \Delta P \cdot r_0^2 / 4 \eta \cdot \Delta x \quad (13.18, \text{в}),$$

в) А. Полученная формула показывает, что скорость движения слоёв жидкости убывает с ростом радиуса этих слоёв нелинейно (13.19, а).

Б. Поэтому, в частности, если в начале капилляра подкрасить неподвижную жидкость и затем дать ей течь по капилляру,

то её фронт примет вид всё более удлиняющейся параболы (13.19, б).



13.2.3. Объёмная скорость движения

(закон Пуазейля)

а) Теперь обратимся к объёмной скорости движения через капилляр, ν_w .

Определим: ν_w — это объём жидкости, проходящий за единицу времени через всё сечение капилляра.

б) А. Представим в жидкости узкий концентрический слой толщиной dr и радиусом r . На поперечном сечении он выглядит как узкое кольцо.

Б. Количество проходящей через него жидкости (за 1 с) таково:

$$d\nu_w = v \cdot dS_k = v \cdot d(\pi r^2) = 2\pi \cdot r \cdot v \cdot dr = \quad (13.22, а-в)$$

$$= 2\pi \cdot v_{\text{ц}} \cdot (1 - r^2/r_0^2) \cdot r \cdot dr \quad (13.22, г),$$

(S_k — площадь рассматриваемого кольца)

в) А. Интегрируя по всему диапазону радиуса — от 0 (центра) до r_0 (стенки), получаем

общее количество жидкости, проходящее через сечение (за 1 с):

$$\nu_w = 2\pi \cdot v_{\text{ц}} \cdot \int_0^{r_0} (1 - r^2/r_0^2) \cdot r \cdot dr = 2\pi \cdot v_{\text{ц}} \cdot \left(r_0^2/2 - r_0^2/4 \right) = \frac{\pi \cdot v_{\text{ц}} \cdot r_0^2}{2} \quad (13.23, а-в),$$

Б. Наконец, подставляем $v_{\text{ц}}$ (13.18, в) — и приходим к оконча-

тельному выражению, которое и составляет существо закона Пуазей-ля:

$$\nu_w = - \frac{\Delta P}{\Delta x} \times \frac{\pi \cdot r_0^4}{8 \cdot \eta} \quad (13.24).$$

г) Как видим, объемная скорость тока жидкости через капилляр пропорциональна градиенту давления ($\Delta P/\Delta x$), четвертой степени радиуса капилляра и обратно пропорциональна абсолютной вязкости жидкости.

д) Визкозиметрия.

А. На выведенном законе основан метод определения вязкости, в котором используют капиллярный вискозиметр Оствальда.

Б. При этом измеряют время истечения известного объема исследуемой жидкости через вертикально расположенный капилляр; отсюда находят объемную скорость тока:

$$\nu_w = W/t \quad (13.25).$$

В. А градиент давления, создаваемого собственным весом жидкости F_T , легко рассчитать, зная плотность жидкости ρ :

$$F_T = m \cdot g = \rho \cdot S \cdot \Delta x \cdot g \quad (13.26, а),$$

$$\text{откуда} \quad \Delta P = F_T/S = \rho \cdot \Delta x \cdot g \quad \text{и} \quad \underline{\Delta P/\Delta x = \rho \cdot g} \quad (13.26, б-в).$$

Г. Подставляя эти величины и радиус капилляра в (13.24), находят вязкость.

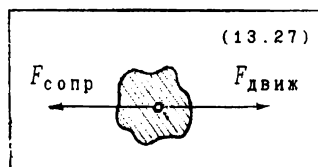
13.3. Движение частиц в жидкости

Теперь обратимся к движению частиц в жидкой среде, вызываемому действием внешней силы.

13.3.1. Частицы произвольной формы

а) А. Пусть на частицы действует внешняя сила $F_{\text{движ}}$.

Б. Движение их в жидкой среде, обладающей вязкостью, т.е. внутренним трением, вызывает силы сопротивления, пропорциональную средней скорости:



$$F_{\text{сопр}} = k_{\text{тр}} \cdot v_{\text{ср}} \quad (13.28).$$

В. Коэффициент пропорциональности в этой зависимости называется коэффициентом трения, $k_{\text{тр}}$.

Его размерность следует из той же формулы:

$$[k_{\text{тр}}] = \frac{F \text{ [кг} \cdot \text{м/с}^2\text{]}}{v \text{ [м/с]}} = \underline{\text{кг/с}} \quad (13.29).$$

б) А. Данный коэффициент характеризует способность вещества двигаться в жидкости (чем выше такая способность, тем меньше $k_{\text{тр}}$) и, очевидно, зависит от свойств как вещества, так и жидкости.

Б. То же мы говорили о коэффициенте диффузии (только между ним и способностью к движению - не обратная, а прямая зависимость).

В. Поэтому не удивительно, что $k_{\text{тр}}$ и D связаны простым соотношением:

$$\boxed{k_{\text{тр}} = k_{\text{Б}} \cdot T/D} \quad (13.30).$$

Нетрудно проверить и совпадение размерностей при двух способах расчёта $k_{\text{тр}}$:

$$[k_{\text{тр}}] = \frac{k_{\text{Б}} \text{ [Дж/град]} \cdot T \text{ [град]}}{D \text{ [м}^2\text{/с]}} = \text{Дж} \cdot \text{с/м}^2 = \text{кг/с} \quad (13.31).$$

Г. Нередко аналогичное выражение записывают для молярного коэффициента трения; оно получается путём умножения обеих частей равенства (13.30) на N_A :

$$\boxed{K_{\text{тр}} = RT/D} \quad (13.32).$$

13.3.2. Вывод формулы (13.30)

Соотношение (13.30) используется очень часто.

Поэтому приведём его вывод.

а) А. Вынужденное движение частиц в вязкой среде обычно довольно быстро достигает постоянной скорости -

когда сила сопротивления (растущая из-за увеличения скорости движения) сравнивается с движущей силой:

$$F_{\text{сопр}} = F_{\text{движ}} \quad (13.33).$$

Б. Однако постоянной становится только средняя скорость направленного движения.

Действительно, направленное движение частиц сочетается с беспорядочным тепловым (диффузионным) движением и многочисленными столкновениями с окружающими молекулами,

что делает траекторию движения очень причудливой.

б) А. Пусть τ – *средний промежуток времени от одного столкновения частицы до другого.*

Б. Во время столкновения скорость направленного движения частицы падает до нуля,

а за время τ частица под действием внешней силы направленно (т.е. не считая теплового движения) перемещается на расстояние s_τ :

$$s_\tau = a \cdot \tau^2 / 2 = F_{\text{движ}} \cdot \tau^2 / 2m = k_{\text{тр}} \cdot v_{\text{ср}} \cdot \tau^2 / 2m \quad (13.34, \text{а-в}).$$

В. Но $s_\tau / \tau = v_{\text{ср}}$; учитывая это, получаем выражение для коэффициента диффузии:

$$k_{\text{тр}} = 2m / \tau \quad (13.35).$$

Г. Хотя мы ещё не пришли к искомой формуле (13.30), данное промежуточное соотношение тоже заслуживает внимания. –

Оно вскрывает очень простую молекулярную природу коэффициента трения.

Как видно, этот коэффициент может быть рассчитан только через параметр τ и массу частиц.

в) А. Теперь умножим числитель и знаменатель в (13.35) на квадрат средней скорости теплового движения молекул:

$$k_{\text{тр}} = \frac{2m \cdot (v_{\text{тепл}})^2}{\tau \cdot (v_{\text{тепл}})^2} \quad (13.36).$$

Б. В числителе, учитывая также (7.12, в), получаем:

$$m \cdot (v_{\text{тепл}})^2 = 2 \epsilon_k = 3 \cdot k_B \cdot T \quad (13.37, \text{а-б}),$$

где ϵ_k – кинетическая энергия теплового движения молекулы.

В. А в знаменателе подставим соотношение:

$$(\nu_{\text{тепл}})^2 = (l_{\text{тепл}})^2 / \tau^2 \quad (13.38),$$

где $l_{\text{тепл}}$ - средняя длина свободного теплового перемещения частицы между столкновениями (не путать с s_{τ} - длиной направленного перемещения за то же время).

Г. В итоге, формула (13.36) приобретает вид:

$$k_{\text{тр}} = \frac{6 \cdot k_{\text{Б}} \cdot T}{(l_{\text{тепл}})^2} \cdot \tau \quad (13.39).$$

Д. I. Но раньше (п. 12.2.6) мы нашли, что в трёхмерном пространстве время достижения максимальной концентрации частиц на расстоянии r от источника диффузии определяется формулой:

$$t_{\text{max}} = r^2 / 6 \cdot D \quad (12.67).$$

II. Если речь идёт об отдельных частицах, справедливо аналогичное соотношение. -

Время τ , за которое частица перемещается на расстояние $l_{\text{тепл}}$ от первоначального положения (т.е. туда, где окажется её "максимальная концентрация"), связано с величиной $l_{\text{тепл}}$ формулой:

$$\tau = (l_{\text{тепл}})^2 / 6 \cdot D \quad (13.40).$$

III. Действительно, τ и $l_{\text{тепл}}$ не являются независимыми от коэффициента диффузии. -

Чем хуже способность вещества к движению в среде, тем меньше будут $l_{\text{тепл}}$ и τ .

Е. Подстановка (13.40) в (13.39) и приводит к формуле

$$k_{\text{тр}} = k_{\text{Б}} \cdot T / D \quad (13.30).$$

13.3.3. Частицы сферической формы

а) Формула Стокса.

А. До сих пор мы не задавались вопросом, какую форму имеют частицы.

В простейшем (и чаще всего рассматриваемом) случае они являются сферическими.

Б. Для ситуации, когда такие частицы много больше молекул растворителя (так что последний можно считать непрерывной средой),

Стокс установил простую зависимость $\kappa_{\text{тр}}$ от вязкости растворителя и размера частиц:

$$\kappa_{\text{тр}}^{\text{сф}} = 6\pi \cdot \eta \cdot r \quad (13.41).$$

В. Как видно, $\kappa_{\text{тр}}^{\text{сф}}$ прямо пропорционален обоим этим параметрам.

(Доказательство данной формулы - как и в случае закона Пуазейля - должно исходить из закона Ньютона (13.2). Мы его приводить не будем.)

б) Формула Стокса-Эйнштейна.

А. Приравняем формулы (13.41) и (13.30) и выразим из получающегося уравнения коэффициент диффузии:

$$D^{\text{сф}} = \frac{\kappa_{\text{Б}} \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (13.42).$$

Тем самым получается не менее известная формула Стокса-Эйнштейна; как и просто формула Стокса, она относится только к сферическим частицам.

Б. Важна и интересна она тем, что даёт в явном виде зависимость коэффициента диффузии от свойств жидкости (вязкости η) и частиц (радиуса r).

т.е. ту зависимость, о которой мы говорили в начале этой главы.

В. Причём, формула (13.42) справедлива независимо от того, действует ли на частицы внешняя сила или они находятся в состоянии только теплового движения.

в) Влияние формы частицы на D и $\kappa_{\text{тр}}$

А. Сферическая форма частиц обеспечивает им наибольшую диффузионную подвижность (при прочих равных условиях).

Б. Поэтому коэффициент диффузии для произвольных частиц -

не больше, чем у сферических частиц того же объёма:

а коэффициент трения (как следует из (13.30)) для произвольных частиц - **не меньше**, чем для сферических частиц с тем же объёмом:

$$D/D^{с\Phi} < 1 ; \quad \kappa_{тр}^{с\Phi} / \kappa_{тр} > 1 \quad (13.43, а-б).$$

В. Указанное отношение коэффициентов трения называется коэффициентом диссимметрии частиц неправильной формы:

$$\kappa_{тр}^{с\Phi} / \kappa_{тр} = f \quad (13.44).$$

13.4. (•) Ток жидкости через фильтры

А. В биологических системах жидкость нередко фильтруется через те или иные преграды - мембраны, межклеточное вещество и т.д.

Б. Рассмотрим, в связи с этим, две простейшие модели фильтров, выясняя каждый раз, от чего зависит объёмная скорость прохождения жидкости через фильтр.

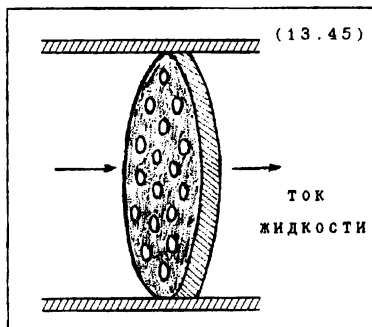
13.4.1. Модель I:

система цилиндрических каналов

а) А. Будем считать, что фильтр - плоский диск толщиной Δx и площадью S_{Φ} , в котором находится N цилиндрических отверстий радиусом $r_{отв}$ (13.45).

Б. Число отверстий может быть выражено через их поверхностную плотность $\delta_{отв}$:

$$N_{отв} = \delta_{отв} \cdot S_{\Phi} \quad (13.46),$$



где $\delta_{отв}$ - количество отверстий в единице площади фильтра.

б) А. Объёмная скорость тока через 1 отверстие выражается формулой Пуазейля (13.24):

$$\nu_{w,1} = \frac{\Delta P}{\Delta x} \times \frac{\pi \cdot r_{отв}^4}{8 \eta} \quad (13.47),$$

а для фильтра в целом - формулами:

$$\nu_w = \nu_{w,1} \cdot N_{отв} = \frac{\Delta P}{\Delta x} \times \frac{r_{отв}^2 \cdot S_{отв} \cdot \delta_{отв} \cdot S_\Phi}{8 \eta} \quad (13.48, \text{ а-б}),$$

где учтено (13.46) и то, что $\pi \cdot r_{отв}^2 = S_{отв}$.

Б. Но

$$S_{отв} \cdot \delta_{отв} = \zeta_{отв}^s \quad (13.49)$$

- доля отверстий в площади фильтра. Окончательно получаем:

$$\nu_w = \frac{\Delta P}{\Delta x} \times \frac{r_{отв}^2 \cdot S_\Phi}{\eta} \times \frac{1}{8} \zeta_{отв}^s \quad (13.50)$$

в) Как видно, скорость тока определяется всеми параметрами фильтра -

толщиной (Δx), общей площадью (S_Φ), радиусом отверстий ($r_{отв}$) и долей их в площади фильтра ($\zeta_{отв}^s$).

г) А. Если доля $\zeta_{отв}^s$ стремится к нулю, то стремится к нулю и скорость тока жидкости через фильтр, что вполне естественно.

Б. I. Но если доля отверстий стремится к 1,0 (перегородки между каналами фильтра - пренебрежимо тонки),

то скорость тока всё равно существенно меньше, чем в отсутствие фильтра:

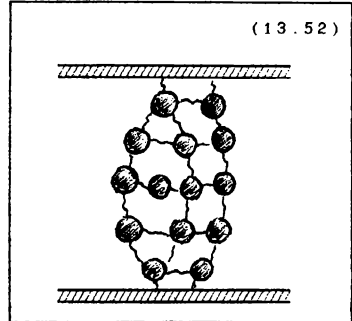
$$\text{при } \zeta_{отв}^s \rightarrow 1,0 \quad \nu_w \rightarrow \frac{\Delta P}{\Delta x} \times \frac{\pi \cdot r_{отв}^2 \cdot r_\Phi^2}{8 \eta} < \frac{\Delta P}{\Delta x} \times \frac{\pi \cdot r_\Phi^4}{8 \eta} \quad (13.51, \text{ а-б})$$

II. Главная причина состоит в том, что наличие перегородок по-прежнему создаёт сопротивление движению жидкости (из-за трения жидкости об их стенки).

13.4.2. Модель II:
система сферических препятствий

а) А. Теперь пусть фильтр (13.52) (с теми же общими параметрами Δx и S_Φ) – система N сфер радиуса $r_{пр}$, соединенных друг с другом и со стенками сосуда некими связями с пренебрежимо малым объемом.

Б. Число препятствий может быть выражено через $\rho_{пр}$ – количество препятствий в единице объема фильтра, или объемную плотность расположения препятствий:



$$N_{пр} = \rho_{пр} \cdot S_\Phi \cdot \Delta x \quad (13.53).$$

б) А. Движущая сила – это сила давления:

$$F_{движ} = \Delta P \cdot S_\Phi \quad (13.54).$$

Б. Сила же сопротивления со стороны одного препятствия определяется формулой Стокса:

$$F_{сопр1} = 6\pi \cdot \eta \cdot r_{пр} \cdot v \quad (13.55).$$

Действительно, эта сила не зависит от того, что относительно чего движется:

шарик в жидкости или жидкость относительно неподвижного шарика.

в) А. Выражаем общую силу сопротивления (с учётом (13.53)) и приравниваем её силе давления:

$$F_{сопр} = F_{сопр1} \cdot N_{пр} = 6\pi \cdot \eta \cdot r_{пр} \cdot v \cdot \rho_{пр} \cdot S_\Phi \cdot \Delta x = \Delta P \cdot S_\Phi \quad (13.56).$$

Б. Отсюда объемная скорость тока жидкости равна

$$v_w = v \cdot S_\Phi = \frac{\Delta P}{\Delta x} \times \frac{S_\Phi}{6\pi \cdot \eta \cdot r_{пр} \cdot \rho_{пр}} \quad (13.57).$$

г) А. От параметра $\rho_{пр}$ удобно перейти к $\zeta_{пр}^w$ – доле препятствий в объёме фильтра:

$$r_{\text{пр}} \cdot \rho_{\text{пр}} = \frac{W_{\text{пр}} \cdot \rho_{\text{пр}}}{\frac{4}{3} \pi \cdot r_{\text{пр}}^2} = \frac{\zeta_{\text{пр}}^w}{\frac{4}{3} \pi \cdot r_{\text{пр}}^2} \quad (13.58).$$

Б. Окончательно имеем:

$$\nu_w^0 = \frac{\Delta P}{\Delta x} \times \frac{r_{\text{пр}}^2 \cdot S_{\Phi}}{\eta} \times \frac{2}{9 \cdot \zeta_{\text{пр}}^w} \quad (13.59).$$

д) Сравнение двух моделей.

А. Полученная формула очень напоминает формулу (13.50) для предыдущей модели.

Однако имеются весьма важные различия.

Б. Действительно, пусть равны 0,5

в модели I - доля отверстий в площади фильтра ($\zeta_{\text{отв}}^s$),

а в модели II - доля препятствий в объеме фильтра ($\zeta_{\text{пр}}^w$).

Тогда, соответственно, получаем:

$$\nu_w^0(I) = \frac{\Delta P}{\Delta x} \times \frac{r_{\text{отв}}^2 \cdot S_{\Phi}}{16 \cdot \eta} ; \quad \nu_w^0(II) = \frac{\Delta P}{\Delta x} \times \frac{r_{\text{пр}}^2 \cdot S_{\Phi}}{\eta} \times \frac{4}{9} \quad (13.60, \text{ а-б}).$$

В. Как видно, если $r_{\text{отв}} = r_{\text{пр}}$, то во втором случае объемная скорость тока жидкости существенно больше (а именно, в

$$4/9 : 1/16 \approx 7,1 \text{ раза}).$$

Таким образом, при прочих равных условиях фильтр с цилиндрическими отверстиями оказывает большее сопротивление току жидкости, чем фильтр со сферическими препятствиями.

13.5. Седиментация частиц

Важный вид движения частиц в жидкости - это их осаждение под действием силы тяжести или центробежной силы.

13.5.1. Самостоятельное осаждение частиц в вязкой жидкости

а) Баланс сил.

А. При самостоятельном оседании частиц скорость оседания становится постоянной тогда,

когда сила тяжести P уравнивается суммой выталкивающей (архимедовой) силы $F_{\text{выт}}$ и растущей силы сопротивления $F_{\text{сопр}}$ (13.61, а):

$$P = F_{\text{выт}} + F_{\text{сопр}} \quad (13.61, б).$$

Б. Пусть частицы имеют сферическую форму.

І. Тогда силу тяжести можно выразить через радиус и плотность частицы:

$$P = m_{\text{ч}} \cdot g = \rho_{\text{ч}} \cdot W_{\text{ч}} \cdot g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{\text{ч}}^3 \cdot \rho_{\text{ч}} \cdot g \quad (13.62, а-в);$$

ІІ. выталкивающую силу - через радиус частицы и плотность жидкости:

$$F_{\text{выт}} = m_{\text{ж}} \cdot g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{\text{ч}}^3 \cdot \rho_{\text{ж}} \cdot g \quad (13.63, а-б);$$

ІІІ. для силы же сопротивления справедлива формула Стокса (13.55):

$$F_{\text{сопр}} = 6\pi \cdot \eta \cdot r_{\text{ч}} \cdot v \quad (13.64).$$

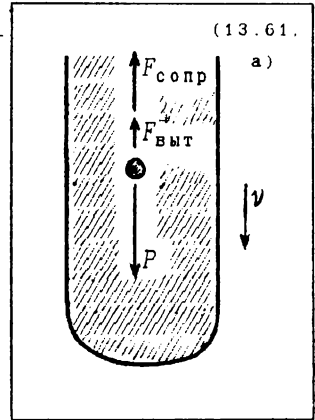
б) Формула скорости.

А. Подставляя все эти выражения в (13.61, б), получаем формулу для скорости оседания:

$$v = \frac{2}{9 \cdot \eta} \cdot r_{\text{ч}}^2 \cdot (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ж}}) \cdot g \quad (13.65).$$

Б. Как видно, эта скорость зависит от квадрата радиуса частицы и от разницы плотностей частицы и жидкости.

В. Если плотность частиц - не больше плотности жидкости, - оседание не происходит.



в) Частицы произвольной формы.

А. В случае частиц произвольной формы следует

I. выражение для силы тяжести - оставить в виде:

$$P = m_q \cdot g \quad (13.62, a),$$

II. архимедову силу - выразить через массу частицы и отношение плотностей:

$$F_{\text{выт}} = m_{\text{ж}} \cdot g = W_q \cdot \rho_{\text{ж}} \cdot g = m_q \cdot g \cdot \rho_{\text{ж}} / \rho_q \quad (13.66, a-b),$$

III. а для силы сопротивления использовать формулу (13.30):

$$F_{\text{сопр}} = k_{\text{тр}} \cdot v = k_E \cdot T \cdot v / D \quad (13.67).$$

Б. Тогда из баланса сил (13.61, б) получаем формулу скорости:

$$v = \frac{m_q \cdot D}{k_E \cdot T} \cdot \left(1 - \rho_{\text{ж}} / \rho_q \right) \cdot g \quad (13.68),$$

где D - коэффициент диффузии данных частиц в данной жидкости.

13.5.2. Центрифугирование частиц произвольной формы

а) Баланс сил.

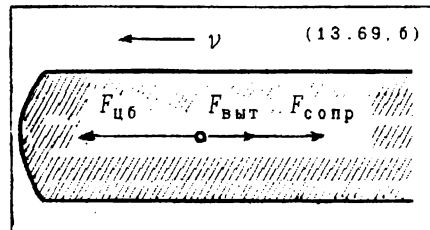
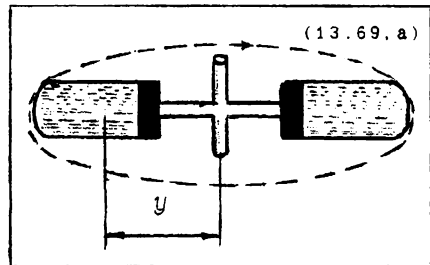
А. При центрифугировании частиц в жидкой среде частицы движутся центробежно - в направлении от центра вращения.

Б. Движущая центробежная сила выражается через массу частицы и центробежное ускорение, $a_{цб}$:

$$F_{цб} = a_{цб} \cdot m_q \quad (13.70).$$

В свою очередь, $a_{цб}$ зависит от угловой скорости вращения ω (измеряемой в радиан/с)

и расстояния y от частицы до центра вращения (13.69, а):



$$a_{цб} = \omega^2 \cdot y, \text{ где } \omega = 2\pi \cdot \nu \quad (13.71, \text{ а-б}).$$

Здесь ν - скорость (частота) вращения (обороты/с).

В. Выталкивающая сила в данном случае направлена не вертикально, а к центру.

и равна тому весу вытесненного объема жидкости, который достигается при данной скорости центрифугирования.

Иными словами, $F_{выт}$ выражается не через g , а через $a_{цб}$:

$$F_{выт} = a_{цб} \cdot m_{ж} = m_{ч} \cdot a_{цб} \cdot \rho_{ж} / \rho_{ч} \quad (13.72, \text{ а-б}).$$

Г. Для силы сопротивления остаётся справедливой прежняя формула:

$$F_{сопр} = k_{тр} \cdot \nu = k_{б} \cdot T \cdot \nu / D \quad (13.67).$$

б) Скорость движения.

А. Подстановка всех этих выражений в уравнение баланса сил:

$$F_{цб} = F_{выт} + F_{сопр} \quad (13.73)$$

- позволяет выразить скорость седиментации частицы:

$$\nu = \frac{m_{ч} \cdot D}{k_{б} \cdot T} \cdot \left(1 - \rho_{ж} / \rho_{ч} \right) \cdot a_{цб} \quad (13.74).$$

Эта формула отличается от той (13.68), что относится к самостоятельному оседанию частиц, только заменой ускорения g на $a_{цб}$.

Б. По мере движения частицы ко дну пробирки расстояние y от центра вращения, а с ним и ускорение $a_{цб}$, увеличивается.

Поэтому равновесие сил (13.73) достигается при всё возрастающей скорости движения частицы.

Иными словами, частица здесь движется не с постоянной скоростью, а **ускоренно**.

В. Введём обозначение

$$A \equiv \frac{m_{ч} \cdot D}{k_{б} \cdot T} \cdot \left(1 - \rho_{ж} / \rho_{ч} \right) \cdot \omega^2 \quad (13.75)$$

Тогда, учитывая, что $v = dy/dt$, формулу (13.74) можно записать как дифференциальное уравнение:

$$dy/dt = A \cdot y, \quad \text{откуда} \quad y = y_0 \cdot e^{A \cdot t} \quad (13.76, \text{а-б}).$$

Таким образом, расстояние y увеличивается со временем по экспоненциальному закону.

13.5.3. Константа седиментации

а) А. Поскольку скорость осаждения частицы зависит от центростремительного ускорения, а оно, в свою очередь, — от меняющегося положения частицы,

вводят понятие константы седиментации, s .

Б. Последняя — это скорость осаждения частиц **в расчёте на единичное ускорение** (причем, неважно чем обусловленное — собственной силой тяжести или центрифугированием):

$$s = v/a_{цб} \quad (13.77).$$

В. Таким образом, s характеризует способность частиц к осаждению независимо от их положения в центрифужной пробирке.

б) Формула Сведберга. **А.** Учтём, что

$$m_{ц}/k_{с} = M/R \quad (13.78).$$

Тогда из (13.74) можно получить следующее выражение для расчёта константы седиментации (т.н. Φ -лу Сведберга):

$$s = \frac{M \cdot D}{R \cdot T} \cdot \left(1 - \rho_{ж}/\rho_{ц} \right) \quad (13.79).$$

Б. Как видно, s (а с ней и способность вещества к осаждению) тем больше,

чем больше масса, коэффициент диффузии и плотность вещества.

Коэффициент диффузии важен потому, что с его ростом снижается сила сопротивления движению частиц, что облегчает оседание.

в) А. Подставим в (13.79) размерности величин:

$$[s] = \frac{M [\text{кг/моль}] \times D [\text{м}^2/\text{с}]}{RT [\text{кг} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} \cdot \text{с}^2]} = \text{с} \quad (13.80, \text{а}).$$

Отсюда следует, что коэффициент седиментации измеряется в **секундах**.

Б. Чаще употребляют т.н. единицу Сведберга:

$$10^{-13} \text{ с} \equiv 1 \text{ S} \quad (13.80, \text{б}).$$

Глава 14. Электрохимические явления

А. Ранее мы уже рассматривали две проблемы, где приходилось учитывать заряд частиц:

I. образование ионных связей между заряженными частицами (п. 7.2.4),

II. кислотно-основное равновесие (глава 8).

Б. Кроме этого, в биохимии к электрическим явлениям нас обращают ещё, как минимум, три проблемы:

III. наличие электрического потенциала у большинства биомембран,

IV. электрофорез,

V. окислительно-восстановительные реакции.

В. Кратко рассмотрим физические основы этих проблем, предварительно вспомнив основные характеристики электрического поля.

Заметим: о единицах измерения основных электрических величин мы говорили в п. 6.1.5.

14.1. Характеристики электрического поля

14.1.1. Электрический потенциал

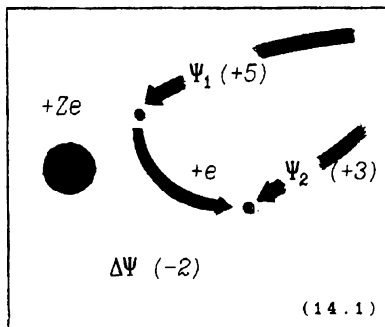
а) Электрический потенциал Ψ - это работа (изменение энергии) при перемещении единичного положительного заряда $(+e)$ из бесконечности в данную точку поля (14.1).

б) А. Если поле создаётся тоже положительным зарядом $(+Ze)$,

то такое перемещение, очевидно, требует энергии,

т.е. работа производится над си-
стемой.

Тогда знак энергии (потенциала), в соответствии с общим правилом расстановки знаков (п. 9.2.1), - положительный.



Б. В противном случае (когда поле создано отрицательным зарядом)

работу при перемещении положительного заряда из бесконечности совершает само поле (сама система),

и, следовательно, потенциал во всех точках - отрицательная величина.

В. Таким образом, знак электрического потенциала в любой точке поля совпадает со знаком заряда, создающего это поле.

в) Причём, самостоятельное перемещение положительного заряда происходит в сторону снижения потенциала;

отрицательный же заряд движется в сторону увеличения потенциала.

г) А. Нетрудно получить формулу для расчёта электрического потенциала на произвольном расстоянии r от точечного заряда $q = z \cdot e$.

Для этого лишь следует поделить выражение (7.40, в) на величину второго заряда ($q_2 = z_2 \cdot e$):

$$\Psi = \frac{k \cdot z \cdot e}{\varepsilon \cdot r} \quad (14.2).$$

Б. Действительно, формула (7.40, в) определяет работу по перемещению второго заряда из бесконечности на расстояние r от первого заряда. Так что деление на q_2 даёт энергию единичного заряда в указанной точке поля первого заряда.

В. Формула (14.2) применима с некоторой оговоркой и тогда, когда речь идёт о заряженной сфере:

$$\Psi = \frac{k \cdot z \cdot e}{\varepsilon \cdot r_0} \quad \text{при } r < r_0; \quad \Psi = \frac{k \cdot z \cdot e}{\varepsilon \cdot r} \quad \text{при } r \geq r_0 \quad (14.3, \text{ а-б}).$$

В этом случае все точки внутри сферы и на её поверхности имеют один и тот же потенциал, определяемый радиусом сферы r_0 .

А за пределами сферы потенциал начинает уменьшаться (по абсолютной величине) обратно пропорционально расстоянию r от центра сферы. Т.е. вне сферы ею создаётся такое же поле, как точечным зарядом, сконцентрированным в её центре.

14.1.2. Разность потенциалов

а) А. Разность потенциалов между двумя точками поля, $\Delta\Psi$ - это изменение энергии при перемещении между ними единичного положительного заряда.

б) Знак $\Delta\Psi$ зависит от того, какую из двух точек мы примем за исходную, а какую - за конечную:

$$\Delta\Psi_{1,2} = \Psi_2 - \Psi_1 ; \quad \Delta\Psi_{2,1} = \Psi_1 - \Psi_2 \quad (14.4, а-б).$$

так что

$$\Delta\Psi_{1,2} = - \Delta\Psi_{2,1} \quad (14.4, в).$$

в) А. I. Так, на схеме (14.1) показано перемещение положительного заряда из точки с потенциалом $\Psi_1 = +5$ в точку с $\Psi_2 = +3$.

II. Согласно (14.4, а),

$$\Delta\Psi_{1,2} = +3 - (+5) = -2 \quad (14.5, а).$$

Отрицательный знак результата соответствует тому обстоятельству, что при подобном перемещении положительного заряда работу совершает само поле (сама система).

И действительно, в итоге, заряд $+e$ удаляется на большее расстояние от заряда $+Ze$.

Б. Если же рассматривать обратное перемещение, получим:

$$\Delta\Psi_{2,1} = +5 - (+3) = +2 \quad (14.5, б).$$

г) Знак трансмембранного потенциала.

А. В случае биологических мембран за точку отсчёта всегда берут наружную сторону мембраны:

$$1 - ex; \quad 2 - in.$$

Б. Поэтому трансмембранную разность потенциалов надо рассчитывать так:

$$\Delta\Psi_M = \Psi_{in} - \Psi_{ex} \quad (14.6).$$

В. Такое условие придаёт информативную ценность знаку $\Delta\Psi_M$.

I. Действительно, тогда знак $\Delta\Psi_M$ следует из формальной разности знаков зарядов на сторонах "in" и "ex":

$$\Delta\Psi_M = \begin{cases} \begin{matrix} in & ex \\ (-) & - & (+) & = & (-) \\ (+) & - & (-) & = & (+) \end{matrix} \end{cases}$$

(14.7).

II. И, следовательно, отрицательный знак $\Delta\Psi_m$ свидетельствует о том, что на внешней стороне мембраны - избыточный положительный заряд;

условие же $\Delta\Psi_m > 0$ означает инверсию заряда (на внешней стороне теперь - избыточный отрицательный заряд).

14.1.3. Напряжённость электрического поля

а) Как отмечалось в п. 6.1.5, напряжённость электрического поля E в какой-либо его точке - это сила, действующая в данной точке на единичный положительный заряд.

б) А. Данная сила есть градиент потенциала в рассматриваемой точке, взятый с обратным знаком:

$$E = - \text{grad } \Psi = \{-\partial\Psi/\partial x, -\partial\Psi/\partial y, -\partial\Psi/\partial z\} \quad (14.8, \text{а-б}).$$

Б. Т.е., в соответствии с математическим определением градиента (п. 2.1.6),

напряжённость - вектор, указывающий на направление максимального убывания потенциала

(а следовательно, и на направление самопроизвольного перемещения положительного заряда из этой точки поля).

В. Координаты же этого вектора равны (и противоположны по знаку) частным производным потенциала по соответствующим координатным осям (14.8, б).

в) А. Размерность каждой производной, очевидно, есть размерность потенциала, делённая на размерность длины.

Б. То же относится и к длине результирующего вектора, о чём уже говорилось ранее:

$$[E] = [\Delta\Psi]/[l] = \text{В/см} \quad (6.33, \text{б}).$$

г) Вот связь между напряжённостью и разностью потенциалов в некоторых частных случаях.

А. Поле точечного заряда. Согласно (14.2), оно зависит только от расстояния r от заряда. Тогда

$$E = - \frac{d\Psi}{dr} = \frac{k \cdot z \cdot e}{\epsilon \cdot r^2} \quad (14.9, \text{а}).$$

То же самое следует и непосредственно из закона Кулона (7.38), если один из двух зарядов считать источником поля, в котором находится второй заряд:

$$E = F/q_2 \quad (14.9, б).$$

Б. Поле заряженной сферы. Используя (14.3, а-б), получаем:

$$E = - \frac{d\Psi}{dr} = 0 \text{ при } r < r_0; \quad E = \frac{k \cdot z \cdot e}{\epsilon \cdot r^2} \text{ при } r \geq r_0 \quad (14.10, а-б).$$

Таким образом, внутри заряженной сферы напряженность во всех точках равна нулю. Это частный случай хорошо известного факта, что внутри любого проводника – в т.ч. полого – электрического поля нет.

В. Линейное однородное поле: $E = \text{const}$ (таким является поле между заряженными параллельными пластинами).

В данном случае

$$\Psi = - \int E \cdot dl = \Psi_0 - E \cdot l, \quad \Delta\Psi = U = E \cdot l \quad (14.11, а-б).$$

Т.е. вдоль направления поля разность потенциалов между двумя какими-то его точками (или напряжение) возрастает по линейному закону по мере удаления одной точки от другой.

14.2. Биологические мембраны как электрические конденсаторы

14.2.1. Введение

а) А. Мембраны почти всех клеток имеют на внешней стороне избыток положительных ионов,

а на внутренней – избыток отрицательных ионов.

Само же вещество мембран (за исключением специальных транспортных каналов) не пропускает ионы.

Б. Следовательно, такие мембраны можно рассматривать как электрические конденсаторы.

б) А. Конденсатор – это система из двух проводников, между которыми имеется электрическое поле, не выходящее за пределы конденсатора.

Б. В случае биомембраны под проводниками следует понимать разделенные ею две среды – растворы электролитов.

в) А. В простых конденсаторах заряды на обкладках равны по величине и противоположны по знаку (14.12).

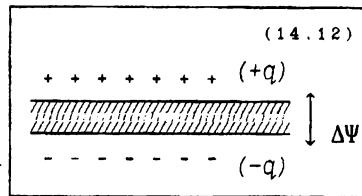
Б. Поле между обкладками нередко бывает однородным.

т.е. напряжённость его во всех точках по величине и знаку одинакова.

В. Тогда эта напряжённость, исходя из (14.11,б), рассчитывается по формуле:

$$E = - \Delta \Psi / \Delta x \quad (14.13),$$

где Δx - расстояние между обкладками (толщина биомембраны).



14.2.2. Ёмкость конденсатора

а) А. При увеличении заряда на обкладках конденсатора растёт и разность потенциалов $\Delta \Psi$ между обкладками.

Б. Коэффициент пропорциональности между q и $\Delta \Psi$ называется ёмкостью конденсатора:

$$C = q / \Delta \Psi \quad (14.14).$$

В. Таким образом, ёмкость показывает, какой дополнительный заряд должны приобрести обкладки конденсатора для увеличения $\Delta \Psi$ на единицу.

б) А. Пусть конденсатор - сферический, т.е. две его пластины представляют собой вложенные друг в друга сферы с радиусами R_{1n} и R_{ex} .

Таким конденсатором является, по сути дела, мембрана идеально круглой клетки.

Б. Потенциалы, создаваемые заряженными сферами, определяются, как мы знаем, формулами (14.3,а-б).

Тогда получаем:

1. суммарный потенциал на поверхности наружной сферы:

$$\Psi_{ex}^o = \Psi_{1n}^{ex} + \Psi_{ex}^{ex} = +q \cdot \frac{k}{\epsilon \cdot R_{ex}} + (-q) \cdot \frac{k}{\epsilon \cdot R_{ex}} = 0 \quad (14.15, \text{ а-б})$$

(здесь Ψ_{1n}^{ex} и Ψ_{ex}^{ex} - вклады в указанный потенциал со стороны, соот-

ветственно, внутренней и самой наружной сферы);

II. суммарный потенциал на поверхности внутренней сферы:

$$\Psi_{1n}^o = \Psi_{1n}^{1n} + \Psi_{ex}^{1n} = +q \cdot \frac{\kappa}{\epsilon \cdot R_{1n}} + (-q) \cdot \frac{\kappa}{\epsilon \cdot R_{ex}} = \frac{\kappa \cdot q}{\epsilon} \left(\frac{1}{R_{1n}} - \frac{1}{R_{ex}} \right) \quad (14.16. \text{ а-в})$$

(в данном случае учтено, что наружная сфера создаёт во всех точках внутри себя, в т.ч. и на поверхности внутренней сферы, один и тот же потенциал, определяемый радиусом R_{ex});

III. разность потенциалов между обкладками, с учётом условия (14.6):

$$\Delta \Psi_{c\phi} = \Psi_{1n}^o - \Psi_{ex}^o = \Psi_{1n}^o = \frac{\kappa \cdot q}{\epsilon} \cdot \frac{(R_{ex} - R_{1n})}{R_{ex} \cdot R_{1n}} \quad (14.17. \text{ а-в}).$$

В. Подстановка $\Delta \Psi_{c\phi}$ в определение (14.14) приводит к формуле расчёта ёмкости сферического конденсатора:

$$C_{c\phi} = \frac{\epsilon \cdot R_{ex} \cdot R_{1n}}{\kappa \cdot (R_{ex} - R_{1n})} \quad (14.18).$$

в) А. А если конденсатор является плоским ?

Вновь можно исходить из предыдущей формулы, но считая при этом, что радиусы сфер – бесконечно велики.

Б. В этом случае $R_{ex} \approx R_{1n} = R$. Кроме того, домножим числитель и знаменатель формулы (14.18) на 4π . Тогда в числителе получим площадь сферы.

В. В итоге, приходим к следующей формуле:

$$C_{пл} = \frac{\epsilon \cdot S}{4\pi \cdot \kappa \cdot \Delta x} \quad (14.19),$$

где Δx – расстояние между обкладками конденсатора.

Применяя это выражение, нам, конечно, нет необходимости под S понимать площадь бесконечно большой сферы: это может быть площадь любого её участка. Т.е., попросту говоря, S – площадь пластин плоского конденсатора.

г) А. Напомним значения коэффициента k :

$$\left. \begin{array}{l} \text{СГСЭ: } k = 1 \\ \text{СИ: } k = 9,011 \cdot 10^9 \text{ м} \cdot \text{В/Кл} \end{array} \right\} (7.39, \text{ а-б}).$$

Б. Укажем также единицы измерения ёмкости:

СИ (из ф-лы (14.10)) - СГСЭ (из ф-лы 14.12)) -

$$[C] = \text{Кл/В} = \underline{\text{фарада}} (\Phi); \quad [C] = S [\text{см}^2]/\Delta x [\text{см}] = \underline{\text{см}} \quad \begin{array}{l} (14.20, \\ \text{а-б}). \end{array}$$

14.2.3. Энергия конденсатора

а) Энергия конденсатора (w) равна работе по его зарядке.

т.е. работе по постепенному переносу заряда q с одной изначально незаряженной обкладки на другую.

б) А. Пусть q и $\Delta\Psi$ - текущие значения соответствующих величин в процессе зарядки конденсатора.

Б. Исходя из определения потенциала и ёмкости, при переносе заряда dq совершается работа

$$dw = \Delta\Psi \cdot dq = \frac{q}{C} \cdot dq \quad (14.21, \text{ а-б}).$$

В. Интегрируя по заряду, получаем полную величину энергии:

$$w = \int_0^{q_0} \frac{q}{C} \cdot dq \quad (14.22),$$

откуда

$$w = q_0^2 / 2C = \frac{1}{2} \cdot C \cdot (\Delta\Psi_0)^2 = \frac{1}{2} \cdot q_0 \cdot \Delta\Psi_0 \quad (14.23, \text{ а-в}).$$

в) Перенос заряда без изменения q_0 и $\Delta\Psi_0$.

А. В вышеприведённом расчёте речь шла о таком переносе заряда с одной обкладки конденсатора на другую,

при котором меняются общий заряд и разность потенциалов.

Б. Но нередко, рассматривая перенос заряда между обкладками биоконденсатора, изменением параметров q_0 и $\Delta\Psi_0$ можно пренебречь.

(Точно так же основные формулы расчёта ΔG в осмотических и хи-

мических процессах относятся к условию, что состояние системы - концентрации веществ - остаётся неизменным.)

В. I. В таком случае перенос заряда сопровождается следующей работой, или изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G_{э,л} = w = q \cdot \Delta \Psi \quad (14.24).$$

II. Отличие от (14.21,а) - в том, что теперь записанное соотношение справедливо не для дифференциалов (dw и dq), а для самих величин.

А от (14.23,в) данная формула отличается отсутствием множителя $1/2$ (и, конечно, тем, что в ней фигурирует величина переносимого заряда, а не общий заряд конденсатора).

Г. Переносимый заряд можно выразить так:

$$q = n \cdot z \cdot F \quad (14.25),$$

где

n - количество (в молях) переносимого заряженного вещества,
 z - заряд одной частицы, F - число Фарадея (6.3).

Д. Отсюда формула электрической работы приобретает вид:

$$\Delta G_{э,л} = n \cdot z \cdot F \cdot \Delta \Psi \quad (14.26, а).$$

Связь между размерностями величин (в системе СИ) такова:

$$[\Delta G_{э,л}] = n [\text{моль}] \times F [\text{Кл/моль}] \times \Delta \Psi [\text{В}] = \text{Кл} \cdot \text{В} = \text{Дж} \quad (14.26, б).$$

14.3. Движение заряженных частиц в электрическом поле

А. В биологических системах часто происходит перемещение заряженных частиц под действием электрического поля.

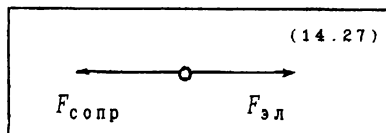
Б. В частности, это может быть уже упоминавшееся движение ионов через мембрану, вызываемое наличием трансмембранного потенциала.

В. Кроме того, та же (электрическая) движущая сила используется при электрофорезе - процедуре, широко используемой и в лабораторной практике (для разделения веществ), и в лечебных целях (напр., для направленного введения в определённую область тела каких-то заряженных веществ).

14.3.1. Общие формулы скорости и подвижности частиц

а) Скорость движения.

А. Рассматриваемое движение заряженных частиц обычно происходит в вязкой среде - в жидкости или даже в геле.



Б. Следовательно, на частицу действуют две силы (14.27) -

I. электрическая:

$$F_{эл} = q \cdot E = z \cdot e \cdot E \quad (14.28)$$

(z - заряд частицы, e - элементарный заряд (6.4), E - напряженность поля);

II. сила сопротивления, которая пропорциональна скорости v и выражается уже знакомой нам формулой:

$$F_{сопр} = k_{тр} \cdot v = k_B \cdot T \cdot v / D \quad (13.67).$$

В. При достижении определённой скорости эти силы сравниваются, и движение становится равномерным со скоростью:

$$v = q \cdot E / k_{тр} = Q \cdot E / K_{тр} \quad (14.29, а-б).$$

Здесь Q - заряд 1 моля частиц, а $K_{тр}$ - мольный коэффициент трения (13.32).

Г. Как видно, скорость зависит не только от свойств частицы и среды,

но и от напряжённости электрического поля в точке, где находится частица.

б) Подвижность.

А. Чтобы характеризовать способность частицы к движению в электрическом поле безотносительно значения напряжённости, вводят понятие подвижности ионов, u .

Б. По определению, u - это скорость движения в поле с единичной напряжённостью:

$$u = v / E$$

$$(14.30).$$

Т.е. подход здесь сходен с тем, что применяется при введении

константы седиментации (п. 13.5.3).

В. Измеряется подвижность в следующих единицах:

$$[u] = [v]/[E] = \frac{\text{м}}{\text{с}} \cdot \frac{1}{\text{В/м}} = \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}} = 10^4 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}} \quad (14.31, \text{а-г}).$$

В частности, нередко применяют $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Г. Определить же её конкретное значение можно экспериментально. Для этого надо измерить скорость движения частиц (обычно используют однородное поле) и рассчитать напряженность поля:

$$v = s/t, \quad E = U/L, \quad \text{откуда } u = \frac{s \cdot L}{t \cdot U} \quad (14.32, \text{а-в}).$$

Здесь U - приложенное напряжение, L - расстояние между электродами, а s - расстояние, пройденное частицей за время t .

14.3.2. Природа подвижности

Выясним факторы, от которых зависит подвижность тех или иных ионов.

а) А. Для этого подставим в определение (14.30) формулу для скорости (14.29, а) и затем учтём выражение для $k_{\text{тр}}$ (13.30).

Это даёт серию соотношений:

$$u = \frac{q}{k_{\text{тр}}} = \frac{z \cdot e}{k_{\text{тр}}} = \frac{z \cdot e \cdot D}{k_{\text{Б}} \cdot T} \quad (14.33, \text{а-в}).$$

Б. Как видно, подвижность частицы определяется её зарядом и коэффициентом диффузии.

В. Что касается температуры, то надо учитывать, что множителю T в знаменателе формулы противостоит положительная зависимость от температуры величины D в числителе формулы. Так что эти влияния отчасти компенсируют друг друга.

Г. Если использовать мольные характеристики (Q и $K_{\text{тр}}$), то аналогичные соотношения будут иметь следующий вид:

$$u = \frac{Q}{K_{\text{тр}}} = \frac{z \cdot F}{K_{\text{тр}}} = \frac{z \cdot F \cdot D}{R \cdot T} \quad (14.34, \text{а-в}).$$

6) Ещё отчётливей природа подвижности раскрывается в случае сферических частиц.

А. Здесь можно либо использовать формулу Стокса (13.41) для коэффициента трения, либо формулу Стокса-Эйнштейна (13.42) для коэффициента диффузии.

Подставляя первую из них в (14.33,б) или вторую в (14.33,в), получаем следующую формулу подвижности:

$$u = \frac{Z \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (14.35, а).$$

Б. Теперь в явном виде проступает зависимость подвижности не только от заряда частицы,

но и от её размера, а также от вязкости среды:

с ростом размера и вязкости подвижность снижается.

В. Причём, вязкость многих сред с повышением температуры уменьшается, что мы видели для воды (13.5,а-в). Таким образом температура оказывает всё-таки влияние на подвижность ионов:

при нагревании среды подвижность возрастает.

Г. По формуле (14.35,а) нетрудно вычислить подвижность простых неорганических ионов (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} и т.д.) в той или иной жидкости.

Д. Обратим внимание на размерности величин, фигурирующих в этой формуле:

$$[u] = \frac{Z \cdot e \text{ [Кл]}}{\eta \text{ [Па} \cdot \text{с]} \times r \text{ [м]}} \quad (14.35, б).$$

При этом

$$Кл = Дж/В = н \cdot м/В ; \text{ Па} = н/м^2 ;$$

так что приходим к установленным ранее единицам подвижности:

$$[u] = м^2/В \cdot с \quad (14.31, в).$$

в) А. Однако для ионов H^+ и OH^- подвижность оказывается значительно выше той, что следует из формулы (14.35,а). Причём, протоны находятся, как известно, в виде ионов гидроксония H_3O^+ , так что их размеры вполне сопоставимы с размерами других одновалентных ионов.

Тем не менее, подвижность H^+ и OH^- намного больше, чем у про-

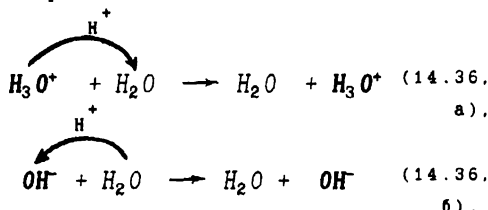
Табл. 14. I.

	$u^\circ \times 10^8, \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
H^+	32,6
K^+	6,7
Na^+	4,5
Zn^{2+}	4,8

OH^-	18,0
Cl^-	6,8
SO_4^{2-}	6,8

чих ионов. Это видно из табл. 14. I, где подвижность относится к очень разбавленным водным растворам при 18°С.

Б. Объяснение состоит в т.н. эстафетном метанизме перемещения протонов и гидроксидов:



В обоих случаях происходит перескок протона либо от гидроксония на воду (14.36.а), либо от воды на гидроксил (14.36.б).

Перемещение путём таких перескоков совершается гораздо быстрее, чем непосредственное движение иона в растворе.

г) А. Кроме величины u , часто используют т.н. эквивалентную подвижность i -того иона:

$$\lambda_1 = u_1 \cdot F \quad (14.37, \text{ а}).$$

измеряемую в следующих единицах:

$$[\lambda_1] = \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}} \cdot \frac{\text{Кл}}{\text{моль}} = \frac{\text{м}^2 \cdot \text{А}}{\text{В} \cdot \text{моль}} = \frac{\text{м}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}} \quad (14.37, \text{ б}).$$

Б. Т.е. здесь скорость движения (в единичном поле) умножают на заряд 1 эквивалента ионов (п.6.2.1).

Смысл получаемой в результате величины (λ_1) раскрывается в следующем пункте.

14.3.3. Электропроводность растворов

а) А. Каким будет результирующий ток через раствор электролита?

Б. По закону Ома, он выражается следующим образом:

$$I = \frac{U}{R} = \frac{U \cdot S}{\rho \cdot L} = U \cdot \frac{S}{\rho \cdot L} \quad (14.38, \text{ а-в}).$$

Здесь U – как и выше (14.32), приложенное напряжение, а R – электрическое сопротивление раствора. Последняя величина представлена через удельное сопротивление ρ и параметры системы – длину L и площадь поперечного сечения S :

$$R = \rho \cdot L/S \quad (14.39, а).$$

Затем же введена удельная проводимость

$$\sigma = 1/\rho \quad (14.39, б).$$

В. Очевидно, природа электролита влияет только на этот параметр – из тех, что определяют силу тока в ф-ле (14.38, в). Поэтому далее мы сконцентрируемся именно на нём.

б) А. Вначале уточним определение данной величины. Как следует из формулы (14.38, в),

$$\sigma = \frac{I \cdot L}{U \cdot S}; \quad [\sigma] = \frac{А \cdot м}{В \cdot м^2} = \frac{1}{Ом \cdot м} \quad (14.40, а-б).$$

Б. Таким образом, удельная проводимость численно равна силе тока, создаваемой при единичном напряжении в системе, имеющей единичные параметры: $L = 1 м$ и $S = 1 м^2$.

Следовательно, объём проводника – $1 м^3$, а ток происходит через площадку в $1 м^2$.

в) А. Если проводником является раствор электролита (это т.н. проводник второго рода), то, очевидно, проводимость зависит от концентрации ионов.

Б. Чтобы уменьшить эту зависимость, вводят ещё одну величину – эквивалентную проводимость:

$$\lambda = \sigma / c_{э.кв} \quad (14.41),$$

где $c_{э.кв}$ – молярная концентрация эквивалента электролита (6.62), выраженная в моль/м³.

Как видно, λ – это проводимость раствора, приведённая к единичной его концентрации.

В. Выясним размерность данной величины:

$$[\lambda] = \frac{[6]}{[c]} = \frac{\text{м}^3}{\text{ом} \cdot \text{м} \cdot \text{моль}} = \frac{\text{м}^2}{\text{ом} \cdot \text{моль}} \quad (14.42, \text{а-в}).$$

Результат совпадает с размерностью эквивалентной подвижности ионов того или иного вида (14.37, б).

Г. Чем вызвано это совпадение?

г) Связь проводимости раствора с подвижностью ионов.

А. По аналогии с (12.6), для плотности потока любых частиц и при любой движущей силе справедливо соотношение:

$$j = c \cdot v \quad (14.43, \text{а}),$$

где c - концентрация частиц, v - скорость их движения, а j - количество вещества, проходящего за 1 с через площадку в 1 м².

Единицы измерения здесь таковы:

$$[j] = \text{моль}/\text{м}^2 \times \text{м}/\text{с} = \text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \quad (14.43, \text{б}).$$

Б. Сила же электрического тока, обусловленного в растворе электролита ионами какого-то одного вида, очевидно, прямо связана с плотностью потока этих ионов:

$$I_1 = j_1 \cdot S \cdot q_1 = c_1 \cdot v_1 \cdot S \cdot Z_1 \cdot F \quad (14.44, \text{а-б}).$$

В. Преобразуем последнее выражение, подставляя из (14.30) $v_1 = u_1 \cdot E$ и делая затем две замены:

$$E = U/L \quad (14.11, \text{б}), \quad u_1 \cdot F = \lambda_1 \quad (14.36).$$

Приходим к следующему:

$$I_1 = c_1 \cdot \lambda_1 \cdot \frac{U}{L} \cdot S \cdot Z_1 = c_{\text{э.кв}} \cdot \lambda_1 \cdot \frac{U}{L} \cdot S \quad (14.45, \text{а-б}).$$

В последнем преобразовании учли, что $c_1 \cdot Z_1$ - это $c_{\text{э.кв.1}}$, молярная концентрация эквивалента соответствующего иона, равная и концентрации эквивалента всего электролита ($c_{\text{э.кв}}$).

Г. Общий ток в растворе - сумма токов отдельных ионов:

$$I = \sum I_1 = \frac{U}{L} \cdot S \cdot c_{\text{э.кв}} \cdot \sum \lambda_i \quad (14.46, \text{а-б}).$$

Д. Теперь от тока переходим к удельной проводимости раствора, используя (14.40, а):

$$\sigma = \frac{I \cdot L}{U \cdot S} = c_{\text{экв}} \cdot \sum \lambda_1 \quad (14.47).$$

Как видно, удельная проводимость раствора электролита определяется его концентрацией и суммой эквивалентных подвижностей отдельных ионов.

Е. И, наконец, ещё проще связь в случае эквивалентной проводимости раствора. Исходя из (14.41), получаем:

$$\lambda = \sum \lambda_1 \quad (14.48).$$

Т.е. эквивалентная **проводимость** раствора сильного электролита просто равна сумме эквивалентных **подвижностей** ионов.

Ж. Тем самым вскрывается смысл величин λ_1 . - Это, по существу, эквивалентные **проводимости** раствора, обусловленные отдельными ионами.

Т.е. в отношении ионов понятия "эквивалентная подвижность" и "эквивалентная проводимость" совпадают.

д) При этом доля проводимости, приходящейся на данный вид ионов, называется числом переноса этих ионов:

$$t_1 = \lambda_1 / \lambda \quad (14.49).$$

14.3.4. Влияние природы, типа и концентрации электролита на его электропроводность

а) Природа ионов.

А. Из предыдущего следует, что важнейшим фактором, определяющим электропроводность раствора электролита, является природа находящихся в нём ионов, выражающаяся в их подвижности.

Б. Ранее (в табл. 14. I) мы приводили подвижность (u) нескольких ионов.

Естественно, различия между ионами сохраняются на уровне и эквивалентной подвижности (табл. 14. II), связанной с предыдущей вели-

Табл. 14. II

	$\lambda^\circ \times 10^4, \text{ м}^2 / \text{Ом} \cdot \text{моль}$
H^+	315
K^+	64
Na^+	43

OH^-	173
Cl^-	66

чиной постоянным множителем:

$$\lambda_1 = u_1 \cdot F \quad (14.37, a).$$

Как и ранее, указанные в таблице значения относятся к очень разбавленным водным растворам при 18°С.

В. Подвижность же ионов, в свою очередь, как мы уже говорили, зависит от температуры. Следовательно, влияет последняя и на электропроводность растворов.

Г. Но есть ещё два очень важных фактора, сказывающихся на электропроводности. Это *тип* электролита и его *концентрация*.

б) Если электролит - слабый, то диссоциация его может быть неполной. Тогда концентрация проводящих ионов равна

$$C_{э.кв.1} = \alpha \cdot C_{э.кв} \quad (14.50, a),$$

где α - степень диссоциации. И, соответственно, удельная и эквивалентная проводимости оказываются меньше:

$$\beta = \alpha \cdot C_{э.кв} \cdot \Sigma \lambda_1, \quad \lambda = \alpha \cdot \Sigma \lambda_1 \quad (14.50, б-в).$$

в) А. Что касается общей концентрации электролита, то она влияет не только на удельную проводимость β , что вполне естественно (14.47),

но и на эквивалентную проводимость λ .

а значит - и на обе характеристики подвижности ионов - λ_1 и u_1 .

Б. Причина в том, что при повышении содержания ионов в растворе усиливается их взаимодействие друг с другом, которое тормозит их движение в электрическом поле.

Здесь имеют место два эффекта.

I. Во-первых, на оболочку из противоионов (п. 8.4.2), действует противоположно направленная сила, что само по себе замедляет движение центрального иона.

II. Кроме того, под действием указанной силы оболочка противоионов деформируется - с одной стороны от центрального иона создаётся избыток отрицательных зарядов, а с другой стороны - их дефицит. Следовательно, возникает поле, ослабляющее внешнее.

г) А. В итоге, с ростом концентрации эквивалентная подвижность λ_1 (а также величины λ и u_1), хотя она и приведена к единичной концентрации,

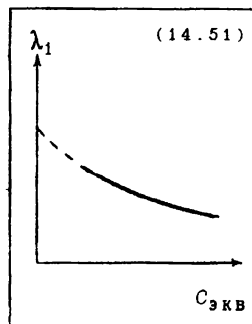
не остаётся постоянной, а снижается (14.51).

Б. Максимальной же она является при бесконечном разбавлении раствора.

Такие предельные значения (для подвижности, эквивалентной подвижности ионов, эквивалентной проводимости электролита) обозначают индексом "о":

$$u_1^o = \lim_{c \rightarrow 0} u_1, \quad \lambda_1^o = \lim_{c \rightarrow 0} \lambda_1, \quad \lambda^o = \lim_{c \rightarrow 0} \lambda$$

(14.52, а-в).



Именно они приводятся в справочниках (в т.ч. указывались в табл. 14.I и 14.II).

В. Отнеся к какому-нибудь из этих значений действительное значение соответствующей величины (т.е. определённое для некоторой произвольной концентрации электролита), получаем т.н. коэффициент электрической проводимости:

$$f_\lambda = u_1/u_1^o = \lambda_1/\lambda_1^o = \lambda/\lambda^o \quad (14.53, а-в).$$

д) А. С учётом этих замечаний, оказывается, что соотношение (14.48), т.е. связь между проводимостью раствора и подвижностями отдельных ионов,

справедливо лишь для бесконечно разбавленного раствора:

$$\lambda^o = \sum \lambda_1^o \quad (14.54).$$

Б. Это обозначается как закон Кольрауша:

в бесконечно разбавленном растворе ионы движутся независимо друг от друга.

В. В общем же случае выражение (14.48) следует переписать так:

$$\lambda = \alpha \cdot \sum \lambda_1 = \alpha \cdot f_\lambda \cdot \sum \lambda_1^o \quad (14.55, а-б),$$

где α и f — функции концентрации электролита.

Г. В отношении f_λ данная зависимость описывается эмпирическим уравнением Онзагера:

$$f_{\lambda} \approx 1 - (B_1 + B_2/\lambda^0) \times \sqrt{C_{\text{ЭКВ}}} \quad (14.56, \text{а}),$$

или

$$\lambda \approx \lambda^0 - (B_1 \cdot \lambda^0 + B_2) \cdot \sqrt{C_{\text{ЭКВ}}} \quad (14.56, \text{б}).$$

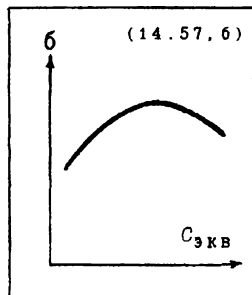
Согласно второй форме этого уравнения, эквивалентная проводимость раствора убывает по линейному закону по мере роста $\sqrt{C_{\text{ЭКВ}}}$.

Для сильных электролитов это справедливо на достаточно большом интервале концентрации.

- е) Что же касается удельной проводимости $\sigma = c_{\text{ЭКВ}} \cdot \lambda$ (14.57, а),

то за счёт первого сомножителя она с увеличением концентрации вначале растёт,

а затем, когда начинает преобладать снижение λ , тоже уменьшается (14.51, б).



14.3.5. Кондуктометрия

- а) А. Подведём некоторые итоги.

I. Во-первых, мы выяснили непосредственную связь между электропроводностью раствора и подвижностью находящихся в нём ионов (14.54-14.55),

II. Во-вторых, установили основные факторы, влияющие на эти характеристики.

Б. Следовательно, если экспериментально определить подвижность ионов или электропроводность раствора,

можно рассчитать и значение какого-то иного фактора, влияющего на измеренный параметр.

Т.е. найти, например, концентрацию раствора, степень диссоциации электролита и т.д.

В. Об измерении подвижности уже говорилось (14.32). Поэтому кратко остановимся на измерении электропроводности раствора электролита, или на **кондуктометрии** (от "to conduct" - проводить).

Как вытекает из вышесказанного, кондуктометрия - один из методов физико-химического анализа.

- б) В основе кондуктометров - т.н. мост Уитстона (14.58), т.е. электрическая схема, включающая 4 сопротивления.

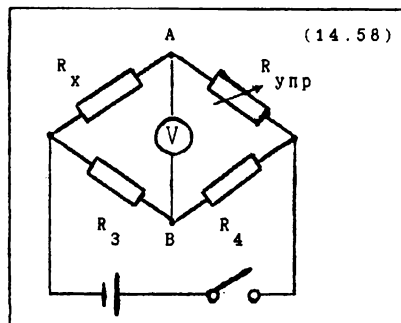
А. Сопротивлением R_x служит исследуемый раствор, помещенный в т.н. кондуктометрическую ячейку.

Ещё одно из сопротивлений является переменным ($R_{упр}$).

Б. Изменяя величину $R_{упр}$, добиваются, чтобы между точками А и В разность потенциалов обратилась в нуль.

Тогда измеряемое сопротивление равно

$$R_x = R_{упр} \cdot R_3 / R_4 \quad (14.59).$$



В. Отсюда, исходя из определений, нетрудно найти удельную и эквивалентную проводимости:

$$\kappa = 1/\rho = L/R_x \cdot S \quad (14.39, a-b), \quad \lambda = \kappa / c_{э.кв} \quad (14.41).$$

в) Из многих применений кондуктометрии отметим лишь два.

Одно из них - определение константы диссоциации слабого электролита.

А. I. Для слабых электролитов в формуле (14.55, б) следует положить $f \approx 1$ (т.к. концентрации ионов весьма невелики).

Тогда из этой формулы получаем:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^{\circ}_1 + \lambda^{\circ}_2} \quad (14.60, a).$$

II. Допустим, что λ°_1 и λ°_2 (предельные эквивалентные подвижности ионов) известны - напр., указаны в справочнике,

а экспериментально определена эквивалентная проводимость λ раствора электролита при некоторой концентрации.

В этом случае, как видим, нетрудно рассчитать степень диссоциации α при данной концентрации.

III. А исходя из формулы (8.28, б), находим затем и искомый показатель - константу диссоциации:

$$K_a \approx \frac{\alpha^2 \cdot c_{э.кв}}{1 - \alpha} \quad (14.60, б).$$

Б. А если величины λ°_1 и λ°_2 не известны ?

В этом случае для нахождения K_a необходимо определить проводимость не при одной, а при нескольких концентрациях электролита.

И. Действительно, исходя из (14.54-14.55) и допущения $f \approx 1$, можно записать:

$$\lambda \approx \alpha \cdot \Sigma \lambda^{\circ}_i = \alpha \cdot \lambda_0, \text{ откуда } \alpha \approx \lambda / \lambda_0 \quad (14.61, \text{а-б}).$$

где λ_0 - предельная эквивалентная проводимость электролита.

II. Подставим это выражение в (14.60, б):

$$K_a = \frac{c_{\text{э.кв}} \cdot \lambda^2 / \lambda_0^2}{1 - \lambda / \lambda_0} = \frac{c_{\text{э.кв}} \cdot \lambda^2}{\lambda_0^2 - \lambda_0 \cdot \lambda} \quad (14.62, \text{а-б}).$$

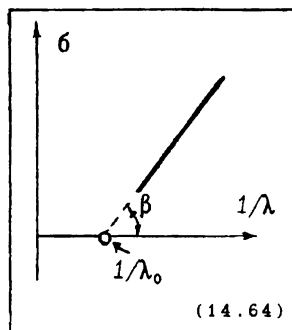
III. Преобразуем результат дальше:

$$c_{\text{э.кв}} \cdot \lambda^2 = K_a \cdot \lambda_0^2 - K_a \cdot \lambda_0 \cdot \lambda \quad (14.63, \text{а}).$$

или (после деления на λ)

$$c_{\text{э.кв}} \cdot \lambda = b = -K_a \cdot \lambda_0 + K_a \cdot \lambda_0^2 \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (14.63, \text{б})$$

Получается линейная зависимость удельной проводимости b от величины $1/\lambda$ (обратной эквивалентной проводимости).



IV. Таким образом, определив обе эти величины при нескольких концентрациях электролита, можно построить график вида (14.64) и учесть, что на нём

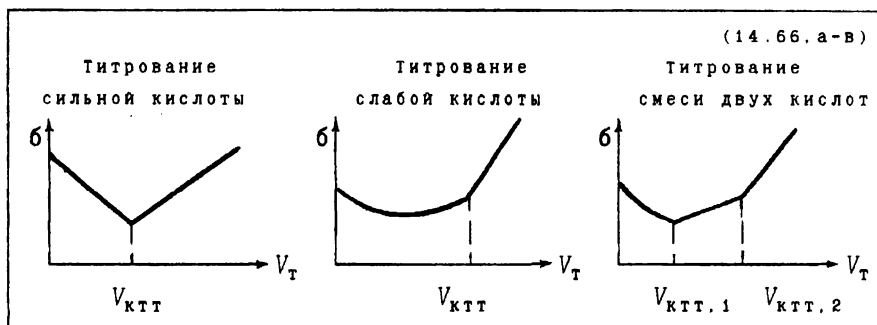
$$\operatorname{tg} \beta = K_a \cdot \lambda_0^2, \text{ откуда } K_a = (\operatorname{tg} \beta) / \lambda_0^2 \quad (14.65, \text{а-б}).$$

г) Кондуктометрическое титрование

А. Здесь речь идёт об определении концентрации кислоты путём титрования сильным основанием (или наоборот).

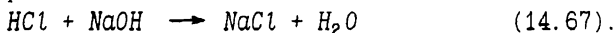
Б. Использование кондуктометрии основано на том, в точке титрования резко меняется зависимость проводимости раствора от количества титранта.

Б. Вот характерные графики. -



На них V_{KTT} – объёмы титранта, соответствующие критической точке титрования (к. т. т.).

В. Примером первого типа (14.66, а) является титрование соляной кислоты едким натром:



I. При добавлении $NaOH$ в кондуктометрическую ячейку подвижные ионы H^+ связываются с ионами OH^- и заменяются на менее подвижные ионы Na^+ . Поэтому электропроводность ячейки снижается.

И в критической точке титрования она минимальна.

II. Затем же, по мере накопления ионов OH^- и Na^+ , проводимость начинает повышаться.

Г. В случае слабой кислоты (14.66, б) небольшой подъём удельной проводимости наблюдается задолго до к. т. т.

Действительно, по мере титрования происходит диссоциация слабой кислоты, так что появление дополнительных ионов даёт вклад в общую электропроводность.

Но до к. т. т. действует и противоположный фактор (замена более подвижных ионов на менее подвижные). После же к. т. т. влияние этого фактора прекращается, и рост проводимости становится быстрым.

– На графике титрования получаем излом кривой.

Д. Наконец, если в растворе находятся две кислоты с разными значениями pK_a , то резкие изменения проводимости наблюдаются дважды (14.66, в).

14.3.6. Движение в электрическом поле макромолекул

а) А. Теперь от проводимости раствора вновь обратимся к движению в нём отдельных заряженных частиц.

Но под последними будем иметь в виду *макромолекулы*. Эта ситуация весьма актуальна, т.к. макромолекулы (белки, нуклеиновые кислоты) часто подвергают *электрофорезу*.

Б. Для простоты будем считать макромолекулы сферическими с радиусом r_m (хотя, разумеется, это далеко не всегда так).

б) А. Обычно концентрация таких веществ в растворе невелика.

Б. Поэтому в чистом растворе подвижность макромолекул достаточно хорошо описывается формулой (14.35,а):

$$u = \frac{Z \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r_m}.$$

в) А. Но, как правило, в растворе присутствуют и низкомолекулярные ионы (их радиус будем обозначать символом r_n).

Б. Они формируют ионные оболочки вокруг макромолекул - так же, как это было описано для малых ионов в п. 8.4.2.

В. Образуются т.н. мицеллы, которые в целом лишены заряда, но тем не менее сохраняют подвижность в электрическом поле, хотя эта подвижность и меньше, чем в чистом растворе.

Г. Для отражения последнего факта в формулу (14.35,а) вновь следует ввести коэффициент $f_\lambda < 1$:

$$u = f_\lambda \cdot \frac{Z \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r_m} \quad (14.68).$$

Д. Заметим: в случае малых ионов ключевой была зависимость этого коэффициента от концентрации низкомолекулярного электролита (14.56,а).

В данном же случае влияние на f_λ концентрации рассматриваемых частиц (т.е. макромолекул) не очень существенно.

Поэтому попробуем вскрыть другие факторы, влияющие на коэффициент f_λ .

г) А. Для этого ответим на вопрос: почему частицы сохраняют подвижность, хотя в целом (с учётом ионной оболочки) являются электронеутральными ?

Б. В принципе, такой же вопрос мог возникать и в отношении

подвижности низкомолекулярных ионов, поскольку последние тоже обладают ионными оболочками.

В. Так что с определёнными поправками нижеследующее применимо и к обычным ионам.

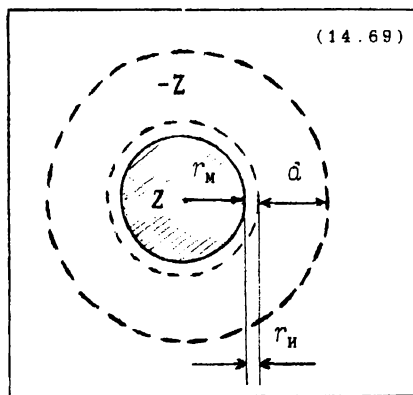
д) По Гельмгольцу, мицеллу можно уподобить сферическому конденсатору.

А. Внутренняя обкладка данного "конденсатора" - это поверхность самой макромолекулы, имеющая заряд z и радиус r_m .

(Суть дела не меняется, если заряженные группы не находятся только на поверхности, а распределены по всему объёму макромолекулы. Действительно, потенциал равномерно заряженного шара на его поверхности таков же, как потенциал заряженной сферы при тех же размерах и заряде.)

Б. Внешняя обкладка - оболочка из противоионов. Как отмечалось в п. 8.4.2, эту оболочку можно считать заряженной сферой с зарядом $-z$ и эффективным радиусом $r_m + r_n + d$.

Здесь мы уже сразу учитываем поправку Дебая и Хюккеля во взгляды Гельмгольца. Она состоит в том, что в ионной оболочке выделяются две части - плотная (адсорбционная) толщиной r_n и диффузная с эффективной толщиной d .



е) А. Тогда можно применить формулы (14.15)-(14.16), делая в них следующие замены:

$$R_{1n} = r_m ; \quad R_{ex} = r_m + r_n + d \quad (14.70, a-b).$$

Б. В частности, заключаем:

I. на внешней поверхности мицеллы создаваемый ею потенциал равен нулю,

II. на поверхности же самой макромолекулы имеется ненулевой потенциал, называемый зета-потенциалом или электрокинетическим потенциалом:

$$\zeta = \frac{k \cdot q}{\epsilon} \cdot \frac{(R_{ex} - R_{1n})}{R_{ex} \cdot R_{1n}} = \frac{k \cdot z \cdot e}{\epsilon \cdot r_m} \times \frac{r_n + d}{r_m + r_n + d} \quad (14.71).$$

В. А последний факт (сохранение у макромолекулы ненулевого потенциала) и означает, что она будет взаимодействовать с внешним электрическим полем - и, следовательно, перемещаться в нём.

ж) В том же самом можно убедиться и иным способом - обратившись непосредственно к подвижности мицеллы.

А. Действительно, будем считать, что две заряженные сферы в этой частице жестко связаны друг с другом.

Тогда подвижность системы можно рассматривать как сумму подвижностей заряженной макромолекулы (u_m) и ионной оболочки ($u_{об}$), рассчитываемых по формуле (14.35, а);

причём, во втором случае (для $u_{об}$) в этой формуле в качестве заряда надо подставить $-Z$, а в качестве радиуса - сумму всех трёх размеров ($r_m + r_n + d$).

Б. В итоге, получаем:

$$u = u_m + u_{об} = \frac{Z \cdot e}{6\pi \cdot \eta} \times \left(\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_m + r_n + d} \right) = \quad (14.72, а-б)$$

$$= \frac{Z \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r_m} \times \frac{r_n + d}{r_m + r_n + d} = \frac{Z \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r_m} \cdot f_\lambda \quad (14.72, в-г).$$

В. Результат расчёта опять-таки отличен от нуля, что и доказывает наличие подвижности у макромолекулы с ионной оболочкой.

14.3.7. Движение макромолекул: некоторые соотношения

Теперь используем вышеприведённые представления и выкладки для получения ряда полезных соотношений.

а) А. Во-первых, очевидно, что оба изложенных подхода совершенно эквивалентны. Т.е. сохранение подвижности прямо связано с сохранением дзета-потенциала.

Б. Нетрудно установить и непосредственную связь между этими двумя характеристиками частицы - u и дзета-потенциалом.

Для этого, например, можно выразить коэффициент f_λ из формул (14.72, г) и (14.71):

$$f_\lambda = u \cdot \frac{6\pi \cdot \eta \cdot r_m}{Z \cdot e} = \zeta \cdot \frac{\epsilon \cdot r_m}{k \cdot Z \cdot e} \quad (14.73, а-б).$$

Отсюда

$$\zeta = u \cdot \frac{6\pi \cdot k \cdot \eta}{\epsilon} \quad (14.74, a).$$

В. Полученная формула полезна тем, что позволяет рассчитать конкретное значение дзета-потенциала макромолекул.

Чтобы ею воспользоваться, надо предварительно экспериментально найти подвижность этих частиц, что вполне выполнимо (см. п. 14.3.1).

Г. Если подставить значения $k = 9,011 \cdot 10^9 \text{ м} \cdot \text{В/Кл}$ (7.39, в), вязкость воды при 20°C - $\eta = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ (13.5, б) и относительную диэлектрическую проницаемость воды - $\epsilon = 81$, то придём к простой формуле пересчёта:

$$\zeta \approx u \cdot 2,1 \cdot 10^6 \frac{\text{н} \cdot \text{с}}{\text{м} \cdot \Phi} \quad (14.74, б).$$

6) А. Второе, что следует из проведённых ранее рассуждений, - это природа коэффициента f_λ , отражающего снижение подвижности макромолекул вследствие образования вокруг них ионных оболочек.

Б. Так, переходя от (14.72, в) к (14.72, г), мы путём сравнения с (14.58) установили:

$$f_\lambda = \frac{r_n + d}{r_m + r_n + d} \quad (14.75).$$

В. Как видно, здесь фигурируют только размеры коллоидной частицы. Причём, обнаруживается интересный факт. -

Чем компактней расположены противоионы в ионной оболочке (т.е. чем меньше толщина последней d), тем меньше коэффициент f_λ и подвижность макромолекул:

$$\text{при } d \rightarrow 0 \quad f_\lambda \rightarrow f_{\lambda, \min} = \frac{r_n}{r_m + r_n}, \quad \text{а при } d \rightarrow \infty \quad f_\lambda \rightarrow 1 \quad (14.76, а-б).$$

Причина в том, что при более компактной организации ионной оболочки меньше расстояние между двумя заряженными сферами в условном сферическом конденсаторе. Поэтому внешняя сфера сильнее "гасит" потенциал на внутренней сфере.

в) А. Как мы уже отмечали в п. 8.4.2, часто используется не эффективная толщина ионной оболочки d , а обратная величина - т.н. параметр Дебая:

$$\chi = 1/d \quad (8.109, а).$$

Б. Тогда для коэффициента f_λ получаем следующую формулу:

$$f_\lambda = \frac{1 + \chi \cdot r_n}{1 + \chi \cdot (r_m + r_n)} \quad (14.77).$$

г) А. В свою очередь, для параметра χ теория Дебая-Хюккеля даёт известное нам выражение:

$$\chi = \sqrt{\frac{8 \cdot \pi \cdot N_A \cdot k \cdot e^2 \cdot I}{\epsilon \cdot k_B \cdot T}} \quad (8.110).$$

Б. Здесь фигурируют два фактора, влияющие на эффективную толщину ионной оболочки, а следовательно, и на подвижность макромолекул.

I. Первый из них - ионная сила раствора (I). - С её ростом толщина ионной оболочки уменьшается; следовательно, подвижность макромолекулы снижается.

II. Второй фактор - температура.

Её повышение оказывает на указанные параметры обратный эффект - ионная оболочка оказывается более рыхлой - подвижность возрастает.

д) А. Кроме размера ионной оболочки, играет роль и размер самой макромолекулы, r_m .

Б. Он находится в двух местах формулы расчёта подвижности (14.72, в): в знаменателе основной её части и в знаменателе f_λ .

Благодаря второму обстоятельству, увеличение размера молекулы вызывает более сильное снижение подвижности, чем было бы в отсутствие ионной оболочки.

В. Причина влияния r_m на f_λ состоит в том, что (при прочих равных условиях) с ростом r_m внутренняя сфера частицы располагается ближе к внешней. Поэтому потенциал на внутренней сфере сильнее гасится потенциалом ионной оболочки.

е) А. Обратим внимание на важное обстоятельство. - Речь всё время шла о подвижности макромолекул в свободном растворе.

Б. Между тем, электрофорез белков и нуклеиновых кислот обычно проводят в гелеобразной среде, имеющей ячеистую структуру.

Эта среда играет роль молекулярного сита, причём размеры ячеек не одинаковы, а образуют некоторое распределение вокруг какого-то среднего значения.

В. В данном случае влияние размера макромолекул на их подвижность, очевидно, становится ещё более сильным. -

При действии электрического поля частицы могут перемещаться только через те ячейки, размер которых не меньше собственного размера частиц.

Г. В итоге, в формуле расчёта подвижности появляется ещё один коэффициент, меньший единицы;

он равен доле ячеек, удовлетворяющих условию:

$$d_{я.ч.} > d_{к.ч.} \quad (14.78),$$

где $d_{к.ч.}$ - диаметр коллоидной частицы.

ж) Расстояние, проходимое веществом.

А. Итак, в некоторых случаях оказывается возможным теоретически рассчитать подвижность тех или иных макромолекул.

А это, в свою очередь, можно использовать для прогнозирования результатов электрофореза.

Б. Таким образом, раньше мы говорили, что по результатам электрофореза можно определить подвижность вещества (14.32, в).

Сейчас же речь идёт об обратной задаче. - Зная подвижность, можно оценить

расстояние s , проходимое веществом за определённое время,

или время t , требующееся для того, чтобы вещество продвинулось на определённое расстояние.

В. Необходимые для этого выражения следуют из формул (14.32, в) и (14.40, а):

$$S = \frac{u \cdot U \cdot t}{L} = \frac{u \cdot I \cdot t}{\delta \cdot S} \quad (14.79, a-b).$$

Напомним, что здесь U - напряжение между электродами, L - расстояние между ними, I - величина электрического тока, S - поперечное сечение системы, а δ - её удельная проводимость.

Причём, последняя из этих величин практически не зависит от изучаемых макромолекул, а определяется тем раствором (или гелем), который служит в качестве среды.

14.4. Окислительно-восстановительные системы и редокс-потенциалы

14.4.1. Два типа электродных процессов

а) А. В предыдущем параграфе мы рассматривали перемещение заряженных частиц в пространстве между электродами.

Б. Но существуют и т.н. **электродные процессы**, под которыми понимают взаимодействие ионов с электродами.

В. В основе данных процессов лежат окислительно-восстановительные реакции (ОВР),

т.е. реакции, которые сопровождаются передачей электронов (нередко - вместе с протонами) от окисляемого вещества к восстанавливаемому.

Г. При этом имеется два варианта протекания электродных ОВР.

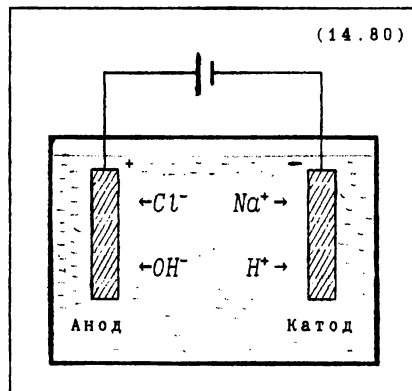
б) Электролиз

А. В этом случае раствор электролита находится под действием внешнего электрического поля.

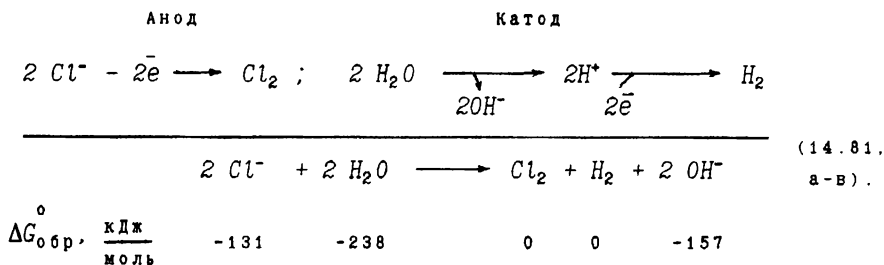
Б. За счёт энергии поля анионы, подходя к аноду, передают ему электроны (окисляются),

а катионы на катоде получают электроны (восстанавливаются).

В. Классический пример - электролиз водного раствора $NaCl$ (14.80).



Здесь на электродах и в системе в целом происходят реакции:



(14.81, а-в).

$$\Delta G^{\circ}_{\text{рц}} = \sum \nu_j \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{обр. } j} (\text{прод}) - \sum \nu_i \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{обр. } i} (\text{реак}) = + 424 \text{ кДж/моль}$$

(14.81, г).

(Ионы Na^+ в уравнениях не указаны, поскольку они в процессе практически не участвуют: на катоде вместо них реагируют протоны, имеющие большее сродство к электронам.)

Как видно, итоговая реакция требует немалого количества энергии, что обеспечивается энергией внешнего электрического поля.

Г. Следовательно, при электролизе электрическая энергия внешней цепи трансформируется в химическую энергию окислительно-восстановительного процесса.

в) Генерация ЭДС в гальванических элементах.

А. Во втором типе электродных процессов происходит обратное - трансформация химической энергии ОВР в электрическую.

Б. Чтобы осуществилась такая трансформация, надо

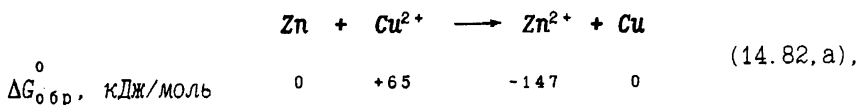
І. подобрать экзергоническую ОВР и разбить её на 2 полуреакции.

ІІ. для каждой из последних сконструировать т.н. полуэлемент (или, как часто говорят, электрод) и

ІІІ. объединить их в единый гальванический элемент.

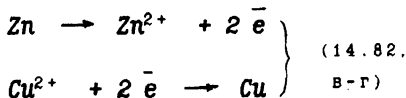
В. Один из простейших примеров - элемент Даниэля-Якоби.

І. Исходная реакция и её составные части здесь таковы:



$$\Delta G^{\circ}_{\text{рц}} = -212 \text{ кДж/моль} \quad (14.82, 6)$$

Полуреакции



II. В соответствии с этим, в данном элементе (14.83) используются электроды:

один - пластинка Zn в растворе ZnSO_4 ,

второй - пластинка Cu в растворе CuSO_4 .

III. Когда их соединяют проводником, становится термодинамически выгодно,

чтобы в левом полужелменте атомы Zn в металлической пластинке отдавали электроны во внешнюю цепь (первая полуреакция)

и чтобы эти электроны перетекали к правому полужелменту, где восстанавливали бы ионы меди (вторая полуреакция).

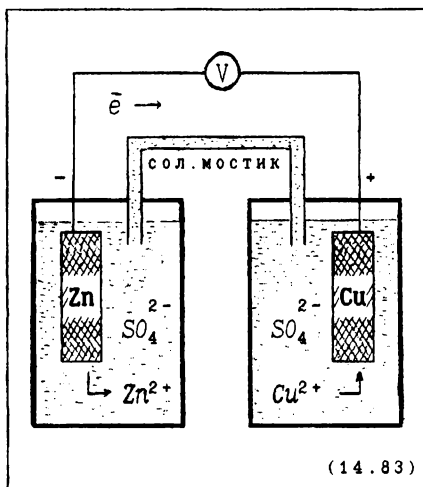
Действительно, совокупность этих процессов будет приводить к результирующей реакции (14.82, а), а следовательно, к высвобождению энергии.

IV. В ходе полуреакций цинковая пластинка постепенно *растворяется*, т.к. атомы Zn, превращаясь в ионы Zn^{2+} , переходят в раствор,

а медная пластинка *утолщается*, поскольку на ней откладываются все новые атомы Cu, образующиеся из ионов.

V. Во внешней же цепи будет наблюдаться электрический ток, генерированный происходящей окислительно-восстановительной реакцией.

А это означает, что между двумя полужелментами существует разность потенциалов, или ЭДС (электродвижущая сила) - $\Delta\psi$.



14.4.2. Дополнительные замечания о гальванических элементах

а) А. Феномен генерации ЭДС имеет большое практическое и теоретическое значение. -

I. На его основе созданы многочисленные химические источ-

ники тока.

II. С помощью *потенциометрии* (измерения ЭДС) определяют различные физико-химические характеристики веществ и реакций - концентрацию, коэффициент активности, энергию Гиббса и др.

III. Наконец, т.н. *электрические потенциалы реакций и редокс-потенциалы* - сами по себе важные показатели, широко используемые в научном обиходе.

Б. В соответствии с перечисленным, мы и продолжим рассмотрение обсуждаемого феномена. -

I. Вначале затронем некоторые вопросы, касающиеся устройства, обозначения и классификации гальванических элементов.

III. Затем обсудим последний из названных аспектов - электрохимические характеристики реакций и окислительно-восстановительных пар.

II. После чего конспективно остановимся на потенциометрии.

б) А. Переходя к первому пункту этого перечня, вначале обратим внимание на т.н. солевой мостик, показанный на схеме (14.83).

Это П-образная стеклянная трубка, заполненная насыщенным раствором KCl и опущенная своими концами в оба полуэлемента.

Б. Представим, что такого мостика нет. Тогда со временем в левом полуэлементе создавался бы избыток катионов (Zn^{2+}) над анионами (SO_4^{2-}), а в правом полуэлементе - напротив, дефицит катионов (Cu^{2+}) по сравнению с анионами.

Т.е. возникала бы и всё увеличивалась бы дополнительная разность потенциалов, препятствующая основному процессу.

В. Поэтому надо дать возможность полуэлементам обмениваться ионами.

I. В одних случаях для этого полуэлементы находятся не в разных, как на схеме (14.83), а в одном сосуде, но разделены *пористой перегородкой*. Через нее ионы SO_4^{2-} постоянно диффундируют в сторону избытка катионов, т.е. из правого полуэлемента в левый.

В результате, практически сохраняется электронейтральность обеих сред.

II. Тому же способствует и *солевой мостик*. Но здесь поддержание электронейтральности осуществляется за счёт диффузии не только ионов SO_4^{2-} , но и компонентов соли KCl .

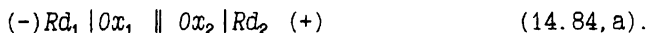
Ионы K^+ и Cl^- обладают высокой и примерно равной подвижностью и поэтому особенно эффективны в этом отношении.

в) Обозначение электродов и элементов.

Поскольку для аналитических и технических целей разработано

много разных электродов и элементов, используется специальная система их краткой записи.

А. В общем виде запись произвольного гальванического элемента такова:



Б. Она основана на следующей совокупности правил. -

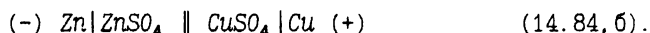
I. Слева пишут полуэлемент, являющийся донором электронов, т.е. тот, где происходит полуреакция окисления.

II. Окисленные формы двух окислительно-восстановительных пар пишут в середине, а восстановленные формы - по краям.

III. Разные фазы одного полуэлемента разделяют вертикальной чертой.

IV. Два полуэлемента разделяют пунктирной чертой, а если между ними находится солевой мостик, то - двойной чертой.

В. Применяя эти правила к элементу Даниэля-Якоби (14.83), получаем:



14.4.3. Классификация электродов

а) А. В принципе, в окислительно-восстановительной реакции могут участвовать две любые окислительно-восстановительные пары.

Б. Поэтому полуэлементы (электроды), созданные на основе тех или иных ОВ пар, теоретически можно объединять в гальванический элемент в произвольной комбинации (иное дело, что не всегда это осуществимо по техническим причинам).

В. Отсюда вытекает, что устройство полуэлементов можно рассматривать независимо от их возможных партнёров.

На этом основана приводимая ниже классификация электродов. -

б) По природе компонентов и по принципу работы электроды, используемые в гальванических элементах, делят на четыре группы:

электроды первого рода - $M | M^{z+}$.

электроды второго рода - $\text{KatAnJ} | M | \text{An} \text{ ,}$

редокс-электроды - $(\text{Pt}) 0x | \text{Rd} \text{ ,}$

ионоселективные электроды .

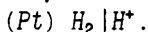
в) Электроды первого рода.

А. Здесь компонентами являются простое вещество и простой

ион этого вещества, что и показывается обозначением $M|M^{z+}$.

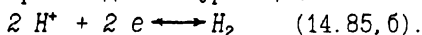
Б. Таковы, в частности, электроды элемента Даниэля-Якоби.

В. Но, кроме того, есть ещё один очень важный пример – т.н. **водородный электрод** (14.85, а),



И. Его значение состоит в том, что его стандартный потенциал принимает-ся за ноль, т.е. служит точкой отсчёта при измерении потенциалов других электродов.

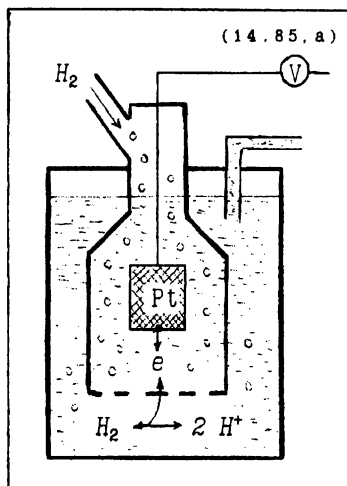
II. На этом электроде в ту или иную сторону происходит полуреакция:



III. Технически же он устроен так:

собственно электродом является платина (служащая одновременно и катализатором),

и к ней постоянно подводится молекулярный водород.



г) Электроды второго рода (КатАн↓|М|Ан).

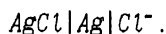
А. В этом случае компонентами являются

простое вещество (М),

его труднорастворимая соль (КатАн↓),

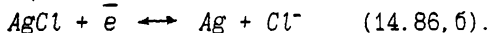
а также растворимый ион данной соли (Ан).

Б. Пример – **хлорсеребряный электрод** (14.86, а),



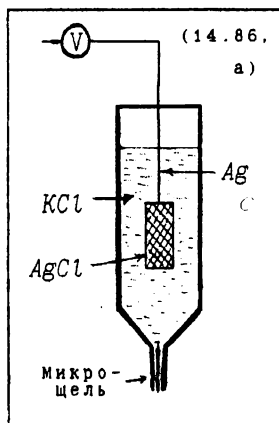
И. Здесь серебряная проволока покрыта слоем $AgCl$ и погружена в насыщенный раствор KCl .

II. В ту или иную сторону происходит полуреакция:



Фактически же она разбивается на две стадии (если говорить о прямом направлении):

а. растворение небольшого количества соли $AgCl$ (в соответствии с её произве-



дением растворимости) с одновременной диссоциацией на ионы Ag^+ и Cl^- ;

б. восстановление иона - $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$.

III. В случае прямой полуреакции образующийся металл оседает на проволоке, а ион Cl^- переходит в раствор.

В результате, на металлическом электроде создаётся дефицит электронов.

IV. Хлорсеребряный электрод часто используется (вместо водородного электрода) в качестве электрода сравнения. -

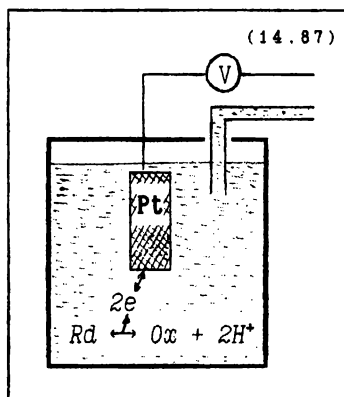
Для этого его включают в цепь с тем электродом, чей потенциал надо измерить. Измерив в таком гальваническом элементе $\Delta\psi$ и зная стандартный потенциал электрода сравнения, нетрудно найти и искомый потенциал.

д) Редокс-электроды (14.87)

А. Это такие полуэлементы, где все компоненты полуреакции (Ox и Rd) находятся в растворе.

Металлические же электроды, погружённые в раствор, в реакции не участвуют, а служат лишь переносчиками электронов.

Следовательно, в отличие от электродов первого и второго рода, здесь металлические электроды по мере работы гальванического элемента не изменяются.

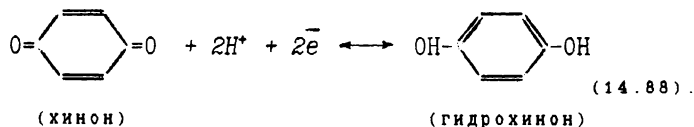


Б. Чаще всего компонентами OB -пары (Ox и Rd) при этом являются органические вещества (хотя, вообще говоря, это не обязательно).

В. Наиболее известный пример - хингидронный электрод.

I. Здесь платиновая пластинка погружена в насыщенный раствор хингидрона в присутствии твёрдого хингидрона.

II. Растворённый хингидрон диссоциирует на эквивалентные количества хинона (Ox) и хингидрона (Rd), связанные реакцией восстановления:



III. В данной полуреакции фигурируют протоны; поэтому потенциал электрода зависит от pH .

Это позволяет использовать хингидронный электрод для измерения pH .

Правда, в этих целях он применим в области значений pH , не больших 8. Дело в том, что в щелочной среде гидрохинон ведёт себя как слабая кислота, т.е. теряет протоны, отчего они перестают фигурировать в уравнении полуреакции.

е) Неизмеримо больше теоретическое значение редокс-электродов.

А. В самом деле, как мы уже говорили, на основе феномена генерации ЭДС введены такие характеристики, как электрические потенциалы реакций и редокс-потенциалы $ОВ$ -пар.

Б. Причём, эти характеристики используются независимо от того, созданы ли действительно соответствующие полуэлементы и гальванические элементы.

В. Между тем, зачастую (особенно в случае органических соединений) полуреакции происходили бы с ничтожной скоростью, и на основе даже экзергонической реакции реальный гальванический элемент вряд ли функционировал бы.

Г. Это нисколько не мешает использовать названные характеристики – так же, как для любой реакции можно указать $\Delta G_{рц}$, хотя бы реакция на самом деле не протекала.

Д. Так вот, используя эти показатели, в случае растворимости всех компонентов всегда можно для наглядности предполагать, что речь идёт о редокс-электродах или о составленном из них гальваническом элементе.

ж) Ионоселективные электроды.

А. Их особенность состоит в том, что они включают такую (обычно твёрдую) фазу, которая избирательно сорбирует из раствора те или иные ионы. Это приводит к созданию разности потенциалов.

Б. Наиболее известным и важным является т.н. стеклянный электрод, используемый в pH -метрах.

Он представляет собой хлорсеребряный электрод, заключённый в стеклянную оболочку из специального токопроводящего стекла, заканчивающуюся тонкостенным шариком.

Другое отличие от устройства (14.86,а) состоит в том, что

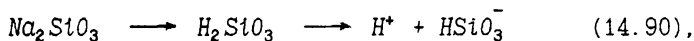
внутренней средой является раствор HCl , а не KCl .

В. В качестве второго полуэлемента в полной цепи (14.89) можно взять обычный хлорсеребряный электрод.

Оба электрода погружены в раствор, где надо измерить pH .

Г. Принцип действия основан на том, что стеклянный электрод предварительно долго находится в воде.

При этом в поверхностном слое стекла происходит гидролиз силиката Na :



ионы водорода частично переходят в раствор, и у поверхности стекла образуется двойной электрический слой.

Ясно, что потенциал поверхности зависит от концентрации ионов H^+ в растворе.

Д. Причём, в данном случае у нас - две поверхности:

внутренняя, чей потенциал постоянен и определяется раствором HCl внутри стеклянного электрода;

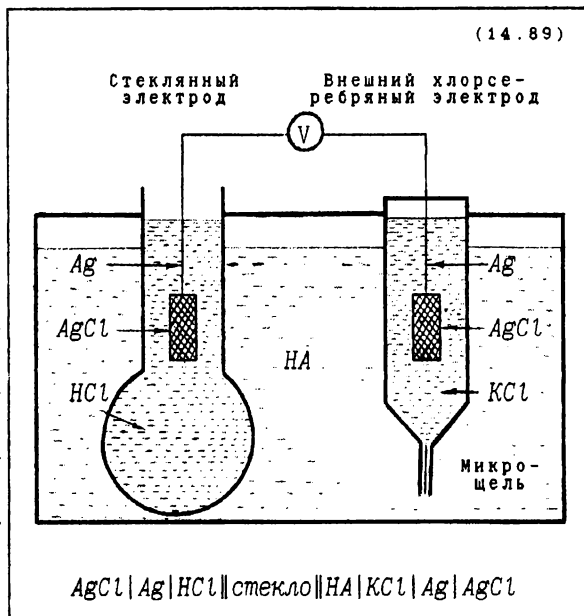
внешняя, чей потенциал зависит от pH исследуемого раствора.

Соответственно, ионы Cl^- одного электрода двигаются в сторону (+)-поверхности, а такие же ионы другого электрода - от (-)-поверхности.

Это смещает равновесие в реакции $AgCl + \bar{e} \longleftrightarrow Ag + Cl^-$: в первом случае - вправо, во втором случае - влево.

Так что между электродами тоже создаётся разность потенциалов, зависящая от pH . Можно убедиться, что зависимость такова:

$$\Delta\psi (B) = const - 0,059 \cdot pH \quad (14.91).$$



14.4.4. Формулы расчёта $\Delta\Psi_{pц}$
(электрического потенциала реакции)

а) Связь $\Delta\Psi_{pц}$ с $\Delta G_{pц}$.

А. Итак, за счёт произвольной ОВР может генерироваться (в соответствующем гальваническом элементе) разность потенциалов $\Delta\Psi_{pц}$ и совершаться электрическая работа, т.е. работа по перемещению электрических зарядов в электрическом поле.

Как же связаны друг с другом две характеристики ОВР – энергия Гиббса $\Delta G_{pц}$ и величина $\Delta\Psi_{pц}$?

Б. Мы знаем, что величина электрической работы равна

$$w_{эл} = q \cdot \Delta\Psi \quad (14.24),$$

где q – заряд, переносимый между точками поля с разностью потенциалов $\Delta\Psi$.

А результирующее изменение энергии Гиббса системы (в расчёте на 1 моль реагентов) таково:

$$\Delta G = \Delta G_{pц} - w_{эл} \quad (14.92).$$

В. Следовательно, величина электрической работы (и, очевидно, $\Delta\Psi$ тоже) является максимальной по модулю тогда, когда процесс становится обратимым:

$$\text{если } \Delta G = 0, \text{ то } w_{эл} = \max w_{эл} = \Delta G_{pц} \quad (14.93).$$

Обратимость же в данном случае означает, что электрический ток во внешней цепи гальванического элемента является бесконечно малым:

любое противодействующее воздействие меняет его знак на обратный.

Е. Ток равен

$$I = U/R = (\Delta\Psi + U_x)/R \quad (14.94, \text{ а-б}).$$

где $\Delta\Psi$ – ЭДС элемента, а U_x – напряжение, создаваемое каким-то иным источником.

Поэтому есть 2 способа уменьшить ток до бесконечно малой величины:

I. либо ввести в цепь компенсирующее напряжение U_x , противоположное по знаку и меньшее, чем $\Delta\Psi$, на очень малую величину.

II. либо (при $U_x = 0$) создать очень большое внешнее сопротивление R .

Д. Вот именно та ЭДС элемента, которая соответствует условию о бесконечно малом токе, и называется электрическим потенциалом реакции $\Delta\Psi_{pц}$.

Е. Причём, из (14.93) и (14.24) получаем (учитывая, что электроны имеют отрицательный заряд):

$$\Delta G_{pц} = - z \cdot F \cdot \Delta\Psi_{pц}, \text{ откуда } \Delta\Psi_{pц} = - \Delta G_{pц} / z \cdot F \quad (14.95, \text{ а-б}).$$

Здесь z - число электронов, переносимых в ходе реакции.

Таким образом, энергия Гиббса реакции и электрический потенциал последней связаны лишь множителем $-z \cdot F$, т.е. легко рассчитываются одно через другое.

Ж. Отсюда, в частности, вытекает, что зависимость $\Delta\Psi_{pц}$ от концентрации реагентов и от температуры практически такова же, как и для $\Delta G_{pц}$.

б) Уравнение Нернста (зависимость $\Delta\Psi_{pц}$ от концентраций).

А. Подставим в (14.95, б) уравнение изотермы реакции

$$\Delta G_{pц} = \Delta G^{\circ}_{pц} + RT \cdot \ln P_c \quad (10.38),$$

где P_c - т.н. произведение концентраций (вернее, активностей) участников реакции. Заметим: в данном случае необходимо учитывать концентрации (активности) в обоих полуэлементах.

Б. Тогда получаем:

$$\Delta\Psi_{pц} = \Delta\Psi^{\circ}_{pц} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln P_c, \text{ где } \Delta\Psi^{\circ}_{pц} = - \frac{\Delta G^{\circ}_{pц}}{z \cdot F} = - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln K_p \quad (14.96, \text{ а-б}).$$

В. Здесь $\Delta\Psi^{\circ}_{pц}$ - стандартный электрический потенциал реакции.

Он, как и стандартная энергия Гиббса реакции, соответствует ситуации, когда в полуэлементах поддерживаются одномолярные концентрации (активности) всех участников процесса.

Помимо $\Delta\Psi^{\circ}_{pц}$, используют и т.н. кажущуюся величину, $\Delta\Psi'_{pц}$, от-

носящуюся (как и $\Delta G'_{pц}$) к $pH = 7$.

Г. Уравнение (14.96, а) называется *уравнением Нернста*: оно связывает $\Delta\Psi_{pц}$ с концентрациями участников.

в) Зависимость $\Delta\Psi_{pц}$ от температуры.

А. В п.10.3.2 мы отмечали: если энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры, то для энергии Гиббса температурная зависимость такова:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}_{pц}}{\partial T} \right)_p = -\Delta S^{\circ}_{pц} \quad (10.75).$$

Б. Теперь, исходя из (14.95, а), можно записать аналогичную зависимость и для $\Delta\Psi^{\circ}_{pц}$:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \Delta\Psi^{\circ}_{pц}}{\partial T} \right)_p = \frac{-\Delta S^{\circ}_{pц}}{z \cdot F}} \quad (14.97).$$

Производная $\partial(\Delta\Psi^{\circ}_{pц})/\partial T$ называется *температурным коэффициентом ЭДС*. Как видим, последний полностью определяется энтропией реакции.

В. Следовательно, если экспериментально определить $\Delta\Psi^{\circ}_{pц}$ при какой-то температуре, то можно рассчитать энергию Гиббса реакции при этой температуре (по ф-ле (14.95)).

А если к тому же экспериментально оценить и температурный коэффициент ЭДС, то по ф-ле (14.97) найдём также энтропию реакции.

После этого легко получить и третью термодинамическую характеристику реакции - $\Delta H^{\circ}_{pц}$.

г) А. Отсюда видна практическая польза представления об $\Delta\Psi_{pц}$: если на основе ОВР может быть составлен гальванический элемент, то измерение его ЭДС (при бесконечно малом токе !) позволяет оценить обычные термодинамические характеристики этой реакции.

Б. Но мы уже отмечали, что величины $\Delta\Psi^{\circ}_{pц}$ широко используются и сами по себе - как самостоятельные характеристики реакции.

В. (*) С моей точки зрения, это мало оправданно. -

И. Никакой новой информации, по сравнению с $\Delta G_{pц}$, величина $\Delta\Psi_{pц}$ не несёт.

II. В то же время, она применима к реакциям только одного типа - ОВР, - тогда как понятие энергии Гиббса универсально.

Поэтому в качестве термодинамической характеристики реакции во всех случаях лучше применять $\Delta G^\circ_{\text{рц}}$.

14.4.5. Электродные потенциалы

а) Величину $\Delta \Psi_{\text{рц}}$ можно записать как разность потенциалов отдельных электродов (полуэлементов):

$$\Delta \Psi_{\text{рц}} = \varphi_2 - \varphi_1 ; \quad \Delta \Psi^\circ_{\text{рц}} = \varphi^\circ_2 - \varphi^\circ_1 \quad (14.98, \text{а-б}).$$

б) А. Подставим эти выражения в (14.96,а) и разобьём P_c (произведение концентраций) на сомножители, относящиеся к каждому из полуэлементов.

Тогда уравнение Нернста тоже разбивается на два выражения вида:

$$\varphi_1 = \varphi^\circ_1 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \times \ln \frac{c(Rd_1)^\beta}{c(Ox_1)^\alpha} = \varphi^\circ_1 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \times \ln \frac{c(Ox_1)^\alpha}{c(Rd_1)^\beta}$$

(14.99, а).

где Rd_1 и Ox_1 - участники соответствующей полуреакции,

φ°_1 - стандартное значение потенциала этой полуреакции,

а α и β - стехиометрические коэффициенты.

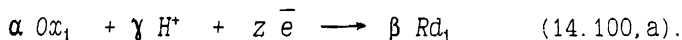
Б. Таким образом, получается зависимость электродного потенциала φ_1 от концентраций компонентов ОВ пары.

Она тоже считается одной из форм уравнения Нернста.

В. Нередко в ней полагают $T = 298 \text{ K}$; кроме того, подставляют константы R и F и переходят к десятичному логарифму:

$$\varphi_1 \approx \varphi^\circ_1 + \frac{0.059}{z} \times \lg \frac{c(Ox_1)^\alpha}{c(Rd_1)^\beta} \quad (14.99, б).$$

в) А. Часто среди участников полуреакции фигурируют не только формы Rd_1 и Ox_1 , но и другие компоненты - например, протоны:



Мы встречались с этим в реакции (14.88).

Б. Тогда в уравнении Нернста должны фигурировать и эти компоненты, что для приведенного примера выглядит следующим образом:

$$\varphi_1 \approx \varphi^0_1 + \frac{0,059}{z} \times \lg \frac{c(Ox_1)^\alpha \cdot c(H^+)^\delta}{c(Rd_1)^\beta} \quad (14.100, б).$$

г) А. Соответственно, в обозначении электродного потенциала указывают все вещества, связанные восстановительным (окислительным) переходом:

$\varphi(Ox/Rd)$ для двухкомпонентной полуреакции,

$\varphi(Ox, H^+/Rd)$ для ситуации вида (14.100, а).

Б. Причём, первым обычно указывают более окисленное вещество.

д) А. Нередко одна из двух концентраций (активностей), фигурирующих в формуле (14.99), равна 1.

Так, например, обстоит дело с элементом Даниэля-Якоби (14.83): активность вещества в твёрдой фазе принимается за 1.

Поэтому потенциал любого полуэлемента этой системы зависит от концентрации только одного вещества:

$$\varphi(Zn^{2+}/Zn) = \varphi^0(Zn^{2+}/Zn) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \times \ln c(Zn^{2+}) \quad (14.101, а),$$

$$\varphi(Cu^{2+}/Cu) = \varphi^0(Cu^{2+}/Cu) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \times \ln c(Cu^{2+}) \quad (14.101, б).$$

Б. Эти формулы, по существу, аналогичны выражениям для химического потенциала:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \cdot \ln c_1 \quad (10.19, б).$$

В. Однако для использования электродных потенциалов надо знать их стандартные значения, φ^0_1 .

14.4.6. Редокс-потенциалы

а) А. Чтобы приписать стандартным потенциалам φ^0_1 то или иное значение, необходима определённая точка отсчёта.

Б. Как мы уже говорили, такой точкой отсчёта является стандартный потенциал **водородного электрода** (14.85), принимаемый за нуль:

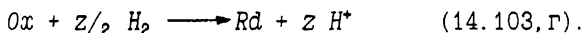
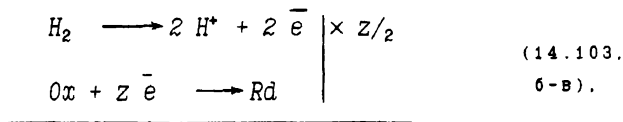
$$\boxed{\varphi^{\circ}(\text{H}^{+}/\text{H}_2, \text{Pt}) = 0} \quad (14.102).$$

б) А. Когда с этим электродом соединяют какой-то другой полуэлемент (например, с ОВ парой Ox/Rd),

то, в силу условия (14.102), стандартный потенциал второго полуэлемента просто равен возникающей ЭДС (в стандартных условиях):

$$\varphi^{\circ}(\text{Ox/Rd}) = \Delta\Psi^{\circ}_{\text{рц}} + \varphi^{\circ}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = \Delta\Psi^{\circ}_{\text{рц}} \quad (14.103, \text{а}).$$

Б. При этом ЭДС соответствует следующим полуреакциям и суммарной реакции:



в) А. Обратим внимание, что за положительное направление реакции в гальваническом элементе принимается восстановление вещества водородом, а не наоборот.

Б. Т.е., если реакция (14.103, г), действительно, идёт в прямую сторону, то измеряемое значение ЭДС, а значит и потенциал $\varphi^{\circ}(\text{Ox/Rd})$, считается *положительным*.

Если же вещество, напротив, не восстанавливается, а окисляется водородом, то ЭДС и $\varphi^{\circ}(\text{Ox/Rd})$ считаются *отрицательными*.

В. Это вполне соответствует общим правилам определения знака потенциала. -

В самом деле, при прямом направлении реакции электроны перетекают от водородного электрода к электроду пары Ox/Rd ;

следовательно, последний обладает *положительным зарядом*, чему соответствует и *положительный потенциал* (п. 14.1.1).

г) Такие электродные потенциалы, измеренные относительно водородного полуэлемента при указанном способе определения их знака, называются **редокс-потенциалами**.

Они характеризуют окислительно-восстановительные свойства соответствующей ОВ пары в сравнении со свойствами пары H^{+}/H_2 .

д) А. Вот стандартные редокс-потенциалы некоторых окислительно-восстановительных пар. -

Табл. 14. III

ОВ пара	Li^+/Li	Zn^{2+}/Zn	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	Cu^{2+}/Cu	$1/2 \text{O}_2, 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$
$\varphi^0 (0x/\text{Rd}), \text{ В}$	-3,045	-0,763	0	+0,337	+1,229

Б. В соответствии с вышесказанным,

I. при отрицательных значениях редокс-потенциала сродство ОВ пары к электронам меньше, чем у водородной пары,

II. а при положительных значениях $\varphi^0 (0x/\text{Rd})$, напротив, сродство ОВ пары к электронам выше.

е) А. При этом, как $\Delta G^0_{\text{рц}}$ и $\Delta \Psi^0_{\text{рц}}$, стандартные потенциалы относятся к одномолярным концентрациям всех участников, в т.ч. и протонов (если они тоже участвуют в реакции), т.е. к $\text{pH} = 0$.

Б. Поэтому для биолога более важны т.н. кажущиеся редокс-потенциалы, $\varphi' (0x/\text{Rd})$, которые относятся к $\text{pH} = 7,0$ (и одномолярным концентрациям всех остальных реагентов).

В. Найти эти значения можно, исходя из стандартных и используя уравнение Нернста (14.100, б).

Например, для водородного полуэлемента получаем:

$$\begin{aligned} \varphi' (\text{H}^+/\text{H}_2) &\approx \underbrace{\varphi^0 (\text{H}^+/\text{H}_2)}_0 + \frac{0,059}{2} \times \lg \frac{a(\text{H}^+)^2}{a(\text{H}_2)_{\text{газ}}} \approx \quad (14.104, \text{ а}) \\ &\approx \frac{0,059}{2} \times 2 \lg c(\text{H}^+) = \underline{-0,413 \text{ В}} \quad (14.104, \text{ б}). \end{aligned}$$

Здесь учтено,

что в ходе полуреакции переносятся $z=2$ электрона,

что активность газообразного H_2 при $P = 1 \text{ атм}$ принимается за 1

и что при $\text{pH}=7$ $c(\text{H}^+) = 10^{-7}$.

ж) А. Примеры кажущихся редокс-потенциалов приведены в таблице. -

Табл. 14. IV

ОВ пара	$2H^+/H_2$	Пируват/ лактат	Фумарат/ сукцинат	$1/2 O_2, 2H^+/H_2O$
$\varphi' (0x/Rd), B$	-0,413	-0,190	+0,036	+0,816

Б. Нетрудно, в частности, видеть, что для последней пары кажущееся значение потенциала меньше стандартного (см. предыдущую таблицу) на те же 0,413 В, что и для водородной пары.

е) А. Зная редокс-потенциалы соответствующих пар, можно оценить термодинамические характеристики

конкретных электродов и гальванических элементов,

а также просто химических реакций, даже и не используемых для создания технических устройств.

Б. И обратно: по известным термодинамическим параметрам ОВР часто находят редокс-потенциалы пар органической природы (для которых, как мы говорили, создание полуэлементов обычно затруднено).

В. Ниже приводятся некоторые виды таких расчётов. В основе их - формулы

$$\Delta \Psi_{pc} = \varphi_2 - \varphi_1 ; \quad \Delta \Psi^0_{pc} = \varphi^0_2 - \varphi^0_1 \quad (14.98, a-b),$$

где в качестве φ_2 (φ^0_2) должен фигурировать потенциал пары, служащей **окислителем**.

Другой ключевой формулой является уравнение Нернста.

14.4.7. Расчёт характеристик электродов и гальванических элементов

"Пройдёмся" по тем электродам и элементам, которые встречались выше.

а) Элемент Даниэля-Якоби (14.83) при одномолярных концентрациях ионов.

А. Исходя из положения $\varphi^0(Zn^{2+}/Zn)$ и $\varphi^0(Cu^{2+}/Cu)$ в табл. 14. III, заключаем, что окислителем является пара Cu^{2+}/Cu (как имеющая большее сродство к электронам).

Б. Используя формулы (14.101, а-б), находим:

$$\Delta \Psi^0 = \varphi^0_2 - \varphi^0_1 = \varphi^0(Cu^{2+}/Cu) - \varphi^0(Zn^{2+}/Zn) = +1,1 B \quad (14.105).$$

Очевидно, таков же электрический потенциал реакции (14.82, а).

б) Водородный электрод (14.85).

А. Его редокс-потенциал зависит от pH среды, заполняющей электрод. По аналогии с расчётом (14.104), при нормальном давлении (1 атм) газообразного H_2 приходим к следующему виду этой зависимости:

$$\varphi(H^+/H_2) \approx \frac{0,059}{2} \times 2 \lg c(H^+) \approx \underline{0,059 \cdot pH} \quad (14.106, \text{ а}).$$

Б. Известны т.н. концентрационные гальванические элементы. Они отличаются от обычных (химических) гальванических элементов тем, что в них оба электрода содержат одну и ту же ОВ пару. И разность потенциалов возникает только за счёт различия концентраций электролитов.

В частности, такой элемент может быть создан из двух водородных электродов. Тогда

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 \approx 0,059 \cdot (pH_2 - pH_1) \quad (14.106, \text{ б}).$$

в) Хлорсеребряный электрод (14.86).

А. Как мы отмечали, при его функционировании сочетаются два процесса -

растворение плохо растворимой соли $AgCl$ с одновременной диссоциацией на ионы; при этом произведение растворимости равно

$$P_p = c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = 1,78 \cdot 10^{-10} \quad (14.107, \text{ а});$$

восстановление иона - $Ag^+ + e \rightarrow Ag$, где

$$\varphi^0(Ag^+/Ag) = 0,799 \text{ В} \quad (14.107, \text{ б}).$$

Б. Следовательно, потенциал хлорсеребряного электрода - это, по существу, потенциал пары Ag^+/Ag :

$$\varphi(AgCl/Ag/Cl^-) = \varphi(Ag^+/Ag) \quad (14.108).$$

В. Но стандартные потенциалы данных систем различны:

$\varphi^0(Ag^+/Ag)$ соответствует условию $a(Ag^+) = 1$,

а $\varphi^0(AgCl/Ag/Cl^-)$ - условию $a(Cl^-) = 1$.

Т.е. уравнения Нернста имеют вид:

$$\begin{aligned} \varphi(Ag^+/Ag) &= \varphi^0(Ag^+/Ag) + 0,059 \cdot \lg c(Ag^+) = \\ &= \varphi^0(Ag^+/Ag) - 0,059 \cdot \lg c(Cl^-) / P_p \end{aligned} \quad (14.109, \text{ а}).$$

$$\varphi(AgCl/Ag/Cl^-) = \varphi^0(AgCl/Ag/Cl^-) - 0,059 \lg c(Cl^-) \quad (14.109, \text{ б}).$$

Г. Приравнивая, в соответствии с (14.108), эти выражения, находим стандартный потенциал хлорсеребряного электрода:

$$\varphi^0(\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-) = \varphi^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \cdot \lg P_p \approx \underline{0,222 \text{ В}} \quad (14.110).$$

(+0,799)

Т.е. здесь исходный стандартный потенциал (потенциал пары Ag^+/Ag) сильно уменьшается за счёт того, что соль AgCl , приводящая к образованию данной пары, очень плохо растворима.

Д. Аналогичный подход справедлив в отношении и других электродов второго рода.

г) Хингидронный электрод (14.88). Его потенциал равен:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \times \ln \frac{c(\text{хинон}) \cdot c(\text{H}^+)^2}{c(\text{гидрохинон})} \approx \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \cdot 2 \lg c(\text{H}^+) =$$

(14.111, а-в).

$$= \underline{0,699 - 0,059 \cdot \text{pH}}$$

Здесь учтено, что, несмотря на превращение некоторого количества хинона в гидрохинон, концентрации этих веществ в растворе практически одинаковы в силу эквимолекулярного образования их из хингидрона.

14.4.8. Другие расчёты, связанные с редокс-потенциалами

а) Расчёт потенциалов одних пар по потенциалам других пар.

А. Подобный расчёт нами был продемонстрирован в случае хлорсеребряного электрода.

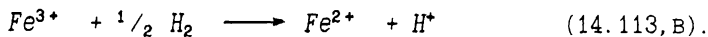
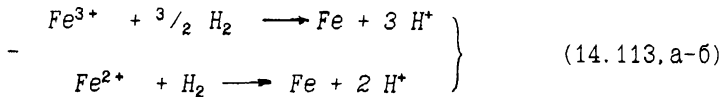
Но могут быть и иные ситуации, когда становится возможен такой расчёт.

Так, в справочных таблицах приводятся следующие редокс-потенциалы:

$$\varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,036 \text{ В}, \quad \varphi^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,440 \text{ В} \quad (14.112, \text{ а-б}).$$

Как, исходя из этого, найти потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$? Именно эта пара имеет большое биологическое значение, поскольку функционирует во многих белках.

Б. Запишем реакции, которым соответствуют исходные редокс-потенциалы, и вычтем из первой вторую:



Результат и есть та реакция, которой отвечает искомый потенциал.

В. Удобно действовать через энергию Гиббса, т.е. применить ф-лы (14.95):

$$\Delta G^0 (\text{a}) = 3F \cdot \varphi^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) ; \quad \Delta G^0 (\text{б}) = 2F \cdot \varphi^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) \quad \begin{array}{l} (14.114. \\ \text{a-b}); \end{array}$$

$$\Delta G^0 (\text{в}) = \Delta G^0 (\text{a}) - \Delta G^0 (\text{б}) \quad (14.114, \text{в});$$

$$\varphi^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \frac{\Delta G^0 (\text{в})}{1 \cdot F} = 3 \cdot \varphi^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) - 2 \cdot \varphi^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = \underline{0.772 \text{ В}} \quad (14.114, \text{г}).$$

б) Расчёт $\Delta \Psi_{\text{рц}}$ и $\Delta G_{\text{рц}}$ по φ_1 .

А. Здесь, следовательно, речь идёт об оценке термодинамических характеристик окислительно-восстановительной реакции по редокс-потенциалам.

Б. Принцип расчёта совершенно таков же, как при расчёте ЭДС соответствующего гальванического элемента.

Иначе говоря, вновь используются формулы

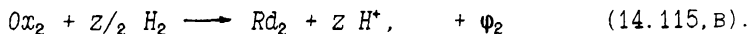
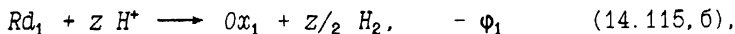
$$\Delta \Psi_{\text{рц}} = \varphi_2 - \varphi_1 \quad (14.98), \quad \Delta G_{\text{рц}} = -z \cdot F \cdot \Delta \Psi_{\text{рц}} \quad (14.95)$$

и, при необходимости, уравнение Нернста.

В. Таким образом, некоторая реакция



(где окислителем является вещество 2) фактически разбивается на две стандартные реакции с участием водородной пары:



Первая реакция создавала бы потенциал $-\varphi_1$, вторая - потенциал

$+\varphi_2$; результирующий же потенциал реакции и определяется формулой (14.98, а).

Г. Обратим внимание на знаки величин: если в результате расчёта по редокс-потенциалам оказывается, что $\Delta\Psi_{\text{рц}} > 0$,

то, в соответствии с (14.95), $\Delta G_{\text{рц}} < 0$ - реакция является экзергонической.

Д. Пример - окисление сукцината в фумарат свободным кислородом:



Использование данных из табл. 14.IV и приведённых выше формул даёт:

$$\Delta\Psi'_{\text{рц}} = \varphi'(\frac{1}{2} \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) - \varphi'(\text{Сук.}, \text{Фум.}) = \underline{0,780 \text{ В}} \quad (14.117, \text{а}).$$

$$\Delta G'_{\text{рц}} = -z \cdot F \cdot \Delta\Psi'_{\text{рц}} = -2 \times 96485 \frac{\text{кДж}}{\text{В} \cdot \text{моль}} \times 0,780 \text{ В} \approx \underline{-150 \text{ кДж/моль}} \quad (14.117, \text{б}).$$

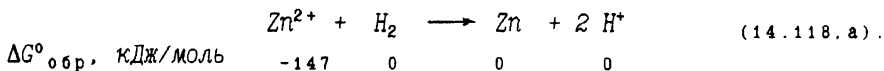
в) Обратный расчёт φ_1 по $\Delta G_{\text{рц}}$.

А. В случае органических ОВ пар, как мы отмечали, чаще проводится обратный расчёт - редокс-потенциалов по энергии Гиббса ОВР.

В качестве примера можно было бы привести только что рассмотренную реакцию, где вычисления выполнимы и в обратном порядке.

Б. Вот ещё пример подобного рода - расчёт $\varphi^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ по энергиям Гиббса образования.

Записываем реакцию с водородом:



Отсюда

$$\Delta G^{\circ}_{\text{рц}} = +147 \text{ кДж/моль} \quad (14.118, \text{б})$$

и

$$\varphi^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \Delta\Psi^{\circ}_{\text{рц}} = -\Delta G^{\circ}_{\text{рц}}/2 \cdot F = \underline{-0,762 \text{ В}} \quad (14.118, \text{в}).$$

что практически совпадает с величиной, приведённой в табл.14.III.

14.4.9. Потенциометрия

а) А. Тем не менее, во многих случаях создание (на основе ОВ

пар) электродов и гальванических элементов возможно.

Это делает потенциометрию (измерение ЭДС таких элементов) важным методом физико-химического анализа.

Б. Укажем некоторые применения данного метода:

Об одном из них сказано уже достаточно. Имеется в виду определение термодинамических характеристик ОВ реакции.

При этом речь идёт не только о $\Delta G_{pц}$ и $\Delta G^{\circ}_{pц}$, но и о таких величинах, как K_p , $\Delta H^{\circ}_{pц}$ и $\Delta S^{\circ}_{pц}$.

Действительно, по $\Delta G^{\circ}_{pц}$ нетрудно рассчитать и константу равновесия K_p (10.37).

А определив таким образом K_p при нескольких температурах, можно найти энтальпию реакции, $\Delta H^{\circ}_{pц}$ (10.82).

После чего не составляет труда рассчитать и энтропию реакции, $\Delta S^{\circ}_{pц}$ (10.81,б).

В. Вот ещё некоторые возможности потенциометрии. -

б) Определение коэффициента активности, γ .

А. Пусть для некоей ОВ пары известен стандартный редокс-потенциал, $\varphi^{\circ}(Ox/Rd)$.

I. В соответствии с определением, эта величина относится к единичной активности соответствующих веществ.

II. И пусть редокс-потенциал пары, $\varphi(Ox/Rd)$, зависит от активности только одного из участников, например, Rd :

$$\varphi(Ox/Rd) = \varphi^{\circ}(Ox/Rd) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln c(Rd) \cdot \gamma_{Rd} = \quad (14.119, a)$$

$$= \varphi^{\circ}(Ox/Rd) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln c(Rd) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \gamma_{Rd} \quad (14.119, б).$$

Так, с учётом отличия активности от концентрации (8.100), выглядит уравнение Нернста в данном случае.

III. Тогда следует

взять ту молярную концентрацию $c(Rd)$, которая нас интересует, измерить соответствующий ей потенциал $\varphi(Ox/Rd)$

и по формуле (14.119,б) рассчитать третий член её правой части, после чего нетрудно найти и сам коэффициент активности γ_{Rd} .

Б. Теперь пусть стандартный потенциал, $\varphi^{\circ}(Ox/Rd)$, не известен.

I. Тогда используют предельную формулу Дебая-Хюккеля (8.118,а) для ионов определённого вида:

$$\lg \gamma \approx -0,52 \cdot z_1^2 \cdot \sqrt{I} \quad (14.120),$$

где I - ионная сила раствора (8.101, а).

II. В частности, для чистого раствора 1,1-зарядного электролита

$$\sqrt{I} = \sqrt{c}, \text{ откуда } \lg \gamma \sim \sqrt{c}; \text{ и если } \sqrt{c} \rightarrow 0, \text{ то } \gamma \rightarrow 1 \quad (14.121, \text{ б-в}).$$

Отсюда следует, что при стремлении \sqrt{c} к нулю правая часть формулы (14.119, б) стремится к двучленному выражению:

$$\varphi(0x/Rd) \longrightarrow \varphi^0(0x/Rd) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln c(Rd) \quad (14.122, \text{ а}).$$

И наоборот: стандартный редокс-потенциал есть предел следующего выражения:

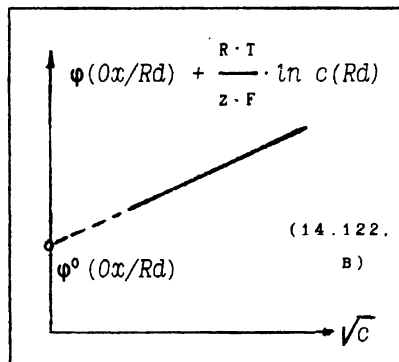
$$\varphi^0(0x/Rd) = \lim_{\sqrt{c} \rightarrow 0} \left[\varphi(0x/Rd) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln c(Rd) \right] \quad (14.122, \text{ б}).$$

III. Следовательно, надо экспериментально определить потенциал $\varphi(0x/Rd)$ при разных концентрациях электролита,

построить на основании этого зависимость от \sqrt{c} того выражения, которое стоит в правой части формулы (14.122, б),

и найти предел этой зависимости в нуле.

IV. Тем самым найден стандартный редокс-потенциал, после чего нет препятствий к использованию полной формулы (14.119, б) при произвольной концентрации.



в) Определение концентраций с помощью потенциометрии.

А. Мы уже упоминали о таком применении потенциометрии, как определение pH растворов, т.е. концентрации водородных ионов.

Напомним, что здесь пригодны те электроды, чей потенциал зависит от pH .

В связи с этим упоминались водородный, хингидронный и стеклян-

ный электроды.

Б. Добавим, что измерение pH создаёт следующие дополнительные возможности.

I. Можно найти константу кислотности слабой кислоты или слабого основания.

Для этого надо составить эквимольную буферную смесь данной кислоты и её соли с сильным основанием.

Согласно уравнению Гендерсона-Хассельбаха (8.68), в этом случае измеряемое значение pH просто совпадёт с pK_a .

II. Измеряя pH , можно оценить также буферную ёмкость раствора (8.99, а-б) и другие связанные с pH характеристики.

14.4.10. Потенциометрическое титрование

а) А. Подчас для измерения концентрации какого-то вещества требуется последовательно измерять ЭДС элемента по мере добавления титранта.

Причём, происходящей при этом реакцией может быть не только нейтрализация кислот щёлочью, но многие другие -

окислительно-восстановительные, р-ции осаждения, комплексообразования и т.д.

Б. Во всех таких случаях добавление соответствующего титранта может менять ЭДС гальванического элемента и позволяет оценить точку титрования. -

В этой точке происходит резкое изменение ЭДС элемента.

б) Пример - титрование раствора $FeCl_3$ раствором $SnCl_2$.

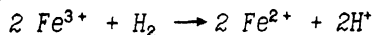
Пусть надо определить в растворе концентрацию соли $FeCl_3$.

А. Составим гальванический элемент (14.123):

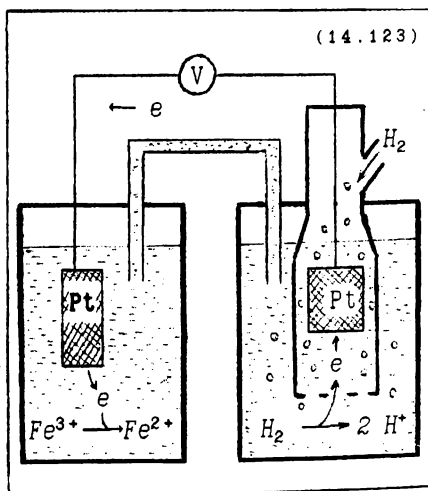
один электрод - водородный.

другой - редокс-электрод с исследуемым раствором $FeCl_3$.

Б. В принципе, некоторое количество ионов Fe^{3+} могло бы восстанавливаться за счёт окисления H_2 :



(14.124. а).



Действительно, используя (14.114, Г), находим:

$$\Delta\psi^0 = \varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^0(\text{H}_2/\text{H}^+) \approx +0,77 \text{ В} \quad (14.124, \text{б}),$$

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot \Delta\psi^0 \approx -150 \text{ кДж/моль} \quad (14.124, \text{в}).$$

Но это, из-за высокого сопротивления во внешней цепи, — процесс очень медленный, так что данной реакцией можно пренебречь.

Поэтому будем считать, что вначале в левом полуэлементе ОВ пары ещё нет, т.е. имеется только один её компонент — ионы Fe^{3+} .

В. Начнём добавлять к раствору FeCl_3 в данном полуэлементе раствор соли SnCl_2 . Будет происходить реакция:



Следовательно, в полуэлементе появятся ионы Fe^{2+} и образуется ОВ пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

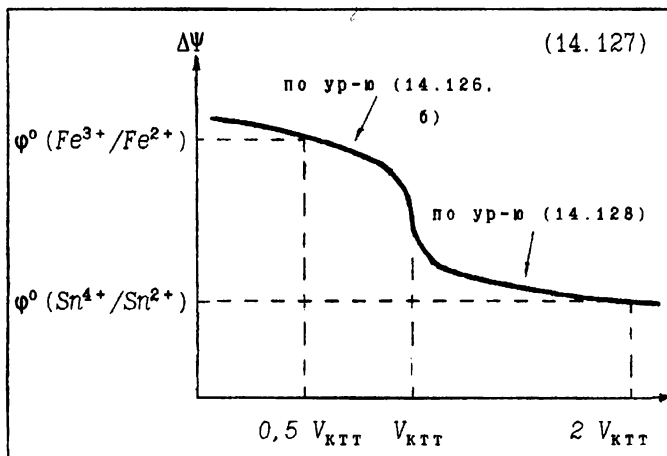
Причём, измеряемая ЭДС такова:

$$\begin{aligned} \Delta\psi &= \varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^0(\text{H}_2/\text{H}^+) = \varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \\ &= \varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \times \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \quad (14.126, \text{а-б}). \\ & \quad (+0,77 \text{ В}) \end{aligned}$$

Г. По мере добавления SnCl_2 отношение $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$ будет возрастать, а измеряемая ЭДС снижаться.

Это показано на графике.

Д. В критической точке титрования будет оттитрова-



но всё количество Fe^{3+} ,

так что в растворе останутся только продукты реакции - ионы Fe^{2+} и Sn^{4+} .

Следовательно, ОВ пары в растворе вновь больше нет.

Е. При дальнейшем добавлении раствора $SnCl_2$ в системе возникнет новая ОВ пара - Sn^{4+}/Sn^{2+} ,

т.е. теперь измеряемая разность потенциалов будет определяться компонентами этой пары:

$$\Delta \Psi = \varphi^0 (Sn^{4+}/Sn^{2+}) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \times \ln \frac{c(Sn^{4+})}{c(Sn^{2+})} \quad (14.128).$$

(+0,15 В)

Стандартный редокс-потенциал здесь гораздо ниже, чем у предыдущей пары (почему, собственно, пара Sn^{4+}/Sn^{2+} и служит восстановителем).

Поэтому измеряемая ЭДС сильно снижается. И на графике (14.127) мы получаем вторую ветвь кривой титрования.

Ж. Следовательно, $V_{ктт}$ (критический объем титрования) можно найти по точке перегиба этой кривой.

З. Далее применяем закон эквивалентов (6.38,б):

в к.т.т. исходное количество $FeCl_3$ в растворе (n_1) равно количеству добавленной соли $SnCl_2$ (n_2):

$$n_1 = n_2, \text{ или } c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2, \text{ откуда } c_1 = c_2 \cdot V_1 / V_{ктт} \quad (14.129, \text{ а-в}).$$

где V_1 - исходный объем раствора $FeCl_3$.

И. С помощью этого метода можно найти также стандартные редокс-потенциалы обеих ОВ пар, если они неизвестны. -

И. Действительно,

$$\text{при } V_2 = 0,5 V_{ктт} \quad c(Fe^{3+}) = c(Fe^{2+}) \quad (14.130, \text{ а-б}).$$

Так что измеряемая ЭДС равна $\varphi^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+})$, как и показано на графике (14.127).

II. Аналогично,

$$\text{при } V_2 = 2 V_{ктт} \quad c(Sn^{2+}) = c(Sn^{4+}) \quad (14.131, \text{ а-б}).$$

Следовательно, в этой точке титрования ЭДС равна $\varphi^0 (Sn^{4+}/Sn^{2+})$.

Глава 15. Осмотические явления, обусловленные полупроницаемыми мембранами

А. В третий раз (после параграфа 10.1 и главы 12) мы обращаемся к осмотическим явлениям, т.е. к процессам, в ходе которых меняются только концентрации веществ.

Б. В данной главе речь будет идти о ситуациях, когда растворы разделены полупроницаемой мембраной.

В. I. В одном случае мембраны проницаемы только для молекул растворителя; это обуславливает возникновение т.н. осмотического давления.

II. В другом случае мембраны непроницаемы для высокомолекулярных заряженных веществ (например, белков), но проницаемы для воды и низкомолекулярных ионов. При этом возникает т.н. эффект Гиббса-Доннана.

Г. Обе эти ситуации имеют прямое отношение к биологии, т.к. указанными свойствами обладают многие биологические мембраны.

Д. Молекулярной основой проходящих при этом процессов опять-таки является диффузия (глава 12),

а их энергетический анализ базируется на формулах расчёта осмотической энергии (параграф 10.1).

15.1. Осмотическое давление

15.1.1. Основные сведения

а) Исходная система (15.1).

А. Пусть

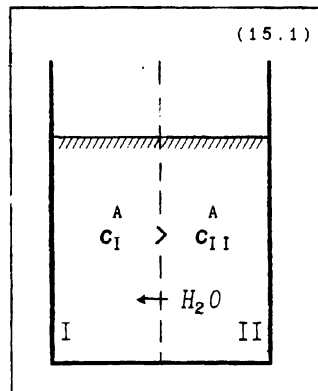
I. два отсека (I и II) содержат раствор вещества А в воде или ином растворителе;

II. отсеки разделены мембраной, проницаемой только для растворителя;

III. концентрация в отсеке I больше, чем в отсеке II.

Б. Если мембрана была бы проницаемой для вещества А,

то началось бы самопроизвольное пере-



мещение данного вещества в направлении $I \rightarrow II$.

Это повышало бы общую энтропию рассматриваемой системы,

а результирующее значение ΔG было бы отрицательным (п. 12.1.1).

Т.е. процесс проходил бы в полном соответствии со вторым началом термодинамики.

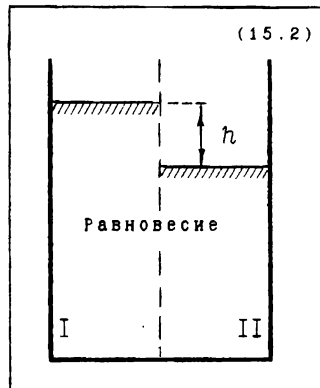
В. В нашем случае (когда вещество А не может двигаться через мембрану) то же термодинамическое стремление к выравниванию концентраций реализуется иным способом -

за счёт перемещения растворителя в направлении $II \rightarrow I$.

т.е. в отсек с более высокой концентрацией.

Г. Поэтому уровень жидкости, а с ним и гидростатическое давление, в этом отсеке становятся больше, чем в отсеке II (15.2).

Д. При некоторой разнице уровней h наступит равновесие, и перемещение растворителя прекратится.



б) Определение осмотического давления.

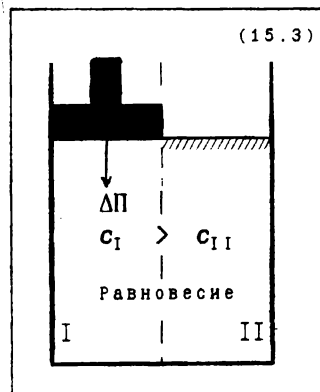
А. Если приложить к раствору в отсеке I дополнительное давление определённой величины ΔP ,

то можно предотвратить указанное перемещение растворителя (15.3).

Б. Это давление называется **разницей осмотических давлений** отсеков.

В. Самим же **осмотическим давлением** П в произвольном отсеке (напр. I) называется давление, которое надо приложить к отсеку,

чтобы воспрепятствовать перемещению в него растворителя из отсека с **чистым растворителем**, отделённого полупроницаемой мембраной.



в) Формула Вант-Гоффа.

А. Для разбавленных растворов осмотическое давление выражается эмпирической формулой Вант-Гоффа:

$$\Pi \approx i \cdot c \cdot R \cdot T$$

(15.4).

Здесь c - молярная концентрация растворённого вещества,

а i - т.н. *изотонический коэффициент*.

Б. Коэффициент i делает поправку на два обстоятельства - то, что при растворении электролитов их диссоциация увеличивает концентрацию частиц,

и то, что в случае *сильных* электролитов взаимодействие ионов снижает их эффективную концентрацию.

В. Для слабых электролитов изотонический коэффициент таков:

$$i = \alpha \cdot m_{\text{и}} + (1 - \alpha) \quad (15.5.)$$

(среднее число частиц, образ. из 1 молекулы) (вклад диссоциированных молекул) (вклад недиссоц. молекул) α).

где $m_{\text{и}}$ - число ионов, на которое распадается электролит;

α - степень диссоциации слабого электролита.

Отсюда

$$i = 1 + \alpha \cdot (m_{\text{и}} - 1) \quad (15.5, б).$$

Г. Для сильных же электролитов очевидна формула:

$$i = \gamma \cdot m_{\text{и}} \quad (15.6),$$

где γ - средний коэффициент активности сильного электролита.

Д. Для неэлектролитов, очевидно, $i = 1$.

Е. Суммируя, можно заключить, что

решающее значение в определении осмотического давления раствора играет **общая эффективная концентрация частиц**.

г) А. Уравнение (15.4) сходно по форме с уравнением

$$P = c \cdot R \cdot T \quad (7.6, б),$$

которое связывает давление и молярную концентрацию идеального газа и является прямым следствием уравнения состояния газа.

Б. Следовательно, осмотическое давление равно тому *газовому давлению*, которым обладало бы растворённое вещество,

если бы частицы, на которые оно диссоциирует, находились в газообразном состоянии и занимали бы (при той же температуре) объём, равный объёму раствора.

д) Размерность величин.

Давление, как известно, может выражаться в разных единицах (6.20-6.22).

Уравнение Вант-Гоффа позволяет получить Π в *атмосферах*, и в *паскалях*, но для этого надо подставлять соответствующие размерности концентрации и газовой постоянной:

$$[\Pi] = c \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right] \times R \left[0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right] \times T [\text{град}] = \text{атм} \quad (15.7, \text{а}),$$

$$[\Pi] = c \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \right] \times R \left[8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right] \times T [\text{град}] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^3} = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = \text{Па} \quad (15.7, \text{б}).$$

15.1.2. Закон Рауля

а) А. Хотя формула Вант-Гоффа и является эмпирической, она может быть выведена, исходя из ряда соотношений.

Б. Рассмотрим этот вывод, поскольку, кроме прочего, он приводит и к точной формуле расчёта осмотического давления.

В. Исходной посылкой рассуждений является закон Рауля. Суть его такова.

б) А. Пусть давление пара над чистым растворителем (т.е. когда молярная доля растворителя X_p равна 1) составляет P_0 (15.8, а).

Б. Если растворить нелетучее вещество А (15.8, б),

то давление пара над раствором снижается.

В. Действительно, в идеальном растворе неэлектролита среди поверхностных частиц доля **растворителя** уже меньше единицы: $X_p < 1$.

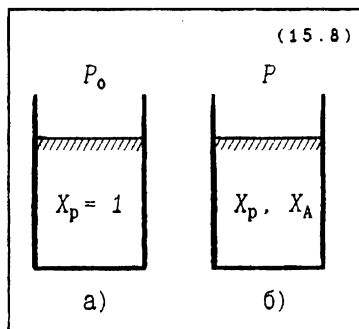
Соответственно, уменьшается число испаряющихся молекул.

в) А. Поэтому естественно, что давление над раствором прямо пропорционально молярной доле растворителя:

$$P = P_0 \cdot X_p$$

(15.9).

Это и составляет существо закона Рауля.



Б. Последний можно выразить также через молярную долю растворённого вещества A :

$$P = P_0 \cdot (1 - X_A), \quad \Delta P = P_0 - P = P_0 \cdot X_A, \quad \boxed{\Delta P/P_0 = X_A} \quad (15.10. \text{ а-в}).$$

Т.е. относительное понижение давления пара растворителя равно молярной доле растворённого вещества.

В. Если последнее является электролитом, в формуле фигурирует и изотонический коэффициент:

$$\Delta P/P_0 = i \cdot X_A \quad (15.10, \text{ г}).$$

15.1.3. Осмотический потенциал растворителя

а) Продолжая рассмотрение идейной основы формулы Вант-Гоффа, обратимся к такой системе из двух отсеков (15.11, где в отсеке I - раствор, а в отсеке II - чистый растворитель.

б) А. Растворитель, из-за разности его концентраций в отсеках, обладает некоторой разностью осмотического потенциала, $\Delta G_{осм}$.

что, собственно, и заставляет его двигаться в сторону снижения потенциала (в отсек I).

Б. Величина этой энергии (в расчёте на 1 моль растворителя) определяется отношением давлений над жидкостями в отсеках I и II:

$$\Delta G_p = RT \cdot \ln P/P_0 \quad (15.12).$$

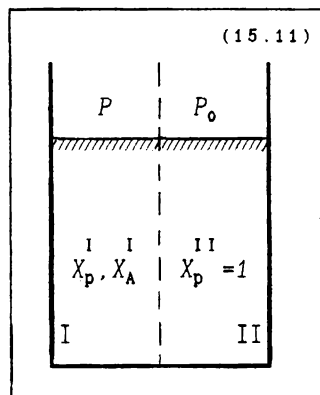
в) А. Действительно, перемещение некоторого небольшого количества растворителя из отсека II в отсек I можно осуществить и следующим способом:

I. испарить это количество из отсека II (т.е. при давлении P_0),

II. путём обратимого изотермического расширения полученного пара снизить его давление с P_0 до P (как описано в п.9.1.4).

III. сконденсировать его в отсеке I (т.е. при давлении P).

Б. Можно убедиться, что (в расчёте на 1 моль растворителя)



работы испарения и конденсации равны и противоположны по знаку:

$$-w_{\text{исп}} = P_0 \cdot (W_{I,0}^{\text{п}} - W_{I,0}^{\text{ж}}) = P_0 \cdot (RT/P_0 - W_0^{\text{ж}}) = \underline{RT - P_0 \cdot W_0^{\text{ж}}} \quad (15.13. \text{ а-в});$$

$$w_{\text{конд}} = P \cdot (W_{I,0}^{\text{п}} - W_{I,0}^{\text{ж}}) = P \cdot (RT/P - W_0^{\text{ж}}/X_p) = \underline{RT - P_0 \cdot W_0^{\text{ж}}} \quad (15.14. \text{ а-в})$$

Здесь $W_{I,0}^{\text{п}}$, $W_{I,0}^{\text{п}}$, $W_{I,0}^{\text{ж}}$ и $W_{I,0}^{\text{ж}}$ - объёмы, содержащие 1 моль растворителя в состоянии пара или в жидкости;

$W_0^{\text{ж}} = W_{I,0}^{\text{ж}}$ - мольный объём чистого растворителя,

а X_p - его мольная доля в растворе (индекс "I" опускаем)..

Причём, при переходе от (15.14,б) к (15.14,в) использован закон Рауля (15.9).

В. Из равенства работ $w_{\text{исп}}$ и $w_{\text{конд}}$ следует, что результирующее изменение энергии (при перемещении растворителя в направлении II \rightarrow I), действительно, сводится к *работе расширения пара* от давления P_0 до давления P ,

т.е., в соответствии с (9.7,б), сводится к (15.12).

г) А. Вновь используя закон Рауля, можно преобразовать формулу (15.12) к следующему виду:

$$\Delta G_p = RT \cdot \ln X_p \quad (15.15).$$

Б. Т.е. осмотический потенциал растворителя определяется его мольной долей.

д) А. Заметим: казалось бы, по аналогии с формулой (10.17), осмотический потенциал растворителя мы могли бы записать так:

$$\Delta G_p = RT \cdot \ln \frac{c_p^{\text{I}}}{c_p^{\text{II}}} \quad (15.16),$$

- т.е. выразить через отношение молярных концентраций растворителя в отсеках I и II, а не его мольных долей, как, по существу, имеет место в (15.15) (поскольку для отсека II $X_p = 1$).

Б. Но формула (10.17) верна для разбавленных растворов. Поэтому она справедлива для растворённого вещества А (если его

концентрация достаточно низка), но неприменима для самого растворителя.

15.1.4. Точная формула расчёта осмотического давления

а) Чтобы воспрепятствовать переходу растворителя из отсека II в отсек I, надо к раствору в отсеке I приложить такое давление, чтобы вызываемое им изменение энергии Гиббса растворителя компенсировало осмотический потенциал последнего:

$$\Delta G_{\text{давл}} = - \Delta G_p = - RT \cdot \ln X_p \quad (15.17).$$

б) А. С другой стороны, вспомним, что в обратимом процессе, где работа совершается только против давления, дифференциал энергии Гиббса равняется

$$dG = W \cdot dP - S \cdot dT \quad (9.117).$$

Б. Что касается сдвливания раствора, то это тоже обратимый процесс, а работа (даже против давления) здесь не совершается вовсе, поскольку жидкости практически несжимаемы.

Так что записанное соотношение справедливо и здесь.

В. С учётом же постоянства температуры, оно упрощается ещё более:

$$dG = W \cdot dP \quad (15.18, a).$$

Т.е. изменение энергии Гиббса при давлении на раствор определяется только изменением давления.

Г. В расчёте на 1 моль растворителя это можно переписать так:

$$\Delta G_{\text{давл}} = \bar{W}_p \cdot \Delta P = \bar{W}_p \cdot \Pi \quad (15.18, б-в),$$

где \bar{W}_p – парциальный мольный объём растворителя в растворе (равный в идеальном случае мольному объёму чистого растворителя, W_0^*),

Π – искомое осмотическое давление.

д) Наконец, сопоставим эту формулу с (15.17).

Тогда приходим к точной (в отличие от ф-лы Вант-Гоффа) формуле расчёта осмотического давления:

$$\Pi = - \frac{RT}{\bar{W}_p} \cdot \ln X_p \quad (15.19)$$

15.1.5. Переход к формуле

Вант-Гоффа

а) Формула же Вант-Гоффа - выражение приближенное (хотя используемое гораздо чаще, чем точная формула (15.19)).

При переходе к ней используются следующие упрощения. -

А. В разбавленном растворе парциальный мольный объем растворителя практически равен объему раствора, содержащему 1 моль растворителя:

$$\bar{W}_p \approx W_{I,0}^* \quad (15.20).$$

Б. От мольной доли растворителя можно приближенно перейти к количеству растворенного вещества:

$$-\ln X_p = -\ln(1 - X_A) \approx X_A = \frac{n_A}{n_p + n_A} \approx \frac{n_A}{n_p} \quad (15.21, \text{ а-г})$$

При этом в преобразовании (15.21,б) функция $\ln(1 - X_A)$ раскладывается в ряд Маклорена (2.82), где из-за малости X_A берётся лишь первый член разложения.

б) Подставляем (15.20) и (15.21,г) в (15.19):

$$P \approx \frac{RT}{W_{I,0}^*} \times \frac{n_A}{n_p} = \frac{RT \cdot n_A}{W_I^*} = \frac{RT \cdot c_A}{\quad} \quad (15.22, \text{ а-в}).$$

Здесь учтено, что произведение $W_{I,0}^* \cdot n_p$ равно объёму раствора (W_I^*), а отношение n_A/W_I^* - молярной концентрации растворённого вещества.

Тем самым мы и приходим к формуле Вант-Гоффа (15.4) при $i = 1$. Для электролитов надо вместо n_A писать в выкладках $i \cdot n_A$.

15.2. Эффект Гиббса-Доннана

Теперь обратимся к ситуациям, когда мембрана, разделяющая отсеки (компарменты), непроницаема для высокомолекулярных заряженных веществ.

но проницаема для растворителя и низкомолекулярных ионов.

15.2.1. Качественное описание

а) Рассматриваемая система (15.23).

А. Будем отсек, содержащий макромолекулы (M^Z^-), обозначать "*in*", а граничащий с ним отсек, лишенный этих макромолекул, - "*ex*".

Б. В обоих отсеках растворены низкомолекулярные ионы - Kam^+ и An^- (катионы и анионы), которые для простоты будем считать однозарядными.

Оба вида ионов свободно обмениваются между отсеками.

В. Макромолекулы пусть имеют отрицательный заряд $-Z$.

Г. Очевидно, общие суммы положительных и отрицательных зарядов в системе (т.е. в обоих отсеках) должны равняться друг другу:

$$n_o^K = n_o^A + Z \cdot n_{in}^M \quad (15.24, a),$$

Д. Отсюда, между прочим, следует, что общее содержание низкомолекулярных катионов (в обоих отсеках) больше, чем низкомолекулярных анионов:

$$n_o^K > n_o^A \quad (15.24, б),$$

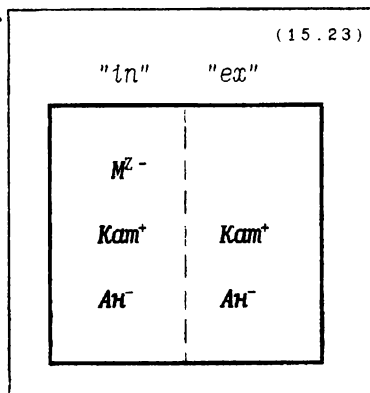
б) Существо эффекта.

А. Если бы отсек "*in*" не содержал макромолекул, то осмотические давления в отсеках были бы одинаковыми, т.к. все прочие вещества (растворитель и ионы) распределялись бы равномерно.

Б. Если бы макромолекулы в отсеке "*in*" были незаряженными, то они не влияли бы на распределение ионов, и осмотическое давление в отсеке "*in*" было бы выше на то давление, которое создается макромолекулами:

$$\Pi_{in} - \Pi_{ex} = c_{in}^M \cdot R \cdot T \quad (15.25),$$

В. В нашем же случае, когда макромолекулы заряжены, они



вызывают неравномерное распределение низкомолекулярных ионов между отсеками;

причём, такое, что концентрация этих ионов (Kam^+ и An^- вместе) в отсеке с макромолекулами оказывается больше.

Г. Это создаёт **дополнительный вклад в разницу осмотических давлений:**

$$\Pi_{in} - \Pi_{ex} > c_{in}^M \cdot R \cdot T \quad (15.26).$$

Данное явление и называется **эффектом Гиббса-Доннана.**

5.2.2. Объяснение эффекта

Чтобы понять, почему ионы распределяются неравномерно, достаточно полукачественного рассмотрения.

а) Действительно, представим, что ионы распределены равномерно, т.е. их концентрации в обоих отсеках, соответственно, равны:

$$c_{cp}^K = \frac{n_o^K}{W_{in} + W_{ex}} ; \quad c_{cp}^A = \frac{n_o^A}{W_{in} + W_{ex}} \quad (15.27, a-b).$$

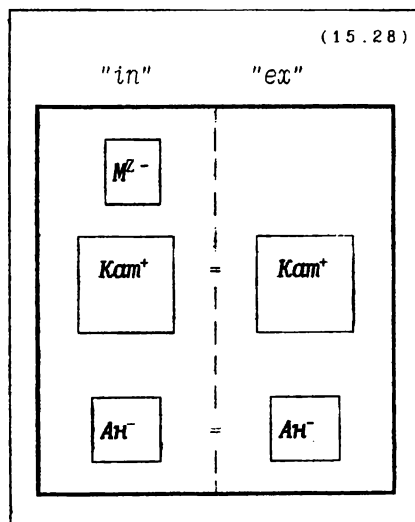
Это условно показано на схеме (15.28) одинаковыми размерами квадратов.

б) А. Тогда в отсеке "ex" количество положительных частиц будет больше, чем отрицательных:

$$n_{ex}^K = \frac{W_{ex}}{W_{in} + W_{ex}} \cdot n_o^K > \quad (15.29).$$

$$> n_{ex}^A = \frac{W_{ex}}{W_{in} + W_{ex}} \cdot n_o^A$$

что следует из соотношения (15.24, б).



Б. А из того, что в целом система не имеет заряда, вытекает, что в отсеке "in" должны преобладать отрицательные заряды (в составе M^Z- и An^-).

В. Т.е. между отсеками имеется разность электрических потенциалов.

В соответствии с (14.14), а также с учётом (15.29) и (15.24), она равна

$$\Delta\Psi_0 = \frac{n_{ex}^K - n_{ex}^A}{C} = \frac{W_{ex}}{W_{in} + W_{ex}} \times \frac{1}{C} \cdot Z \cdot n_{in}^M \quad (15.30, а-б).$$

Здесь C – электрическая ёмкость мембраны, разделяющей отсеки.

в) А. Наличие этой разности потенциалов заставляет перемещаться ионы: Kat^+ – в отсек "in", а An^- – в отсек "ex".

Б. Перемещение будет происходить до тех пор, пока для каждого вида ионов (отдельно Kat^+ и отдельно An^-)

возрастающий осмотический потенциал ($\Delta G_{осм}^0$) не уравнивается энергией уменьшающейся разности электрического потенциала:

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{осм}^0(K) &= \Delta G_{эл}^0(K) \\ \Delta G_{осм}^0(A) &= \Delta G_{эл}^0(A) \end{aligned} \right\}, \text{ где } \Delta G_{эл}^0(X) = Z_X \cdot F \cdot \Delta\Psi_p \quad (15.31, а-в)$$

В. Таким образом, и в состоянии равновесия будет сохраняться некая разность электрических потенциалов, $\Delta\Psi_p$ (т.н. потенциал Доннана),

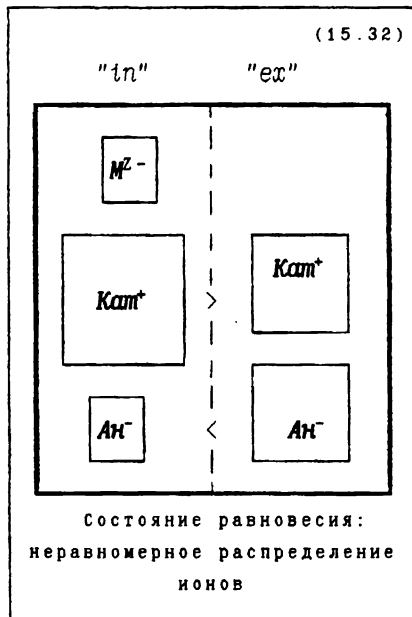
которая удерживает в отсеке "in" некоторый избыток Kat^+ ,

а в отсеке "ex" – избыток An^- (15.32).

г) А. При этом оказывается, что приток в "in" Kat^+ несколько превышает отток отсюда An^- .

Это и даёт дополнительный вклад в разности осмотического давления отсеков.

Б. Но доказать последнее утверждение и определить конкретную величину указанного вклада можно лишь с помощью расчёта.



15.2.3. Исходные формулы
для расчёта ΔP

а) Центральное соотношение.

А. Если Kat и An являются, как мы приняли, однозарядными ионами, то, согласно (15.31, а-в), равны и противоположны по знаку (в состоянии равновесия) их осмотические потенциалы:

$$\Delta G_{осм}^o(K) = - \Delta G_{осм}^o(A) \quad (15.33).$$

Б. Используем формулы расчёта последних (10.17) и применим квадратные скобки для обозначения равновесных концентраций веществ.

Тогда получим уравнение:

$$\frac{[K]_{in}}{[K]_{ex}} = \frac{[A]_{ex}}{[A]_{in}} \quad (15.34, а).$$

а из него:

$$[K]_{in} \cdot [A]_{in} = [K]_{ex} \cdot [A]_{ex} \quad (15.34, б).$$

В. Как видно, произведения концентраций Kat^+ и An^- для обоих отсеков между собой равны.

Это - основное соотношение, используемое для расчётов.

б) (•) Доказательство увеличения ΔP .

А. Обозначим через y прирост концентрации Kat^+ в отсеке "in" в процессе установления равновесия

(где в качестве исходного состояния принимается равномерное распределение ионов по отсекам),

а через x - убыль концентрации An^- в том же отсеке "in":

$$[K]_{in} = c_{cp}^K + y; \quad [A]_{in} = c_{cp}^A - x \quad (15.35, а-б).$$

Б. Соответственно, в отсеке "ex" изменение концентраций описывается уравнениями:

$$[K]_{ex} = c_{cp}^K - y \cdot W_{in}/W_{ex}; \quad [A]_{in} = c_{cp}^A + x \cdot W_{in}/W_{ex} \quad (15.36, а-б).$$

В. Подстановка этих выражений в основное соотношение (15.34, б) после ряда преобразований даёт связь между величинами y и x :

$$y = \frac{x \cdot c_{\text{ср}}^k}{c_{\text{ср}}^A + x \cdot (W_{\text{in}}/W_{\text{ex}} - 1)} \quad (15.37).$$

Г. Проанализируем это выражение. -

И. Если отсек с макромолекулами не больше по объёму второго отсека, т.е.

$$\text{если } W_{\text{in}} < W_{\text{ex}} \quad (\text{откуда } W_{\text{in}}/W_{\text{ex}} - 1 < 0) \quad (15.38, \text{ а-б}),$$

то, с учётом (15.24, б), обязательно

$$y > x \quad (15.38, \text{ в}).$$

Т.е. тогда поступление Kam^* в отсек "in", действительно, больше, чем выход отсюда An^+ ,

что и означает увеличение осмотического давления в данном отсеке.

$$\text{II. Если же } W_{\text{in}} > W_{\text{ex}} \quad (15.39, \text{ а}).$$

то ситуация не вполне однозначная.

Но и при этом сохраняются возможности для того, чтобы y оказался больше x :

$$\text{если } x \cdot (W_{\text{in}}/W_{\text{ex}} - 1) < c_{\text{ср}}^A, \text{ то } y > x \quad (15.39, \text{ б-в}).$$

Д. Таким образом, в большинстве ситуаций эффект Гиббса-Доннана должен проявляться в увеличении осмотического давления отсека с макромолекулами.

Хотя существует, как мы теперь выяснили, вероятность и противоположного проявления этого эффекта.

в) Расчёт $\Delta\Pi$ (*)

А. Изменение осмотического давления в отсеках за счёт перераспределения ионов (если коэффициент их активности приравнять единице) таково:

$$\Delta\Pi_{\text{in}}^{\text{ионы}} = (y - x) \cdot RT; \quad \Delta\Pi_{\text{ex}}^{\text{ионы}} = - (y - x) \cdot RT \cdot W_{\text{in}}/W_{\text{ex}} \quad (15.40, \text{ а-б}).$$

Б. Отсюда получаем итоговую разность давлений между отсе-
ками:

$$\Pi_{in} - \Pi_{ex} = c_{in}^M \cdot RT + \Delta \overset{\text{ионы}}{\Pi}_{in} - \Delta \overset{\text{ионы}}{\Pi}_{ex} \quad (15.41, а),$$

или, после подстановки (15.40, а-б),

$$\Pi_{in} - \Pi_{ex} = c_{in}^M \cdot RT + (y - x) \cdot \frac{W_{ex} + W_{in}}{W_{ex}} \cdot RT \quad (15.41, б).$$

В. Именно второй член правой части этого уравнения и определяет величину эффекта Гиббса-Доннана.

А он (этот член), в свою очередь, зависит от разности $y-x$.

15.2.4. (*) Расчёт y и x

а) А. Расчёт y и x основан на допущении, что при доннановском равновесии растворы в каждом из отсеков близки к электронейтральности.

Для отсека "in" это допущение выглядит следующим образом:

$$[K]_{in} \approx [A]_{in} + Z \cdot c_{in}^M \quad (15.42),$$

Б. Вообще говоря, полной нейтральности быть не может, т.к. тогда исчезнет сила, удерживающая градиенты концентраций.

Но для создания разности потенциалов на мембране требуется столь небольшое количество ионов, что по сравнению с общим числом ионов в отсеке им можно пренебречь.

б) А. Подставим (15.42) в (15.35, а).

Ряд преобразований, учитывающих соотношения (15.35, б), (15.27, а-б) и (15.24, а), приводит к ещё одному уравнению связи между y и x :

$$y = [K]_{in} - c_{cp}^K = \dots = Z \cdot c_{in}^M \cdot \frac{W_{ex}}{W_{ex} + W_{in}} - x \quad (15.43).$$

Б. Приравнявая же правые части уравнений (15.43) и (15.37), получаем уравнение относительно x :

$$\frac{Z \cdot c_{in}^M \cdot W_{ex}}{W_{ex} + W_{in}} - x = \frac{x \cdot c_{cp}^K}{c_{cp}^A + x \cdot (W_{in}/W_{ex} - 1)} \quad (15.44).$$

В. Последнее сводится к квадратному и легко решается, если известны объёмы отсеков и общее количество каждого из трёх компонентов (M^{Z-} , Kam^+ и An^-).

Г. Затем из (15.43) или (15.37) находится y ,

а по формуле (15.41,б) – искомая разность осмотического давления.

в) Приближённая оценка y и x .

А. В некоторых задачах требуется найти не разницу $y-x$, которая часто очень мала,

а сами значения y и x , характеризующие, насколько *неравномерно распределены ионы между отсеками*.

Б. В таких случаях их можно быстро оценить, исходя из того, что правая часть равенства (15.44) близка к x .

Это следует из справедливых, как правило, соотношений:

$$x \cdot (W_{in}/W_{ex} - 1) < c_{cp}^A \quad (15.39,б);$$

$$c_{cp}^K \approx c_{cp}^A \quad (15.45)$$

В. Тогда из (15.44) получается приближённая формула оценки x :

$$x \approx \frac{1}{2} \cdot Z \cdot c_{in}^M \cdot \frac{W_{ex}}{W_{ex} + W_{in}} \quad (15.46,а)$$

А из (15.43) вытекает, что примерно тому же равно и значение y :

$$y \approx x \quad (15.46,б)$$

Г. Пусть, в частности, $W_{ex} = W_{in}$.

Тогда, согласно формулам (15.46), каждое из четырёх изменений концентраций –

An^- в "in" и в "ex", Kam^+ в "in" и в "ex" –

составит примерно $1/4$ часть от эквивалентной концентрации эквивалента макромолекул в отсеке "in", т.е. от величины $Z \cdot c_{in}$.

15.3. (*) *Варианты эффекта Гиббса-Доннана*

15.3.1. *Макромолекулы находятся по обе стороны полупроницаемой мембраны*

а) А. В предыдущем параграфе мы считали, что макромолекулы содержатся лишь в одном из двух смежных отсеков.

Б. Но чаще встречается ситуация, когда они находятся по обе стороны мембраны, однако имеют разную концентрацию и к тому же разную природу.

В. Анализ такой ситуации аналогичен предыдущему.

б) Описание системы.

А. Итак, пусть в отсеке "in" содержатся макромолекулы $M_{in}^{Z(in)-}$ в количестве n_{in}^M .

а в отсеке "ex" - макромолекулы $M_{ex}^{Z(ex)-}$ в количестве n_{ex}^M .

Б. Очевидно, баланс зарядов в этом случае выражается не уравнением (15.24,а), а следующим равенством:

$$n_o^K = n_o^A + Z_{in} \cdot n_{in}^M + Z_{ex} \cdot n_{ex}^M \quad (15.47).$$

В. И пусть выполняется соотношение:

$$Z_{in} \cdot c_{in}^M > Z_{ex} \cdot c_{ex}^M \quad (15.48),$$

т.е. концентрация макромолекулярных зарядов в отсеке "in" выше, чем в отсеке "ex".

Г. Можно убедиться, что тогда, как и в прежнем случае, при равномерном распределении низкомолекулярных ионов по отсекам в отсеке "ex" количество положительных зарядов окажется больше, чем отрицательных:

$$\text{если } c_{in}^K = c_{ex}^K, \quad c_{in}^A = c_{ex}^A, \quad \text{то } n_{ex}^K - n_{ex}^A - Z_{ex} \cdot n_{ex}^M > 0 \quad (15.49, а-в).$$

В отсеке же "in" картина будет обратной.

Д. По этой причине начнётся перераспределение ионов.

В результате, после установления равновесия, разность осмотического давления между отсеками будет (по аналогии с уравнением

15.41, б)), включать два члена:

$$P_{1n} - P_{ex} = (c_{1n}^M - c_{ex}^M) \cdot RT + (y - x) \cdot \frac{W_{ex} + W_{1n}}{W_{ex}} \cdot RT \quad (15.50),$$

Первый - разность осмотического давления макромолекул,
второй - добавка, связанная с перераспределением ионов.

Здесь по-прежнему y - прирост концентрации Kat^+ в отсеке "in",
а x - убыль из этого отсека An^- .

в) Расчёт y и x .

Принцип расчёта величин y и x остаётся тем же.

А. Так, уравнение (15.37) сохраняет силу.

А второе уравнение связи между y и x (15.43) преобразуется к виду:

$$y = [K]_{1n} - c_{cp}^K = \dots = Z_{1n} \cdot n_{1n}^M / W_{1n} - A - x \quad (15.51, a),$$

где A - средняя концентрация макромолекулярных **зарядов** во всей системе:

$$A = \frac{Z_{1n} \cdot n_{1n}^M + Z_{ex} \cdot n_{ex}^M}{W_{1n} + W_{ex}} \quad (15.51, б),$$

Б. Это даёт несколько модифицированное уравнение относительно x :

$$\boxed{\frac{Z_{1n} \cdot n_{1n}^M}{W_{1n}} - A - x = \frac{x \cdot c_{cp}^K}{c_{cp}^K + x \cdot (W_{1n} / W_{ex} - 1)}} \quad (15.52),$$

Однако оно тоже сводится к квадратному и легко решается.

15.3.2. Мембрана проницаема не для всех ионов

Наконец, возможна ситуация, когда через мембрану свободно могут проходить (кроме растворителя) низкомолекулярные ионы **только одного знака**.

а) Описание системы.

А. Пусть в системе из двух отсеков

I. катионы (Kat^+) распределены равномерно, но не способны проходить через мембрану,

II. имеются анионы трёх видов - $Ан_1^-$, $Ан_2^-$ и $Ан_3^-$; причём, для всех них мембрана проницаема,

III. заряженные макромолекулы M^z- находятся только в отсеке "in".

Б. Баланс зарядов выражается уравнением:

$$n_o^K = \sum_j n_j^A + Z \cdot n_{in}^M \quad (15.53).$$

В. Из него следует, что при равномерном распределении анионов в отсеке "ex" оказывался бы избыток положительных зарядов, а в отсеке "in" - отрицательных.

Г. Поэтому некоторое количество анионов переходит в направлении "in" \rightarrow "ex".

Д. И т.к. нет обратного тока катионов, то указанное перемещение снижает осмотическое давление в отсеке с макромолекулами.

Таким образом, здесь эффект Гиббса-Доннана проявляется противоположным образом, нежели в предыдущих случаях.

б) Расчёт x_o .

А. За исходное состояние примем равномерное распределение анионов.

И обозначим через x_o убыль общей концентрации всех анионов в отсеке "in" в процессе установления термодинамического равновесия:

$$x_o = \sum_j c_{cp,j}^A - \sum_j [A]_{in,j} \quad (15.54).$$

Б. Вновь будем считать, что в равновесном состоянии среда "in" близка к электронеutrальности:

$$[K]_{in} = c_{cp}^K \approx \sum_j [A]_{in,j} + Z \cdot c_{in}^M \quad (15.55).$$

В. Выразим отсюда $\sum_j [A]_{in,j}$ и подставим в (15.54):

$$x_o = \sum_j c_{cp,j}^A - c_{cp}^K + Z \cdot c_{in}^M \quad (15.56).$$

Г. А подстановка выражений вида (15.29) и учёт (15.53) приводит к окончательной формуле расчёта x_0 :

$$x_0 = Z \cdot c_{in}^M \cdot \frac{W_{ex}}{W_{ex} + W_{in}} \quad (15.57).$$

Д. Если, в частности, $W_{ex} \approx W_{in}$,

то отклонение общей концентрации анионов в каждом отсеке от среднего значения равно $1/2$ граммэквивалентной концентрации макромолекул в отсеке "in".

То есть отклонение в этом случае вдвое больше, чем тогда, когда (при прочих равных условиях) через мембрану могли бы перемещаться и катионы.

в) Расчёт $\Delta\Pi$

А. Формула расчёта разницы осмотического давления между отсеками получается, если в (15.41,б) положить $y = 0$:

$$\Pi_{in} - \Pi_{ex} = RT \cdot \left(c_{in}^M - x_0 \cdot \frac{W_{ex} + W_{in}}{W_{ex}} \right) \quad (15.58).$$

Б. Как видно, перераспределение ионов уменьшает здесь разницу давлений.

г) Расчёт x_j

Осталось рассчитать убыль (из отсека "in") каждого вида анионов.

А. Запишем условие термодинамического равновесия для отдельных анионов:

$$\Delta G_{3л}^0(A_j) = \Delta G_{осм}^0(A_j), \text{ или } -F \cdot \Delta \Psi_p = RT \cdot \ln \frac{[A_j]_{in}}{[A_j]_{ex}} \quad (15.59. \text{ а-б}).$$

Б. Т.к. заряды всех анионов равны -1, то левые части уравнений (15.59,б) одинаковы при всех j .

Отсюда следует, что одинаковы и отношения концентраций всех анионов в двух отсеках:

$$\frac{[A_1]_{1n}}{[A_1]_{ex}} = \frac{[A_2]_{1n}}{[A_2]_{ex}} = \frac{[A_3]_{1n}}{[A_3]_{ex}} \quad (15.60, a-b),$$

В. С другой стороны, каждую часть данного уравнения можно преобразовать к виду:

$$\frac{[A_j]_{1n}}{[A_j]_{ex}} = \frac{c_{ср. j}^A - x_j}{c_{ср. j}^A + x_j \cdot W_{1n}/W_{ex}} \quad (15.61),$$

Г. Если переписать с учётом этого уравнение (15.60, а), то после элементарных преобразований (освобождения от знаменателей и приведения подобных членов) можно найти:

$$x_2 = x_1 \cdot c_{ср. 2}^A / c_{ср. 1}^A = x_1 \cdot n_2^A / n_1^A \quad (15.62, a-b),$$

Аналогично из второго уравнения -

$$x_3 = x_1 \cdot c_{ср. 3}^A / c_{ср. 1}^A = x_1 \cdot n_3^A / n_1^A \quad (15.63, a-b),$$

Д. Сумма же x_j нам уже известна. Отсюда

$$x_0 = x_1 + x_2 + x_3 = x_1 \cdot \Sigma n_j^A / n_1^A = x_1 \cdot n_0^A / n_1^A \quad (15.64, a-b),$$

Е. Переписывая несколько иначе и обобщая, заключаем:

$$\boxed{x_j = x_0 \cdot n_j^A / n_0^A} \quad (15.65),$$

Т.е. отклонение концентрации отдельного аниона (от среднего значения) пропорционально доле этого аниона в общей совокупности анионов.

При этом n_j^A и n_0^A представляют количество соответствующих анионов (A_j или сразу всех трёх анионов) в обоих отсеках вместе.

Глава 16. Радиоактивность

Явление радиоактивности обычно известно медикам достаточно хорошо. Поэтому мы рассмотрим его очень кратко.

16.1. Исходные сведения

а) Определение.

Табл. 16. I

А. Радиоактивность (как явление) - это способность ядер атомов вступать в реакции распада с испусканием того или иного излучения - α -частиц, β -частиц, γ -квантов, нейтронов и т. д.

Б. В результате реакции ядро одного элемента превращается в ядро другого элемента,

которое может быть либо тоже радиоактивным (тогда образуются цепи ядерных реакций), либо нерадиоактивным.

В. Некоторые из таких реакций приведены в табл. 16. I.

Реакция			$T_{1/2}$
$^{14}_6\text{C}$	$\longrightarrow \beta_{-1} + ^{14}_7\text{N}$		5730 лет
^3_1H	$\longrightarrow \beta_{-1} + ^3_2\text{He}$		12,26 лет
$^{32}_{15}\text{P}$	$\longrightarrow \beta_{-1} + ^{32}_{16}\text{S}$		14,3 дня
$^{89}_{38}\text{Sr}$	$\longrightarrow \beta_{-1} + ^{89}_{39}\text{Y}$		51 день
$^{226}_{88}\text{Ra}$	$\longrightarrow ^4_2\text{He} + ^{222}_{86}\text{Rn}$		1622 года

б) Закон радиоактивного распада.

А. Суть этого закона в том, что радиоактивный распад ядер происходит **по кинетике реакций первого порядка**:

$$-dN/dt = k \cdot N$$

, откуда

$$N = N_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

(16.1. а-б).

Иными словами, количество ядер, распадающихся в единицу времени, пропорционально числу ядер, имеющих на настоящий момент.

Б. Следовательно, количество ещё нераспавшихся ядер убывает по экспоненте.

В. В качестве показателя скорости распада обычно используют период полураспада.

Он связан с константой скорости распада (k) уже известным нам соотношением:

$$T_{1/2} = 0,693/k \quad (11.6).$$

16.2. Измерение радиоактивности

16.2.1. Абсолютная радиоактивность

А. Радиоактивность (α^*), как физическая величина, - это количество ядерных распадов в единицу времени:

$$\alpha^* \text{ (расп/с)} = dN/dt ; \quad \alpha^* \text{ (Ки)} = \frac{dN/dt}{3,7 \cdot 10^{10}} \quad (16.2, \text{а-б}).$$

Б. Как здесь показано, она выражается либо непосредственно в расп/с, либо в кюри (Ки), где

$$1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ расп/с} \quad (16.2, \text{в}).$$

16.2.2. Удельная радиоактивность

а) Удельная радиоактивность (A^*) - это радиоактивность 1 моля вещества:

$$A^* = \alpha^* / n^* \quad (16.3),$$

б) () А.** Если вещество - быстро распадающееся, то целесообразно сделать две оговорки. .

А именно: подчеркнуть, что речь идёт об 1 моле,

I. во-первых, только субстрата радиоактивной реакции

II. и, во-вторых, именно радиоактивного субстрата.

Б. Первая из этих оговорок учитывает то обстоятельство, что в результате радиоактивного распада исходное вещество исчезает.

Например, ${}^{32}_{15}\text{P}{}_4$ превращается в ${}^{32}_{16}\text{S}{}_4$ с последующими преобразованиями продукта.

Поэтому абсолютная радиоактивность препарата, естественно, снижается,

но удельная радиоактивность ещё оставшегося радиоактивного субстрата остается постоянной.

В. Вторая оговорка исходит из того, что нередко радиоактивное вещество разводят таким же, но не радиоактивным веществом (т.е. включающим нерадиоактивный изотоп соответствующего элемента).

И если относить абсолютную радиоактивность к общему содержанию вещества:

$$A^* = a^* / (n^* + n) \quad (16.4),$$

то с течением времени снижались бы a^* и n^* ,

а из-за постоянства n снижалась бы и удельная радиоактивность.

Определение же (16.3) делает удельную радиоактивность постоянной характеристикой препарата.

В) Однако для радиоактивных веществ с большим периодом полураспада (как у обычно используемых C^{14} и H^3) указанные обстоятельства не имеют практического значения,

отчего удельную радиоактивность можно определять в расчёте на единицу как чистого, так и разбавленного препарата.

г) (*) А. Пусть каждая молекула вещества включает s одинаковых радиоактивных атомов.

Б. Тогда количество радиоактивного вещества (в молях) связано с общим числом радиоактивных атомов во всём этом количестве следующим образом:

$$n^* = N/s \cdot N_A \quad (16.5),$$

В. Подстановка в (16.3), с учётом (16.1,а) и (16.2), даёт формулы расчёта удельной радиоактивности:

$$A^* = \frac{dN/dt}{n^*} = \frac{k \cdot N}{N/s \cdot N_A} \quad (16.6, а-б),$$

или

$$\boxed{A^* \left(\frac{\text{расп}}{\text{с} \cdot \text{моль}} \right) = s \cdot k \cdot N_A}, \quad \boxed{A^* \left(\frac{\text{Ки}}{\text{моль}} \right) \approx 1,12 \cdot 10^{13} \cdot s / T_{1/2}} \quad (16.7, а-б).$$

При переходе ко второй из этих формул мы

I. выразили k через период полураспада ($k \approx 0,693/T_{1/2}$ (11.6)),

II. подставили N_A (6.2)

III. и использовали связь между расп/с и Ku (6.2, в)

Г. В частности, для $H_3P_{15}^{32}O_4$ - фосфорной кислоты, меченной по фосфору, - имеем:

$$s = 1, \quad T_{1/2} (P_{15}^{32}) = 1,24 \cdot 10^6 \text{ с (табл. 16.I),}$$

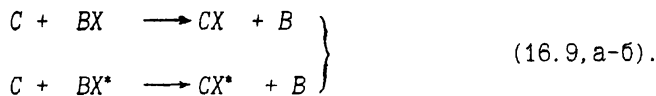
$$\text{откуда} \quad A^* \approx \underline{9 \cdot 10^6 \text{ Ку/моль}} \quad (16.8).$$

Д. Полученные здесь формулы дают максимальное значение удельной радиоактивности.

Если в препарате не все молекулы вещества содержат по s радиоактивных атомов или если он разбавлен немеченым аналогом, то значение A^* , естественно, окажется меньше.

д) А. Радиоактивные препараты часто используются в медицине, биологии и химии в качестве "метки" - например, при постановке биохимических реакций.

Б. Так, пусть в пробирке или в целом организме в процессе, наряду с немеченым веществом BX , участвует и его радиоактивный аналог BX^* :



В. Тогда о ходе (скорости) данного процесса можно судить по скорости накопления радиоактивности в продукте реакции:

$$\nu_0 \sim \frac{d(a^*_{CX^*})}{dt} \quad (16.10).$$

Причём, по сравнению с этой скоростью, скорость снижения радиоактивности вследствие радиоактивного распада обычно несоизмеримо мала и ею просто пренебрегают.

Оглавление

Предисловие

3

Раздел I. М А Т Е М А Т И К А

Глава 1. Элементарная алгебра

1.1. Последовательности и прогрессии	5
1.2. Степени, логарифмы и факториалы	
1.2.1. Степени	6
1.2.2. Логарифмы	8
1.2.3. Факториалы	10
1.3. Алгебраические уравнения	
1.3.1. Системы линейных уравнений	10
1.3.2. Квадратные и кубические уравнения	13
1.4. Тригонометрические функции	
1.4.1. Общие представления	15
1.4.2. Некоторые соотношения	16
1.5. Комплексные числа	
1.5.1. Определения	17
1.5.2. Операции с комплексными числами	19

Глава 2. Элементы дифференциального и интегрального исчисления

2.1. Производные	
2.1.1. Определение	21
2.1.2. Производные суммы, произведения и частного двух функций	22
2.1.3. Производные элементарных функций	23
2.1.4. (*) Производные сложных функций	24
2.1.5. Производные высших порядков и частные производные	25
2.1.6. Градиент скалярной функции нескольких переменных	26

2.2. Интегралы

2.2.1.	Неопределённые интегралы	28
2.2.2.	Методы интегрирования	29
2.2.3.	Определённые интегралы	30
2.2.4.	Численное (приближенное) интегрирование .	32
2.2.5.	Несобственные интегралы (I рода)	33

2.3. Некоторые приложения дифференциального и интегрального исчисления

2.3.1.	Исследование функций	34
2.3.2.	Правило Лопиталья	36
2.3.3.	(*) Разложение функций в ряды .	36

Глава 3. Геометрия

3.1. Параметры некоторых фигур

3.1.1.	Плоские фигуры .	39
3.1.2.	Длина кривой $y(x)$	41
3.1.3.	Спираль	42
3.1.4.	Шар и эллипсоид	42
3.1.5.	Цилиндр и конусы .	44

3.2. (*) Укладка фигур

3.2.1.	Круги .	45
3.2.2.	Шары .	47

Глава 4. Дифференциальные уравнения

4.1. Одиночные дифференциальные уравнения

4.1.1.	Простейшие уравнения	50
4.1.2.	Уравнения с разделяющимися переменными . . .	50
4.1.3.	Уравнения, приводящиеся к уравнениям с разделяющимися переменными	51
4.1.4.	Линейные уравнения первого порядка	53
4.1.5.	Численные методы решения	54

4.2. Системы двух дифференциальных уравнений

4.2.1.	Линейные однородные системы: постановка задачи .	55
--------	--	----

4.2.2.	Стационарное состояние	56
4.2.3.	Характеристическое уравнение	57
4.2.4.	Установление характера функций $x(t)$ и $y(t)$ по λ_1 и λ_2 .	59
4.2.5.	(*) Вычисление коэффициентов: неколебательные случаи .	62
4.2.6.	(*) Вычисление коэффициентов: колебательные случаи	64
4.2.7.	Линейные неоднородные системы .	66
4.2.8.	Нелинейные системы	67
4.2.9.	Пример: система Вольтерра .	69

Глава 5. Элементы комбинаторики, теории вероятности и статистики

5.1. Некоторые формулы комбинаторики

5.1.1.	Объединение элементов в группы .	73
5.1.2.	Перестановки элементов в рядах .	76

5.2. Вероятностные соотношения

5.2.1.	Вероятность одиночного события и последовательности событий	78
5.2.2.	Вероятность совокупности событий (формула Бернулли)	79
5.2.3.	Условная и полная вероятность	80

5.3. Случайные величины

5.3.1.	Распределение случайной величины .	81
5.3.2.	Основные параметры распределения	84
5.3.3.	Некоторые законы распределения дискретных случайных величин	86
5.3.4.	Нормальное распределение	88
5.3.5.	Интеграл вероятности при нормальном распределении	89
5.3.6.	Интеграл вероятности для заданного интервала .	92
5.3.7.	Распределение Максвелла . .	93

5.4. Оценка результатов выборочного исследования

5.4.1.	Характеристики случайной выборки из генеральной совокупности	94
5.4.2.	Доверительный интервал при известном σ^2	96
5.4.3.	Распределения "хи-квадрат" и Стьюдента . . .	98
5.4.4.	Доверительный интервал при неизвестном σ^2	100

5.5. Система двух случайных величин

5.5.1.	Двумерная плотность вероятности .	. 101
5.5.2.	Корреляция случайных величин .	. 103
5.5.3.	Линейная регрессия .	. 104
5.5.4.	Нормальный закон распределения двумерной случайной величины .	. 106

Р а з д е л II. Ф И З И Ч Е С К А Я Х И М И Я

Глава 6. Основные понятия

6.1. Важнейшие величины, константы и единицы их измерения

6.1.1.	Величины и константы .	. 108
6.1.2.	Метрические единицы массы, длины и объёма .	. 110
6.1.3.	Единицы измерения силы и давления 111
6.1.4.	Единицы измерения термодинамических величин .	. 112
6.1.5.	Единицы измерения электрических величин . .	. 114

6.2. Характеристики содержания вещества: количество, плотность, концентрация

6.2.1.	Способы выражения количества химических веществ .	. 115
6.2.2.	Плотность 116
6.2.3.	(*) Концентрация и способы её выражения .	. 118
6.2.4.	Концентрация растворённых в жидкости газов .	. 121

6.3. Характеристики реакций: скорость, константы скорости и равновесия

6.3.1.	Скорость реакций и её единицы . .	. 122
6.3.2.	Константы скорости .	. 124
6.3.3.	Обратимые процессы 125
6.3.4.	Микроскопические константы равновесия .	. 127

Глава 7. Элементы атомно-молекулярной теории

7.1. Газы

7.1.1.	Уравнение состояния .	. 129
--------	-----------------------	-------

7.1.2.	Молекулярная природа давления и объёма	.131
7.1.3.	Распределение молекул газа по скоростям	. 133
7.1.4.	Энергия молекул газа	.135

7.2. Атомы и взаимодействия между ними

7.2.1.	Размеры атомов	.136
7.2.2.	Расстояния между атомами	.138
7.2.3.	Другие характеристики ковалентной связи	. 138
7.2.4.	Ионные связи	.139
7.2.5.	Водородные связи	.142
7.2.6.	Ван-дер-ваальсовы связи	. . . 143
7.2.7.	Гидрофобные взаимодействия	.144

Глава 8. Кислотно-основное равновесие

8.1. Диссоциация воды и слабых электролитов

8.1.1.	pH и диссоциация воды 145
8.1.2.	Диссоциация слабых кислот и слабых оснований147
8.1.3.	(±) Влияние заданного pH на степень диссоциации	. . . 149
8.1.4.	Расчёт pH для простейших систем: раствор слабой кислоты 150
8.1.5.	Расчёт pH для простейших систем (продолжение) 152
8.1.6.	(*) Изоионная точка аминокислот 154

8.2. Двухосновные кислоты (основания)

8.2.1.	Уравнение диссоциации 156
8.2.2.	pH-функции Михаэлиса157
8.2.3.	Зависимость ζ_1 от pH	. . . 158
8.2.4.	Определение K_1 и K_2 159

8.3. Буферные системы

8.3.1.	Общие сведения161
8.3.2.	Уравнение Гендерсона-Хассельбаха162
8.3.3.	Влияние на pH буферного раствора сильных кислот и оснований 163
8.3.4.	Титрование слабой кислоты щёлочью 166
8.3.5.	(±) Буферная сила 167
8.3.6.	(±) Буферная ёмкость170

8.4. Ионная сила растворов и активность ионов

8.4.1.	Определения	172
8.4.2.	Связь между активностью и ионной силой (уравнение Дебая-Хюккеля)	174
8.4.3.	Использование уравнения Дебая-Хюкеля	177
8.4.4.	Константа высаливания	178

Глава 9. Термодинамика. Общая часть

9.1. Исходные понятия

9.1.1.	(*) Предварительные замечания	180
9.1.2.	Типы термодинамических систем	181
9.1.3.	Типы термодинамических состояний и процессов	183
9.1.4.	(*) Пример: изотермическое расширение и сжатие газа	184

9.1. Первое начало термодинамики

9.2.1.	Общая формулировка	187
9.2.2.	Применение первого начала к различным процессам	188
9.2.3.	Энтальпия	191

9.3. Второе начало термодинамики

9.3.1.	(*) Общий смысл второго начала	192
9.3.2.	Связь энтропии с теплотой обратимого процесса	195
9.3.3.	Математические формулировки второго начала термодинамики	198

9.4. Энтропия: способы вычисления

9.4.1.	Нагревание и фазовые переходы	201
9.4.2.	Третье начало термодинамики и абсолютная энтропия	203
9.4.3.	Изотермическое изменение концентрации газов и растворов	204
9.4.4.	Статистическая природа энтропии	206
9.4.5.	Определение энтропии расчётным путём	210

9.5. Термодинамические потенциалы

9.5.1.	Применение второго начала к изолированным системам	211
9.5.2.	Изотермические процессы в закрытых системах	213
9.5.3.	Процессы в закрытых системах при постоянной энтропии	215
9.5.4.	Термодинамические потенциалы для разных процессов	219

9.5.5.	(*) Смысл и использование энергии Гиббса220
9.5.6.	Производные энергии Гиббса. Химический потенциал222

Глава 10. Химическая термодинамика

10.1. Осмотические процессы

10.1.1.	$\Delta S_{\text{осм}}$ и $\Delta G_{\text{осм}}$ при постоянных концентрациях в отсеках 225
10.1.2.	(*) Расчёт $\Delta G_{\text{осм}}$ при непостоянных концентрациях в отсеках226
10.1.3.	Осмотический потенциал229
10.1.4.	Зависимость химического потенциала от концентрации вещества 229

10.2. Термодинамические характеристики химических реакций

10.2.1.	Энтальпия (теплота) веществ и реакций231
10.2.2.	Энергия Гиббса химических реакций: определение и уравнение изотермы 234
10.2.3.	Анализ уравнения изотермы реакции237
10.2.4.	Расчёт $\Delta G^{\circ}_{\text{рц}}$ и $\Delta S^{\circ}_{\text{рц}}$	240
10.2.5.	(±) Способы определения $\Delta G^{\circ}_{\text{сг}}(X)$ 242
10.2.6.	Реакции, идущие с участием водородных ионов244
10.2.7.	Энергия Гиббса сложных процессов	247

10.3. Зависимость термодинамических характеристик реакции от температуры

10.3.1.	Зависимость $\Delta H^{\circ}_{\text{рц}}$ и $\Delta S^{\circ}_{\text{рц}}$ от T249
10.3.2.	Зависимость $\Delta G^{\circ}_{\text{рц}}$ от температуры 251
10.3.3.	Обратимые реакции: зависимость K_p от температуры 252

10.4. (*) Модель обратимого осуществления реакции

10.4.1.	Формулировка проблемы256
10.4.2.	Общая схема обратимого проведения реакции в газовой фазе	257
10.4.3.	Конкретная модель258
10.4.4.	Баланс теплот260

Р а з д е л III. Ф И З И Ч Е С К А Я Х И М И Я (продолжение)

Глава 11. Кинетика процессов

11.1. Простейшие кинетические уравнения

11.1.1.	Реакции нулевого и первого порядков .	263
11.1.2.	(*) Обратимые процессы первого порядка	265
11.1.3.	Необратимые реакции второго порядка	267
11.1.4.	Необратимые реакции третьего порядка	270

11.2. (*) Среднее время жизни частиц

11.2.1.	Стационарные системы	271
11.2.2.	Варианты зависимости $T_{\text{ср}}$ от c_x	273
11.2.3.	Нестационарные системы .	275

11.3. Кинетика более сложных процессов

11.3.1.	Две параллельные реакции первого порядка .	277
11.3.2.	(*) Две последовательные реакции первого порядка	279
11.3.3.	Фотохимические реакции	282

11.4. Природа константы скорости

11.4.1.	Энергетический барьер и энергия активации .	285
11.4.2.	Энергетическая диаграмма реакции .	287
11.4.3.	Доля активных молекул (закон Больцмана)	289
11.4.4.	Теория активных столкновений	291
11.4.5.	Анализ уравнения Аррениуса . .	293
11.4.6.	Теория активированного комплекса .	295
11.4.7.	Ряд замечаний об энергии Гиббса активации .	298
11.4.8.	Практическое использование формулы Эйринга	301

Глава 12. Диффузия

12.1. Природа и законы диффузии

12.1.1.	О чём эта глава	304
12.1.2.	Природа диффузии	304
12.1.3.	Поток и скорость диффузии	306
12.1.4.	Законы диффузии .	307

12.1.5.	Закон Фика в трёхмерной форме	310
---------	-------------------------------	-----

12.2. Диффузия из точки (тонкого слоя)

12.2.1.	Случайные блуждания частиц	311
12.2.2.	Распределение частиц	313
12.2.3.	(*) Одномерный случай: диффузия из тонкого слоя	314
12.2.4.	(*) Одномерный случай: анализ результатов	317
12.2.5.	Трёхмерное пространство: диффузия из малой сферы	320
12.2.6.	(*) Трёхмерное пространство: зависимость $c(x, t)$	322

12.3. Диффузия через границу раздела (одномерный случай)

12.3.1.	(*) Распределение концентрации: вывод формулы	324
12.3.2.	Анализ зависимости $c(x, t)$	326

Глава 13. Движение незаряженных частиц в жидкости и самой жидкости под действием внешней силы

13.1. Вязкость

13.1.1.	Показатели вязкости	328
13.1.2.	Некоторые эмпирические соотношения	331

13.2. Движение жидкости через капилляр

13.2.1.	Исходная система	332
13.2.2.	Линейная скорость движения жидкости	334
13.2.3.	Объёмная скорость движения (закон Пуазейля)	335

13.3. Движение частиц в жидкости

13.3.1.	Частицы произвольной формы	336
13.3.2.	Вывод формулы (13.30)	337
13.3.3.	Частицы сферической формы	339

13.4. (*) Ток жидкости через фильтры

13.4.1.	Модель I: система цилиндрических каналов	341
13.4.2.	Модель II: система сферических препятствий	343

13.5. Седиментация частиц

13.5.1.	Самостоятельное осаждение частиц в вязкой жидкости	345
13.5.2.	Центрифугирование частиц произвольной формы	346

13.5.3.	Константа седиментации	348
---------	----------------------------------	-----

Глава 14. Электрохимические явления

14.1. Характеристики электрического поля

14.1.1.	Электрический потенциал	350
14.1.2.	Разность потенциалов	352
14.1.3.	Напряжённость электрического поля	353

14.2. Биологические мембраны как электрические конденсаторы

14.2.1.	Введение	354
14.2.2.	Ёмкость конденсатора	355
14.2.3.	Энергия конденсатора	357

14.3. Движение заряженных частиц в электрическом поле

14.3.1.	Общие формулы скорости и подвижности частиц	359
14.3.2.	Природа подвижности	360
14.3.3.	Электропроводность растворов	362
14.3.4.	Влияние природы, типа и концентрации электролита на его электропроводность	365
14.3.5.	Кондуктометрия	368
14.3.6.	Движение в электрическом поле макромолекул	371
14.3.7.	Движение макромолекул: некоторые соотношения	374

14.4. Окислительно-восстановительные системы и редокс-потенциалы

14.4.1.	Два типа электродных процессов	378
14.4.2.	Дополнительные замечания о гальванических элементах	380
14.4.3.	Классификация электродов	382
14.4.4.	Формулы расчёта $\Delta\varphi_{рц}$ (электрического потенциала реакции)	387
14.4.5.	Электродные потенциалы	390
14.4.6.	Редокс-потенциалы	391
14.4.7.	Расчёт характеристик электродов и гальванических элементов	394
14.4.8.	Другие расчёты, связанные с редокс-потенциалами	396
14.4.9.	Потенциометрия	398
14.4.10.	Потенциометрическое титрование	401

Глава 15. Осмотические явления, обусловленные полупроницаемыми мембранами

15.1. Осмотическое давление

15.1.1.	Основные сведения	404
15.1.2.	Закон Рауля	407
15.1.3.	Осмотический потенциал растворителя	408
15.1.4.	Точная формула расчёта осмотического давления	410
15.1.5.	Переход к формуле Вант-Гоффа	411

15.2. Эффект Гиббса-Доннана

15.2.1.	Качественное описание	412
15.2.2.	Объяснение эффекта	413
15.2.3.	(<u>а</u>) Исходные формулы для расчёта $\Delta\pi$	415
15.2.4.	(*) Расчёт u и x	417

15.3. (*) Варианты эффекта Гиббса-Доннана

15.3.1.	Макромолекулы находятся по обе стороны полупрони- цаемой мембраны	419
15.3.2.	Мембрана проницаема не для всех ионов	420

Глава 16. Радиоактивность

16.1. Исходные сведения 424

16.2. Измерение радиоактивности

16.2.1.	Абсолютная радиоактивность	425
16.2.2.	(<u>а</u>) Удельная радиоактивность	425

Учебное издание

Мушкамбаров Николай Николаевич

**ЭЛЕМЕНТЫ МАТЕМАТИКИ
И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ДЛЯ БИОЛОГОВ**

Учебное пособие

Подписано в печать 17.04.2015.

Электронное издание для распространения через Интернет.

ООО «ФЛИНТА», 117342, г. Москва,

ул. Бутлерова, д. 17-Б, комн. 324.

Тел./факс: (495) 334-82-65; тел. (495) 336-03-11.

E-mail: flinta@mail.ru; WebSite: www.flinta.ru